

УДК 621.923

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК РАСПЫЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛА ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

*С.И.Шкурат, кандидат химических наук, доцент
Национальный кораблестроительный университет
им.адм. Макарова*

П.Н.Полянский, ассистент

А.С.Садовый, студент

Д.Л.Акименко, студент

Николаевский государственный аграрный университет

Розглянуто методи та принципові схеми установки і характеристики методів отримання тонких плівок розпилюванням матеріалів на поверхню ріжучого інструменту, та порівняльні характеристики різних методів отримання тонких плівок

Процесс нанесения покрытия на поверхность режущего инструмента определяется как свойствами материала покрытия и инструмента, так и

спецификой протекания процессов формирования покрытия. Исходя из выше сказанного, все методы нанесения покрытий можно разделить на две группы.

В первую группу входят методы химического осаждения покрытий из парогазовой фазы (ХОП). Вторая группа – это методы физического осаждения покрытий (ФОП). К этим методам относятся: метод получения тонких пленок распылением материалов ионной бомбардировкой (РИБ); метод генерации потока осаждаемого вещества термическим испарением (МТИ).

Получение тонких пленок распылением материалов ионной бомбардировкой.

Ионное распыление (ИР) – метод вакуумного напыления, в котором осаждаемый атомарный поток получают в результате бомбардировки ускоренными ионами поверхности исходного напыляемого материала и последующей инжекции распыленных атомов в паровую фазу.

Характер взаимодействия бомбардирующих ионов с поверхностью твердого тела определяется их энергией. При энергиях меньших 5 эВ взаимодействие ограничивается физически и химически адсорбированными слоями, вызывая их десорбцию и обуславливая протекание различных химических реакций. При кинетических энергиях, превышающих энергию связи атомов в кристаллической решетке, бомбардировка вызывает разрушение приповерхностного слоя и выброс атомов в паровую фазу (распыление). Минимальная энергия ионов, приводящая к выбиванию атомов с поверхности, называется пороговой энергией распыления. Значение ее находится в интервале энергий от 15 до 30 эВ.

Характеристикой процесса ИР служит коэффициент распыления, определяемый количеством атомов, выбитых с бомбардируемой поверхности падающим ионом. При возрастании энергии бомбардирующих ионов свыше 100 эВ коэффициент распыления резко увеличивается и в области 5-10 кэВ выходит на насыщение. Дальнейшее повышение кинетической энергии свыше 100 кэВ приводит к снижению распыления, вызванному радиационными эффектами и внедрениями ионов в кристаллическую решетку. Диапазон энергий бомбардирующих ионов, представляющих интерес при получении покрытий, находится в пределах от 300 до 5000 эВ. Распыление вызывается, в основном, передачей импульса энергии от бомбардирующей частицы атомам кристаллической решетки в результате серии последовательных столкновений. Передача импульса от падающих ионов происходит в первых атомных слоях решетки. Например, при бомбардировке поверхности поликристаллической меди ионами аргона с энергией 1000 эВ глубина проникновения равнялась трем атомным слоям.

Энергия распыления атомов значительно превышает кинетическую энергию испаренных атомов и составляет 0,1-100 эВ. Распыление сопро-

возбуждается эмиссией вторичных электронов, которые ускоряются в электрическом поле, вызывая дополнительную ионизацию.

Коэффициент распыления определяется энергией и направлением падения ионов, природой взаимодействующих материалов, кристаллографической структурой и атомным строением бомбардируемой поверхности.

Наибольшее распространение в качестве источника бомбардирующих ионов получил инертный газ аргон, имеющий массу, достаточную для распыления, и характеризующийся относительно малой стоимостью.

Влияние температурных условий незначительно. Распыление металлов в твердом и расплавленном состояниях практически не различается. Исключение составляет область температур, при которых переход атомов в паровую фазу путем испарения становится существенным и превышает распыление. С увеличением угла падения ионов (относительно нормали к поверхности) эффективность распыления возрастает.

В установках ВН поток распыленных атомов создается либо в результате бомбардировки ионами плазмы разряда поверхности исходного напыляемого материала, находящегося под отрицательным потенциалом или являющегося катодом тлеющего разряда (ионно-плазменное распыление, разновидностями которого являются катодное, магнетронное распыления), либо за счет бомбардировки ускоренными ионами, эмитированных автономным источником (ионно-лучевое распыление). В зависимости от схемы распылительного устройства напыление при давлении остаточных газов от 10 до 10^{-2} Па [5].

Принципиальная схема установки и характеристики метода ионно-лучевого распыления

В данном методе для распыления используется пучок частиц высокой энергии. Для создания таких потоков частиц с контролируемой энергией разработаны системы ионных пушек (рис. 1) [5].

Низковольтный разряд (40-80 В) возбуждается в среде аргона. Наличие термоэлектронного катода обеспечивает стабильность разряда в широком интервале давлений от 100 до 10^{-1} Па. Магнитное поле, создаваемое в области цилиндрического анода, изменяет траекторию электронов, увеличивая вероятность столкновения с молекулами газа. Система фокусировки и ускорения позволяет получать практически моноэнергетические пучки ионов с энергией от 100 до 3000 эВ и плотностью тока от $0,1$ до 20 мА/см². Есть сведения о получении пучков аргона с плотностью тока до 26 мА/см² при ускоряющем напряжении 1000 В. Получение пучков низкоэнергетических ионов с высокой плотностью тока ограничено. Для нейтрализации потока ионов, с целью распыления диэлектрических материалов, в пушку устанавливают источник низкоэнергетических электронов [5].

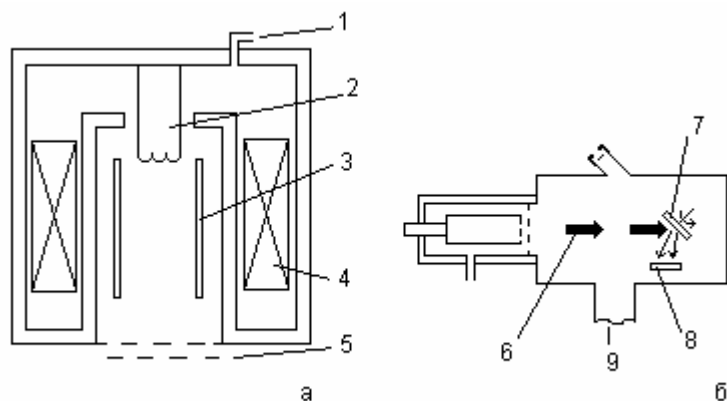


Рис. 1. Ионно-лучевое распыление: 1 – напуск рабочего газа; 2 – термоэлектронный катод; 3 – анод; 4 – магнитная система; 5 – ускоряющий электрод; 6 – пучок ионов; 7 – распыляемый материал; 8 – подложкодержатель; 9 – присоединение к вакуумной системе; а – ионная пушка; б – схема напыления

Влияние режимов нанесения на характеристики покрытий

Покрытие TiCN было нанесено посредством ионно-лучевого распыления. Период решетки данного покрытия зависит от соотношения между количеством азота и углеводородной смеси в реакционном газе. Из рис. 2 видно, что период решетки максимален и равен 4.325 Å, когда реактивный газ содержит только углеводородную смесь, и минимальный период – 4.261 Å, когда реактивный газ содержит только азот [7].

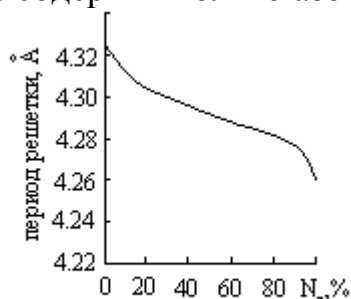


Рис. 2. Изменение периода решетки фазы TiCN в зависимости от объемной концентрации азота в реактивной газовой смеси в процессе конденсации

Ионно-плазменное распыление: принципиальная схема установки и характеристики метода катодного распыления

Принципиальная схема установки приведена на рис. 4 [4].

Метод осуществляется следующим образом. Вакуумный объем, содержащий анод и катод, откачивают до давления 10^{-4} Па, после чего производят напуск инертного газа (обычно это Ar при давлении 1-10 Па). Для зажигания тлеющего разряда между катодом и анодом подается высокое напряжение 1-10 кВ. Положительные ионы инертного газа, источником которого является плазма тлеющего разряда, ускоряются в электрическом

поле и бомбардируют катод, вызывая его распыление. Распыленные атомы попадают на подложку и оседают в виде тонкой пленки [5].

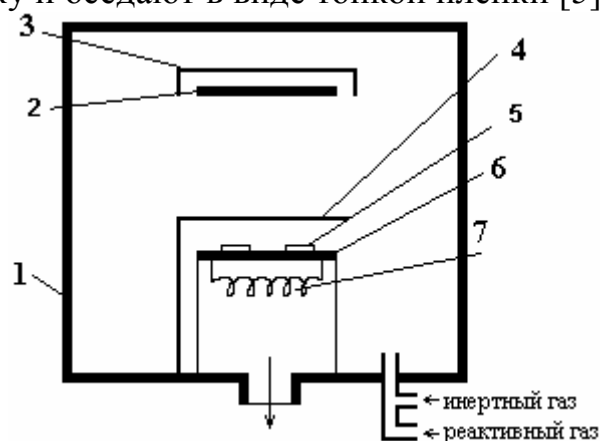


Рис. 3. Схема установки для нанесения покрытий катодным распылением: 1 – камера; 2 – катод; 3 – заземленный экран; 4 – заслонка; 5 – подложка; 6 – заземленный анод; 7 – резистивный нагреватель подложки

Преимущества метода катодного распыления в следующем:

- безынерционность процесса;
- низкие температуры процесса;
- возможность получения пленок тугоплавких металлов и сплавов (в том числе и многокомпонентных);
- сохранение стехиометрического исходного материала при напылении;
- возможность получения равномерных по толщине пленок;

Метод имеет недостатки:

- низкая скорость осаждения (0.3-1 нм/с);
- загрязнение пленок рабочим газом вследствие проведения процесса при высоких давлениях;
- низкая степень ионизации осаждаемого вещества.

Данный метод может быть осуществлен и по другой схеме – диодная схема распыления.

Ионно-плазменное распыление: принципиальная схема установки и характеристики метода диодного распыления

Диодная установка для напыления состоит из двух плоских электродов, расположенных параллельно и отстоящих друг от друга на расстоянии 5-15 см. Катод изготавливают из напыляемого материала. Он электрически изолирован и соединен с отрицательным полюсом высоковольтного выпрямителя. Анод, он же и подложкодержатель, обычно находится под потенциалом земли. Камера предварительно вакуумируется до 10^{-3} Па и на катод подается потенциал 3-5 кВ. При определенном напряжении, которое зависит от геометрии электродов, расстояния между ними и давления газа, происходит пробой и возбуждается в аргоне тлеющий разряд постоянного

тока. Положительные ионы, ускоренные в прикатодной области, бомбардируют и распыляют поверхность катода – напыляемого материала. Поток распыленных атомов осаждается на подложке в виде тонких пленок. Незначительные скорости осаждения (0,01 мкм/мин), обусловленные низкой плотностью ионного тока на катоде, и невысокий вакуум ограничивают применение метода. Кроме того, эмитированные катодом и ускоренные в электрическом поле (2-5 кэВ) электроны интенсивно бомбардируют анод и размещенные на нем подложки, вызывая их перегрев и радиационные дефекты в структуре [5].

Ионно-плазменное распыление: принципиальная схема установки и характеристики метода магнетронного распыления.

Схема магнетронной распылительной системы приведена на рис. 4.

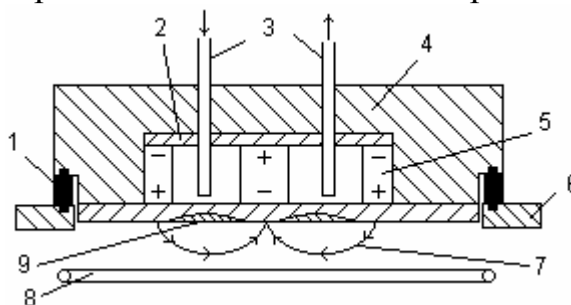


Рис. 4. Схема магнетронной системы ионного распыления с плоским катодом: 1 – изолятор; 2 – магнитопровод; 3 – система водоохлаждения; 4 – корпус катодного узла; 5 – постоянный магнит; 6 – стенка вакуумной камеры; 7 – силовые линии магнитного поля; 8 – кольцевой водоохлаждаемый анод; 9 – зона эрозии распыляемого катода

Основными элементами являются плоский катод, изготовленный из напыляемого материала, анод, устанавливаемый по периметру катода, магнитная система, обычно на основе постоянных магнитов, и система водоохлаждения. Силовые линии магнитного поля, замыкаясь между полюсами, пересекаются с линиями электрического поля. Принцип действия установки основан на торможении электронов в скрещенных электрических и магнитных полях.

Известно, что на заряд, движущийся в электромагнитном поле, действует сила Лоренца, направление которой, по правилу сложения сил, зависит от направления ее составляющих. При этом, часть силы Лоренца, обусловленная действием магнитного поля, не совершает работы, а лишь искривляет траекторию движения частицы, заставляя ее двигаться по окружности в плоскости, перпендикулярной V и B .

Таким образом, в магнетронных устройствах при одновременном действии электрических и магнитных полей изменяется траектория движения электрона. Электроны, эмитированные катодом и образующиеся в результате ионизации, под действием замкнутого магнитного поля локализуются непосредственно над поверхностью распыляемого материала. Они как бы попадают в ловушку, образуемую, с одной стороны, действием ма-

гнитного поля, заставляющего двигаться электроны по циклоидальной траектории вблизи поверхности, с другой – отталкиванием их электрическим полем катода в направлении к аноду. Вероятность и количество столкновения электронов с молекулами аргона и их ионизация резко возрастают. Из-за неоднородности действия электрических и магнитных полей в прикатодной зоне интенсивность ионизации в различных участках различна. Максимальное значение наблюдается в области, где линии индукции магнитного поля перпендикулярны вектору напряженности электрического поля, минимальное – где их направление совпадает.

Локализация плазмы в прикатодном пространстве позволила получить значительно большую плотность ионного тока при меньших рабочих давлениях, и, соответственно, обеспечить высокие скорости распыления.

Магнетронные устройства относятся к низковольтным системам ионного распыления. Напряжение источника питания постоянного тока не превышает 1000-1500 В. При подаче отрицательного потенциала на катод между электродами возбуждается аномальный тлеющий разряд в среде аргона. Наличие магнитной ловушки обеспечивает при одних и тех же давлениях газа возникновение разряда при более низких напряжениях по сравнению с диодными системами. Напряжение разряда составляет 300-700 В.

Магнетрон может работать в диапазонах давления рабочего газа от 10^{-2} до 1 Па и выше. Давление газа и индукция магнитного поля оказывают значительные влияния на характеристики разряда. Понижение давления обуславливает повышение рабочих напряжений. В то же время для каждой магнетронной системы существует некоторый интервал значений, обычно 10^{-1} – 1 Па, в котором колебание давления не оказывает существенного влияния на изменение параметров разряда. Воздействие магнитного поля аналогично действию газовой среды. Поэтому низкие рабочие давления в магнетронах обеспечивают увеличение индукции магнитного поля, величина которой у поверхности катода составляет 0,03-0,1 Тл. Повышение удельной мощности способствует стабилизации разряда в области низких давлений [5].

Преимущества метода [4]:

- высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях (600-800 В) и при небольших давлениях рабочего газа ($5 \cdot 10^{-1}$ -10 Па);
- отсутствие перегрева подложки;
- малая степень загрязнения пленок;
- возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек.

Влияние магнетронной системы на свойства покрытий.

В зависимости от параметров процесса при магнетронном распылении покрытие TiN_x (x меняется от 1 до 0.6) может иметь микротвердость от 14000 до 40000 МПа (при температуре подложки 300-330 °С).

Зависимость микротвердости TiN от парциального давления азота имеет явно выраженный максимум (рис. 5).

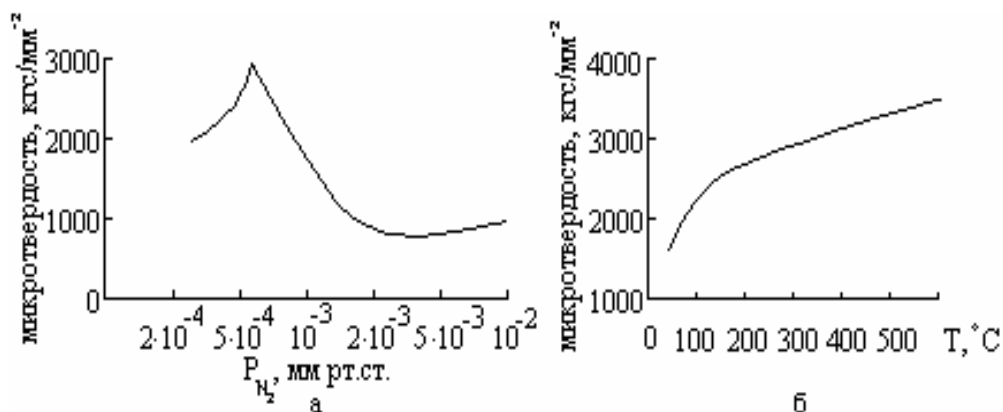


Рис. 5. Зависимость микротвердости покрытия TiN при магнетронном распылении от парциального давления азота (а) и температуры подложки (б)

На рис. 6 показана зависимость микротвердости покрытий TiN_x от расхода азота при магнетронном распылении, при величине полезной мощности равной 2 кВт [3].

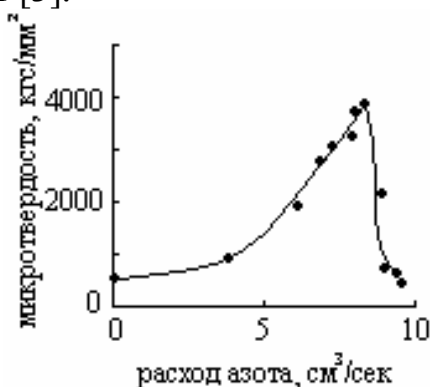


Рис. 6. Зависимость микротвердости пленки TiN_x от расхода азота

Сравнительные характеристики различных методов получения тонких пленок.

Характеристики покрытий зависят от метод их нанесения на рабочую поверхность (табл. 1, 2) [1].

Таблица 1

Твердость некоторых карбидовых покрытий, полученных различными способами

Соединение	Метод	Микротвердость, МПа
TiC	МТИ	25000-30000
		30000-55000
	РИБ	24000
Cr ₇ C ₃	ХОП	33500-36000 45000
	МТИ	22000
	ХОП	19000-22000

**Твердость некоторых нитридных покрытий, полученных
осаждением из паровой и газовой фазы**

Соединение	Метод	Микротвердость, МПа
TiN	МТИ	19000-28000
	РИБ	14000-40000 19000
	ХОП	19000-24000
CrN	РИБ	35000

ЛИТЕРАТУРА

1. Волин Э.М. Ионно-плазменные методы получения износостойких покрытий (Обзор зарубежной литературы за 1979-1983 гг.) // *Технология легких сплавов.* – 1984. - № 10.
2. Мацевитый В.М., Борушко М.С., Береснев В.М., Романова Л.М., Удовенко Е.С. Структура и механические свойства вакуумно-плазменных покрытий TiCN // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.*– 1984. - № 3.
3. Заявка 20935 Англия. Механические свойства пленок нитрида титана. Плазменное осаждение пленок нитрида титана / Мюзил Дж., Вискожид Дж., Баснер Р., Уэллер Ф. Оpubл. 1985.
4. Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. – М.: Машиностроение, 1991.
5. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. – М.: Металлургия, 1992.
6. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями.–М.: Машиностроение, 1993.
7. Гнесин Г.Г., Фоменко С.Н. Износостойкие покрытия на инструментальных материалах (обзор) // *Порошковая металлургия.* – 1996. – № 9-10.– С.17–26.
8. Житомерский В.И., Гримбегр И., Жозэф М.К. и др. Вакуумно-дуговое осаждение металл/керамических покрытий на полимерную подложку.// *Поверхность и технология нанесения покрытий.* –1998. –№ 108-109. – С. 160-165.
9. Гримбегр И., Житомерский В.И. и др. Многокомпонентные покрытия (Ti,Zr)N и (Ti,Nb)N, нанесенные вакуумно-дуговым методом.// *Поверхность и технология нанесения покрытий.* –1998. –№ 108-109. – С. 154-159.
10. Бохман Р.Л., Житомерский В.И., Гримбегр И. и др. Структура и твердость многослойных нитридных покрытий Ti, Zr и Nb осажденных вакуумно-дуговым методом.// *Поверхность и технология нанесения покрытий.* –2000. –№ 125. – С. 257-262.