

ИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИТРИДА УГЛЕРОДА

Нитрид углерода интенсивно исследуется учеными разных стран, т.к. установлено, что β - C_3N_4 , аналогичный β - Si_3N_4 , должен обладать твердостью, сравнимой с твердостью алмаза. Дальнейшие расчеты показали, что другие кристаллические фазы C_3N_4 должны иметь стабильность, сравнимую или большую, чем стабильность β - C_3N_4 , и что многие из этих структур должны быть твердыми по природе. C_3N_4 -структуры включают α -, β -, кубический, псевдокубический и графитообразный нитрид углерода. Подобно различным алмазным покрытиям покрытия из нитрида углерода также обладают хорошей износостойкостью и устойчивостью к царапанию [1]. Кроме того, нитриды углерода являются коррозионностойкими но, самое главное, они обладают значительно лучшей термостойкостью, чем соответствующие DLC-покрытия (алмазоподобные покрытия).

Покрытия из нитрида углерода могут использоваться для таких областей применения, как износостойкие и противокоррозионные покрытия, в качестве диэлектрических слоев в микроэлектронных устройствах, как оптические покрытия, а также в составе различных композиционных материалов для улучшения свойств, например, металлических, стеклянных и полимерных изделий [2].

Были предприняты попытки получения тонких пленок из нитрида углерода путем реактивных дугового испарения и магнетронного распыления, лазерной абляции в среде азота, ионно-ассистированного магнетронного распыления графитовой мишени, химического осаждения в индуктивно-связанной плазме, прямого осаждения из потоков ионов углерода и азота с энергией 10 кэВ, сольвотермального синтеза, а также электроосаждения из органической жидкости. Большинство сообщений сводятся к тому, что имеет место рост аморфных CN_x -тонких твердых пленок. В большинстве случаев полученные в ходе таких исследований вещества были аморфными с содержанием азота менее 50 %, то есть не обладали C_3N_4 -структурами.

Преимуществами вакуумных методов нанесения являются возможность низкотемпературного нанесения и высокая производительность, обусловленная высоким уровнем развития вакуумной напылительной техники.

Формирование покрытий из CN_x осуществлялось на подложках из кремния, кварца и стекла К8 с использованием метода реактивного ионно-лучевого распыления мишени из уплотненного графита АРВ ТУ-48-20-86-76 в среде азота и аргона. Напряжение на аноде составляло 3,0 кВ, ток мишени – 50 мА, остаточное давление в камере $-3,0 \cdot 10^{-3}$ Па, давление в камере $-6,65 \cdot 10^{-2}$ Па, парциальное давление азота – $4,0 \cdot 10^{-2}$ и $5,3 \cdot 10^{-2}$ Па, температура подложки – 313...573 К. Нагрев подложек осуществлялся резистивным нагревателем из нихрома. Температура контролировалась хромель-копелевой термопарой. Толщину полученных покрытий определяли с использованием микроскопа интерферометра МИИ-4. Для измерения электрофизических параметров использовались МДМ структуры. Сопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь структур измерялись на частоте 1 МГц с помощью прибора Е7-20. Удельное поверхностное сопротивление измерялось с применением прибора ИУС-3. Исследование оптических характеристик покрытий осуществлялось в диапазоне 200–900 нм с помощью спектрофотометра PROSCAN MC-121.

На рисунке 1 приведены зависимости пропускания и поглощения покрытий на $\lambda=555$ нм от температуры подложки $T_{\text{п}}$. Напряжение на мишени при этом отсутствовало, парциальное давление азота составляло $4,0 \cdot 10^{-2}$ Па. Установлено, что пропускание покрытий снизилось почти в 3 раза, при повышении $T_{\text{п}}$ с 313 до 573 К. Также происходил рост поглощения.

На рисунке 2 представлены спектральные зависимости пропускания пленок нитрида углерода, синтезированных при разных температурах подложки. Напряжение на мишени составляло 120 В, парциальное давление азота – $4,0 \cdot 10^{-2}$ Па. Анализ зависимостей показывает значительное ухудшение оптических характеристик покрытий при увеличении температуры подложки.

В таблице 1 приведены результаты измерений сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь покрытий из нитрида углерода, полученных при различных температурах подложки и парциальных давлениях азота. Покрытия были синтезированы при $U_{\text{м}}=0$.

Установлено, что нагрев подложки способствует увеличению удельного объемного сопротивления ρ_v . Увеличение парциального давления азота способствовало резкому росту ρ_v и значительному

снижению тангенса угла диэлектрических потерь покрытий. Лучшие результаты были получены при $T_{\text{п}} = 423 \text{ К}$.

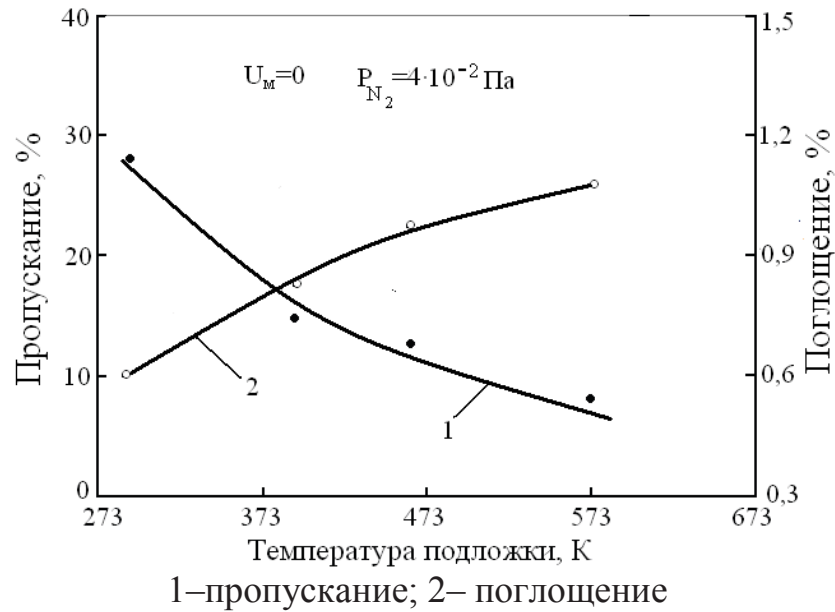


Рисунок 1 – Зависимости пропускания и поглощения покрытий от температуры подложки

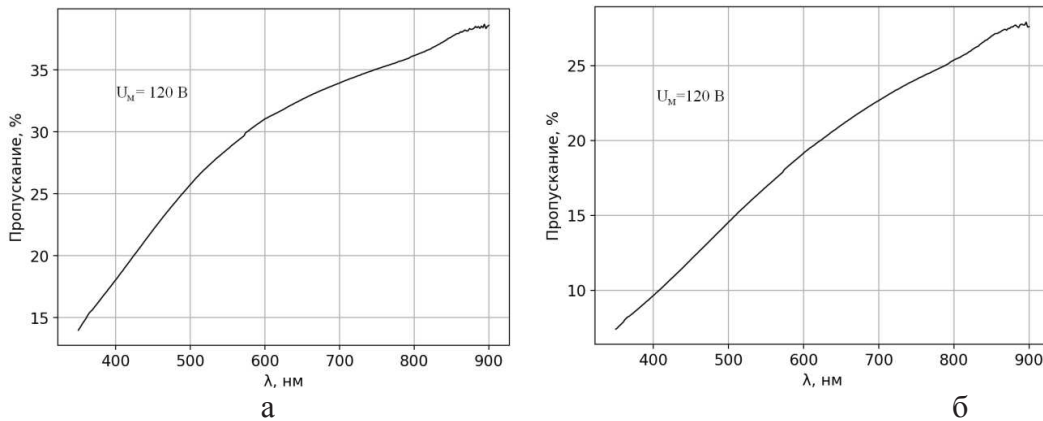


Рисунок 2 – Спектры пропускания пленок CN_x , полученных при $T_{\text{п}} = 313 \text{ К}$ (а) и $T_{\text{п}} = 573 \text{ К}$ (б)

Установлено, что нагрев подложки способствует увеличению удельного объемного сопротивления ρ_v . Увеличение парциального давления азота способствовало резкому росту ρ_v и значительному снижению тангенса угла диэлектрических потерь покрытий. Лучшие результаты были получены при $T_{\text{п}} = 423 \text{ К}$.

Было также проведено измерение удельного поверхностного сопротивления ρ_{\square} покрытий, полученных при различных условиях. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Таблица 1– Режимы нанесения покрытий и результаты измерений электрофизических характеристик покрытий из нитрида углерода

P_{N_2} , Па	$T_{п}$, К	d , нм	ρ_v , Ом·м	$tg\delta$
$4,0 \cdot 10^{-2}$	388	140	$1,85 \cdot 10^2$	>1
$4,0 \cdot 10^{-2}$	463	140	$9,6 \cdot 10^1$	>1
$4,0 \cdot 10^{-2}$	483	130	$2,0 \cdot 10^2$	>1
$4,0 \cdot 10^{-2}$	573	130	$5,5 \cdot 10^3$	>1
$5,3 \cdot 10^{-2}$	423	120	$6,25 \cdot 10^6$	0,036
$5,3 \cdot 10^{-2}$	573	125	$1,12 \cdot 10^6$	0,56

Таблица 2 – Режимы нанесения покрытий и результаты измерений удельного поверхностного сопротивления покрытий

P_{N_2} , Па	$T_{п}$, К	U_m , В	ρ_{\square} , кОм/ \square
$4,0 \cdot 10^{-2}$	388	75	>100
$4,0 \cdot 10^{-2}$	483	-	18,2
$4,0 \cdot 10^{-2}$	313	120	>100
$4,0 \cdot 10^{-2}$	313	40	26,0
$4,0 \cdot 10^{-2}$	523	120	6,7
$4,0 \cdot 10^{-2}$	573	-	2,03
$5,3 \cdot 10^{-2}$	473	-	25,6
$5,3 \cdot 10^{-2}$	573	-	4,3

Установлено, что при температуре подложки 313...388 К и при наличии положительного потенциала на мишени формируются покрытия с очень высоким уровнем ρ_{\square} . Нагрев свыше 500 К приводит к уменьшению сопротивления. Оптимальные температуры подложки для получения качественных пленок CN_x находятся в диапазоне 350–423 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen, M.L. Structural, electronic and optical properties of carbon nitride/ Material Science Engineering A.–1995.–V.209.–P. 1–4.
2. Khurshudov, A.G. Tribological properties of carbon nitride overcoat for thin-film magnetic rigid disks/ A.G. Khurshudov, K. Kato// Surface and Coatings Technology.–1996.–V.9. P. 537–542.