

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Пермский государственный технический университет»

В.Н. Анциферов, А.И. Горчаков, Е.А. Кривоносова,  
Е.В. Матыгуллина, А.М. Ханов

## **ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОКРЫТИЙ. ВАКУУМНОЕ КОНДЕНСАЦИОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ**

Допущено Учебно-методическим объединением  
по профессионально-педагогическому образованию  
в качестве учебного пособия для студентов высших  
учебных заведений, обучающихся по специальности  
030500.07 – Профессиональное обучение  
(материаловедение и обработка материалов)  
и 030500.08 – Профессиональное обучение  
(машиностроение и технологическое оборудование)

Издательство  
Пермского государственного технического университета  
2006

УДК 669.056.9  
А74

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор  
ГОУ ВПО «Российский государственный  
профессионально-педагогический университет» *Б.Н. Гузанов*;  
доктор технических наук, профессор  
ГОУ ВПО «Пермский государственный  
технический университет» *Л.Д. Сиротенко*

**Анциферов, В.Н.**

А74 Теория и технология покрытий. Вакуумное конденсационное напыление покрытий: учеб. пособие / В.Н. Анциферов [и др.]. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2006. – 73 с.  
ISBN 5-88151-564-1

В учебном пособии рассмотрены общие закономерности формирования вакуумных конденсационных покрытий. Даны принципиальные схемы способов ВКН, описаны некоторые виды оборудования, свойства и назначение покрытий.

Пособие предназначено для студентов, специализирующихся в области покрытий и композиционных материалов. Может быть полезно также для инженерно-технических работников указанных отраслей.

УДК 669.056.9

ISBN 5-88151-564-1

© ГОУ ВПО «Пермский государственный  
технический университет», 2006

## Содержание

Введение .....	4
1. Классификация и общая характеристика методов вакуумного конденсационного напыления.....	5
2. Физико-химические процессы, протекающие на поверхности твердого тела (подложки) и покрытия.....	8
2.1. Характеристика поверхности.....	8
2.2. Поверхностная энергия.....	13
2.3. Диффузионные процессы в формировании покрытий	17
2.4. Явления на поверхности. Адсорбция и абсорбция. Изотерма адсорбции.....	20
2.5. Энергия активации адсорбции. Диаграмма Леннарда – Джонна.....	23
3. Вакуумное конденсационное напыление термическим испарением.....	26
3.1. Основные закономерности испарения.....	26
3.2. Формирование покрытий при термическом испарении	30
3.3. Способы испарения.....	34
4. Вакуумное конденсационное напыление покрытий взрывным распылением-испарением материала.....	39
4.1. Сущность процесса.....	39
4.2. Принципиальная схема и оборудование ВКН взрывным распылением.....	41
4.3. Параметры режима напыления и их влияние на эффективность процесса.....	43
4.4. Установки для ВКН взрывным дуговым распылением	45
4.5. Применение ВКН взрывным распылением.....	46
5. Вакуумное конденсационное напыление ионным распылением.....	48
5.1. Цели и задачи ионного распыления.....	48
5.2. Сущность физических явлений при ионном распылении	48
5.3. Зарождение и рост слоя при ионном распылении.....	51
5.4. Диодная схема ионного распыления.....	55
5.5. Триодная схема ионного распыления.....	58
5.6. Магнетронные схемы ионного распыления.....	60
6. Технологическая схема процесса напыления нитрида титана на режущий инструмент ионно-плазменным методом	66
Список литературы.....	72

## ВВЕДЕНИЕ

Напыление является одним из способов изменения свойств рабочих поверхностей различных деталей машин и инструмента. Основное назначение напыления покрытий – восстановление износа, защита от эрозии, коррозии и других видов разрушения.

Напылением можно наносить покрытия с самыми различными свойствами. Можно напылять износостойкие, теплостойкие, теплоизоляционные, коррозионностойкие, электроизоляционные и другие покрытия. Универсальность и эффективность методов напыления определяется не только возможностью нанесения покрытий из самых различных материалов (сталей, сплавов, цветных металлов, интерметаллидов, металлидов, органических веществ или композиций из этих материалов), но также и возможностью нанесения покрытий на различные материалы (металлы, пластмассы, керамику, стекло и даже на дерево, ткань, бумагу).

Все методы напыления принято делить на два вида: газотермическое (ГТН) и вакуумное конденсационное (ВКН).

Общим для всех методов **газотермического напыления** является то, что исходный напыляемый материал нагревается до температуры плавления или пластифицируется и ускоренно транспортируется в высокотемпературном потоке газа на напыляемую поверхность.

Напыляемый материал поступает на поверхность основы в виде потока диспергированных нагретых частиц, деформируемых при ударе о поверхность, которые ударяются о нее, закрепляются, образуя покрытие. Обычно толщина покрытия составляет 100–500 мкм, а производительность для разных процессов достигает 1–20 кг/ч.

Все методы **вакуумного конденсационного напыления** объединяет то, что исходный материал подвергается распылению до ионизированного парообразного состояния за счет нагрева или механической бомбардировки ускоренным ионным потоком и последующей конденсации образовавшегося пара на поверхности покрываемых изделий, находящихся в той же рабочей камере, что и распределяемый материал. В рабочую камеру может напускаться реактивный газ, который вступает в плаз-

мохимическую реакцию с продуктами испарения, образуя конденсат на поверхности изделий. Таким образом, состав покрытия при вакуумном конденсационном напылении формируется непосредственно в процессе напыления. Толщина покрытия обычно составляет не более 100 мкм.

Для восстановления и упрочнения деталей машин наиболее рациональными являются методы газотермического напыления.

Вакуумное конденсационное напыление чаще используется в технологических процессах изготовления деталей. Одной из традиционных областей применения ВКН является производство ракетно-космической и авиационной техники, где применяются жаростойкие, эрозионностойкие и другие виды покрытий. Инструментальная, приборостроительная промышленность, медицина также не обходятся без использования вакуумных покрытий. В современных условиях области применения и виды получаемых покрытий непрерывно расширяются и совершенствуются.

## **1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ВАКУУМНОГО КОНДЕНСАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

Вакуумное конденсационное напыление (ВКН) как метод нанесения покрытий берет свое начало еще в конце XIX века (1887 г.), когда зародилась технология получения тонких пленок. Фарадей, Нарволд использовали взрывающиеся от джоулевого тепла металлические проволоки для получения осадков в вакууме. В последующие годы область применения тонких пленок значительно расширилась. Это просветляющая оптика (объективные линзы), зеркала, интерференционные фильтры, очки, электронно-лучевые трубки, декоративные покрытия на пластике, тканях и совсем недавно – в производстве микроэлектронных схем, а также более толстых пленок – для инструмента и конструкционных деталей в качестве защитных покрытий.

В общем смысле ВКН следует рассматривать как процесс, состоящий из трех стадий:

1) переход вещества из твердого или жидкого состояния в газообразное, или, точнее, создание потока пара;

2) направленный перенос продуктов испарения в виде элементарных частиц от испарителя до подложки (напыляемой поверхности);

3) взаимодействие продуктов испарения с поверхностью подложки, зарождение и рост покрытия.

Таким образом, в отличие от газотермического напыления, когда берут заранее готовый материал покрытия и его наносят на подложку, при вакуумном конденсационном напылении материал покрытия образуется непосредственно в процессе напыления в виде паровой фазы или элементарных частиц и укладывается на напыляемую поверхность, находящуюся в той же вакуумной камере, в которой находится и источник материала покрытия.

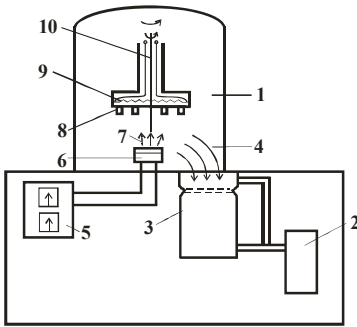


Рис. 1.1. Принципиальная компоновочная схема установок ВКН: 1 – рабочая вакуумная камера; 2 – механический вакуумный насос; 3 – паромасляный диффузионный насос на  $p = 10^{-4}$ – $10^{-5}$  мм рт. ст.; 4 – поток откачиваемых газов; 5 – источник питания системы испарения мишени (напыляемого материала); 6 – испаряемый (распыляемый) материал; 7 – поток пара или элементарных частиц; 8 – кассета с подложками (напыляемые детали); 9 – система подогрева подложки; 10 – система перемещения подложек

двигается на напыляемую поверхность, находящуюся в той же вакуумной камере, в которой находится и источник материала покрытия.

В процессе напыления в рабочую вакуумную камеру может подаваться реактивный газ, который вступает в плазменно-химическое взаимодействие с продуктами распыляемого материала, что существенно изменяет состав покрытия.

В общем виде принципиальная компоновочная схема установки ВКН представлена на рис. 1.1.

К настоящему времени сложилась следующая схема классификации методов вакуумного конденсационного напыления (рис. 1.2).

**Метод термического испарения** основан на нагреве исходного материала до температуры испарения и последующей концентрации пара на подложке

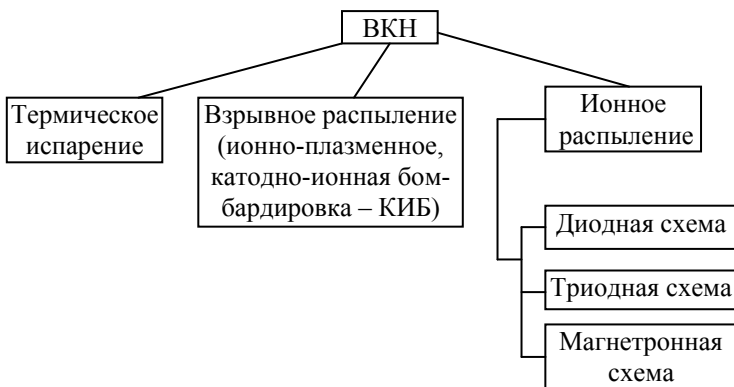


Рис. 1.2. Классификационная схема методов ВКН

(изделии). Способы нагрева испаряемого материала различны: резистивный, электро-дуговой, электронно-лучевой, индукционный и др. Они будут рассмотрены далее.

Движущая сила образования покрытия – разность парциальных давлений паров на испаряемом материале и на поверхности подложки.

Принципиальная схема термического испарения приведена на рис. 1.3.

**Методы взрывного и ионного распыления** основаны на выбивании атомов с поверхности распыляемого катода (мишени) под действием ионной бомбардировки и последующего направленного ускоренного перемещения этих атомов и конденсации их на поверхности подложки (изделии).

Выбивание атомов с поверхности мишени при взрывном распылении происходит за счет электриче-

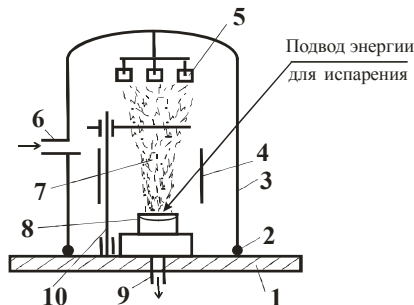


Рис. 1.3 Принципиальная компоновочная схема вакуумного термического испарения: 1 – базовая плита; 2 – вакуумное уплотнение; 3 – вакуумная камера; 4 – экран; 5 – напыляемые детали; 6 – натекаТЕЛЬ рабочего реактивного газа; 7 – поток пара; 8 – испаряемый материал (мишень); 9 – вакуум-откачка; 10 – заслонка

ской дуги, возникающей между катодом (мишенью) и анодом, а при ионном распылении – за счет плазмы тлеющего разряда.

## 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА (ПОДЛОЖКИ) И ПОКРЫТИЯ

### 2.1. Характеристика поверхности

Все металлы – тела кристаллические, т.е. атомы в них расположены упорядоченно, в виде пространственной кристаллической решетки. Существует несколько типов решеток. При образовании кристалла составляющие его атомы «выбирают» такую решетку, чтобы энергия взаимодействия между ними была максимальной. Число соседей каждого атома в решетке называют *координационным числом* и обозначают  $K$ . Почти все Ме кристаллизуются в решетки трех типов: ОЦК (Fe –  $\alpha$ , W, Na, Li, Cr –  $\alpha$ ), ГЦК (Na, Ag, Au,  $\gamma$  – Fe,  $\alpha$  – Co, Al, Ni), гексагональную ПУ (Be, Mg, Zn, Cr, Co, Cd).

Для ОЦК  $K = 8$ ; для ГЦК и гексагональной ПУ  $K = 12$ .

В узлах решетки находятся положительные ионы, а пространство между узлами заполнено электронами, которые совершают тепловое движение, образуя электронный газ.

Энергия такой системы ( $E$ ) состоит из энергии двух видов – потенциальной и кинетической,

$$A = A_{\text{ио}} + A_{\text{эи}} \quad (2.1)$$

Потенциальная энергия выражает электростатическое взаимодействие положительно заряженных ионов и электронов между собой. Если допустить, что электронный газ распределен равномерно по всему объему, т.е. с постоянной концентрацией, то  $A_{\text{ио}}$  зависит лишь от заряда электрона  $e$  и периода решетки  $a$ , т.е. расстояния между ионами:

$$A_{\text{ио}} = \frac{a^2}{a} \cdot A, \quad (2.2)$$

где  $A$  – постоянная концентрации  $e$ .



Кинетическая энергия – это энергия электронов, она сравнима с потенциальной.

Металлический тип межатомной связи (ионы в узлах решетки и электронный газ) обуславливает все присущие металлам физико-механические свойства: электро- и теплопроводность, прочностные характеристики и т.п.

Идеальные, т.е. совершенные, кристаллы характеризуются строго закономерным расположением атомов в узлах элементарных кристаллических ячеек, образующих кристаллическую решетку. Такие идеальные кристаллы не содержат пустых узлов или частиц, находящихся вне узлов решетки.

Реальный кристалл отличается от идеального тем, что в нем всегда имеются дефекты строения. Одни дефекты связаны с условиями получения и обработки металла – тогда они называются биографическими или поверхностными. Другие дефекты присущи кристаллу в его равновесном состоянии, и они должны появиться, даже если их раньше не было. Это точечные и линейные дефекты – вакансии и дислокации; их называют тепловыми.

К биографическим дефектам относится, прежде всего, наличие зерен в металле, точнее, поверхности раздела между отдельными зернами. Металлы имеют поликристаллическое строение, т.е. состоят из очень большого числа кристалликов, называемых зернами. В  $1 \text{ см}^3$  их число достигает сотен тысяч и миллионов. Эти зерна образовались при кристаллизации жидкости. На возникших центрах кристаллизации кристаллы растут в различных направлениях. Во время своего роста они наталкиваются друг на друга, образуя зерна. В зависимости от условий кристаллизации зерна могут иметь различные размеры. Обычно диаметр зерна лежит в пределах  $1 \text{ мкм}$  ( $10^{-4} \text{ см}$ ).

Зерно состоит из еще более мелких кристалликов – блоков (субзерен). Их размеры на 3–4 порядка меньше размеров зерна (рис. 2.1).

В пределах каждого блока (субзерна) решетка почти идеальная. Блоки образуют так называемую мозаичную

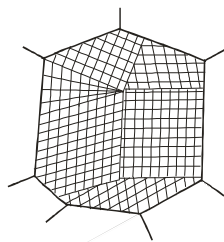


Рис. 2.1. Схема зерна и блочной структуры

структуру, или субструктуру. Зерна обычно разориентированы друг относительно друга на величину от нескольких долей градуса до нескольких градусов или их десятков.

Блоки повернуты по отношению друг к другу на угол от нескольких секунд до нескольких минут.

Области смыкания зерен называются границами зерен. Здесь фиксируется переход от одного направления кристаллизации к другому. Плотность упаковки атомов на границах меньше, чем в середине.  $\dot{O}_{гз}$  границ зерен ниже, чем в середине, поэтому при кристаллизации жидкое состояние в этих местах сохраняется дольше.

Следовательно, примеси, содержащиеся в Ме, уходят из твердой фазы – сердцевины, и распределяются по границам зерен.

Основные свойства Ме (прочность, твердость, пластичность, вязкость) существенно зависят от состояния границ зерен, от того, насколько велико сцепление между зернами. Это сцепление на уровне межатомного взаимодействия надежно происходит на жестко соприкасающихся участках зерен, где отсутствуют микропустоты, раковины, неметаллические включения.

В деформированном металле под влиянием сжатия при высокой температуре контакт между зернами улучшается, в литом Ме он существенно хуже. Поэтому литые Ме разрушаются обычно по границам зерен. Наличие примесей существенно уменьшает прочность сцепления между зернами. Так, примесь серы в стали вызывает красноломкость. При повышении температуры обработки легкоплавкие соединения (в данном случае – FeS) переходят в жидкое состояние и нарушают тем самым контакт между зернами. Фосфор придает хладноломкость. По границам зерен выделяется фосфид железа, происходит охрупчивание.

### ***Физическая неоднородность поверхности***

Идеальный кристалл – это бесконечно протяженная трехмерная система строго упорядоченных элементарных кристаллических ячеек.

Реальный кристалл всегда имеет отклонение от точной периодичности в виде точечных или линейных дефектов.

*Точечные дефекты.* К ним относятся вакансии, или «дырки» (дефекты Шотки), т.е. узлы решетки, в которых атомы отсутствуют (рис. 2.2, а).

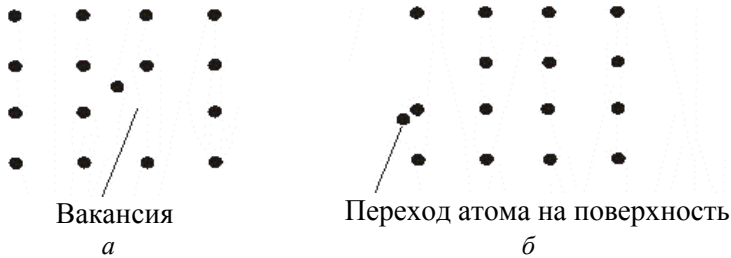


Рис. 2.2. Схема образования точечных дефектов

Вакансии чаще образуются в результате перехода атомов из узлов решетки на поверхность (границу зерна, в пустоты, трещины и т.п.), показанного на рис. 2.2, б, или их полного испарения с поверхности. Возможен также переход в междоузлие. Это дефект Френкеля.

В кристалле всегда имеются атомы, кинетическая энергия которых значительно выше средней, свойственной данной температуре нагрева. Такие атомы, особенно расположенные вблизи поверхности, могут выйти на поверхность кристалла, а их место займут атомы, расположенные глубже. Тогда принадлежавшие им узлы окажутся свободными, т.е. возникнут тепловые вакансии.

С повышением температуры концентрация вакансий возрастает. Количество вакансий при температуре, близкой к  $\dot{O}_{\text{тв}}$ , может достигать 1 % по отношению к числу атомов в кристалле. Быстрым охлаждением от данной температуры можно зафиксировать эти вакансии.

Вакансии могут быть не только одиночные, но и двойные, тройные и более крупные.

*Линейные дефекты.* Эти несовершенства имеют большую протяженность в каком-либо одном измерении и называются дислокациями (от английского слова *dislocation* – сдвиг).

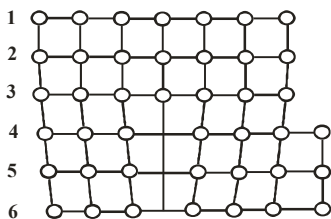


Рис. 2.3. Схема образования краевой дислокации

Ряды вышли за пределы тела кристалла, образовав ступеньку, которая является результатом внутреннего сдвига.

Места выхода дислокаций на поверхность, как и всякие другие дефекты, при травлении металла разъедаются сильнее, чем поверхность без дефектов. Таким образом, по ямкам на поверхности, появляющимся после травления, можно подсчитать число дислокаций на единицу поверхности. На отожженном  $\text{Me}$  это число равно  $10^8$ – $10^{12}$  на  $1 \text{ см}^2$ .

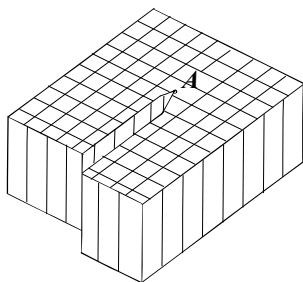


Рис. 2.4. Схема образования винтовой дислокации

Основным свойством поверхностных атомов является их неравновесное энергетическое состояние вследствие асимметрии по числу «соседей» в решетке, и поляризации приповерхностных слоев.

Поверхностные атомы характеризуются неустойчивым состоянием и, как правило, обладают более высокой свободной энергией, по сравнению с атомами внутри.

Распространенный дефект в твердых  $\text{Me}$  – так называемая краевая дислокация (рис. 2.3).

В верхнем ряду расположены семь атомов. Во втором ряду атомы начинают немного сдвигаться от краев к середине, уменьшаются межатомные расстояния. В четвертой плоскости на том же расстоянии помещается уже 6 атомов, а седьмые атомы нижних плоскостей

Кроме краевых различаются еще винтовые дислокации.

Передняя часть правой половины кристалла сдвинута вниз относительно оси, проходящей через т. А.

Таким образом, несовершенство реальной кристаллической решетки в виде дефектов – вакансий и дислокаций – создают физическую неоднородность поверхности.

Атом или ион, находящийся внутри кристаллической решетки, подвергается симметричному действию сил окружающих его атомов (рис. 2.5). Основным структурным признаком поверхности является нарушение этой симметрии.

Потеря симметрии компенсируется искажением решетки, которое распространяется на 5–6 атомных слоев.

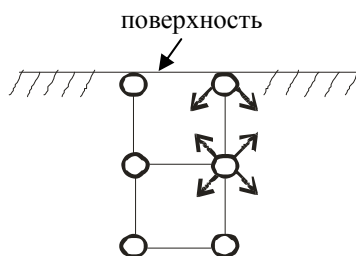


Рис. 2.5. Схема сил взаимодействия приповерхностных атомов

### *Химическая неоднородность поверхности*

Реальные Me (даже очень чистые) обязательно содержат некоторое количество чужеродных атомов (примесей). Атомы примесей, оказываясь на поверхности, играют роль химических дефектов. Особенно велика роль таких химических дефектов в процессах окисления. В атмосферных условиях поверхность быстро покрывается слоем оксидов толщиной  $10 \div 100 \text{ \AA}$ , причем блеск, характерный для металлической поверхности, не исчезает до толщины оксида  $\approx 100 \text{ \AA}$ . Вакуум не устраняет, а замедляет окисление.

К химическим несовершенствам поверхности можно отнести присутствие на ней неорганических веществ – жиров, что влияет на протекание реакций, ухудшая адгезию, сцепление покрытия. Эти дефекты поверхности тщательно удаляются непосредственно перед напылением.

## **2.2. Поверхностная энергия**

Рассмотрим поверхность тела, граничащую с газом. Атом на поверхности тела Me имеет от трех до девяти ближайших соседей. Его энергия отличается на величину отсутствующих связей по сравнению с атомами в объеме.

$$\frac{\ddot{E}}{6}, \frac{\tilde{A}\ddot{O}\hat{E}}{12}, \frac{\acute{I}\ddot{O}\hat{E}}{8}, \frac{\tilde{A}\acute{I}\acute{O}}{12},$$

где цифра – число ближайших соседей (атомов), т.е. координационное число.

Все химические соединения и многие простые вещества имеют гораздо более сложное строение, чем то, которое можно представить комбинациями из перечисленного типа решеток, проникающими одна в другую и являющимися в результате этого неплотно упакованными.

В силу того, что у поверхностных атомов отсутствуют соседи, их энергия больше энергии атомов внутри объема. Избыточная энергия атомов на поверхности (крайних) называется *поверхностной энергией*; это основная характеристика практически всех поверхностных процессов: адгезии, адсорбции, смачивания, пропитки, а следовательно – прочности сцепления  $\sigma_{\text{по}}$  покрытия с подложкой.

### *Адгезия и смачивание*

Твердые поверхности ограничивают жидкую фазу, определяют ее форму, создают границы раздела «твердое тело – жидкость». При контакте жидкости с твердой поверхностью возникает адгезионное взаимодействие. На рис. 2.6 показана схема растекания жидкости.

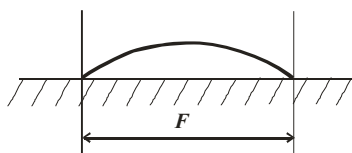


Рис. 2.6. Схема растекания жидкости

Под *адгезией жидкости* подразумевают взаимодействие жидкой и твердой фаз. Каким образом количественно оценить силу адгезионного взаимодействия?

Величину адгезионного взаимодействия можно определить в процессе удаления жидкости с поверхности твердого тела. Однако удаление жидкости с поверхности нельзя осуществить теми же методами, которые применяются в случае адгезии твердых частиц, т.е. путем приложения внешней силы, превышающей адгезионное взаимодействие. Под действием внешней отрывающей силы (например центробежной) происходит деформация капли и изменение площади ее контакта с поверхностью, ввиду чего отношение  $\frac{P}{F}$  будет иметь

искаженное значение (где  $P$  – сила отрыва капли,  $F$  – площадь контакта капли с поверхностью).

Поэтому адгезия жидкости оценивается работой, которую надо затратить для отрыва жидкости от твердой поверхности, т.е. для восстановления исходного состояния поверхностей. Эту работу обозначим через  $W_a$ , измеряется в эрг/см<sup>2</sup>, и она должна быть отнесена к единице площади контакта ( $F$ ).  $1 \text{ эрг/см}^2 = 0,001 \text{ Дж/м}^2$ , или  $1 \text{ мДж/м}^2$ .

Адгезионное взаимодействие распространяется на небольшое расстояние в глубь жидкости (максимум несколько молекулярных слоев). По мере удаления слоя жидкости от поверхности твердого тела адгезионное взаимодействие уменьшается и уступает место когезии. *Когезия жидкости* – это взаимодействие между молекулами (атомами или ионами) в объеме жидкой фазы.

В практике возможны два варианта взаимодействия жидкости с твердым телом: адгезия ограниченного объема жидкости (расплава), т.е. адгезия капли, и адгезия большого количества жидкости. Оба эти случая возможны в процессе напыления покрытий: первый более распространен, второй – менее (наблюдается, например, при оплавлении самофлюса).

В случае контакта большого количества жидкости с твердой поверхностью работа, которая определяет взаимодействие жидкости с твердой поверхностью и необходима для разъединения контактирующих тел, равна работе адгезии  $W_a$ , умноженной на площадь соприкосновения жидкости с твердым телом:  $W = W_a \cdot F$ .

В случае адгезии капли  $F$  равна площади контакта капли с поверхностью.

Таким образом, для определения работы, возникающей при контакте жидкости с твердым телом, необходимо знать площадь контакта ее с поверхностью. Эта площадь зависит от способности жидкости смачивать твердые поверхности.

Адгезия и смачивание – это две характеристики процесса контактирования жидкости с твердой поверхностью. *Смачивание* – это результат взаимодействия между твердым телом и жидкостью.

Смачивание происходит на границе трех фаз, из которых одна – твердое тело, а две другие – жидкость и газ. Причем не только капля расплава может быть окружена газообразной средой, но и пузырек воздуха может контактировать с твердой поверхностью в окружении жидкой фазы (что имеет место при газотермическом напылении газонаполненных частиц).

Капля расплава, находящаяся на поверхности твердого тела, ввиду воздействия сил поверхностного натяжения всегда стремится сократить свободную поверхность до минимальных размеров. Такой поверхностью является сфера.

*Поверхностное натяжение* – это сила, действующая по касательной к поверхности расплава; измеряется в эрг/см<sup>2</sup>.

$$\sigma = \left( \frac{dW_c}{dF} \right) V \cdot T, \quad (2.3)$$

где  $W_c$  – свободная энергия системы;  $F$  – поверхность системы (площадь) касания;  $V$  – объем;  $T$  – температура.

Одной из основных характеристик смачивания является *краевой угол смачивания*,  $\theta$  (рис. 2.7). Этот угол – мера смачивания поверхностей. Он равен углу между поверхностью твердого тела и касательной к точке контакта с жидкостью. Отсчитывается всегда в сторону жидкой фазы.

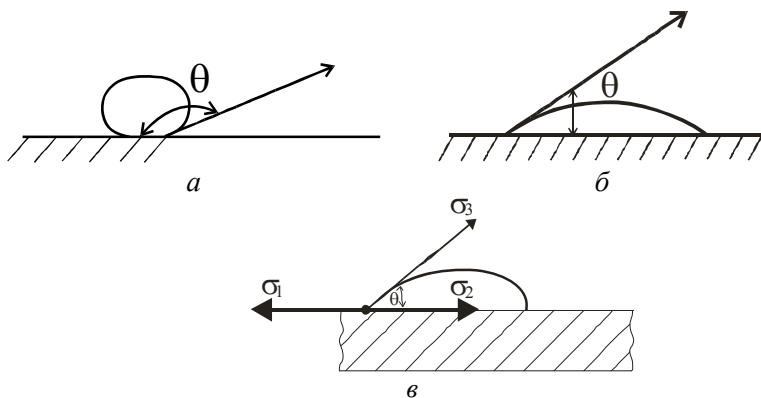


Рис. 2.7. Схема образования краевого угла смачивания: *а* – капля на несмачиваемой поверхности; *б* – смачивание; *в* – схема направлений векторов поверхностного натяжения



Если  $\theta < 90^\circ$ , то твердые поверхности хорошо смачиваются. Такие поверхности называются *гидрофильными*.

При  $\theta > 90^\circ$  происходит ограниченное смачивание. Такие поверхности называются *гидрофобными*.

$\sigma_1$  – коэффициент поверхностного натяжения между твердым телом и газовой средой;

$\sigma_2$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости на границе с твердым телом;

$\sigma_3$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости на границе с газовой средой.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_3}. \quad (2.4)$$

Работа адгезии жидкости к поверхности твердого тела:

$$\dot{A}_a = \sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2,$$

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \sigma_3 \cdot \cos \theta,$$

тогда

$$\dot{A}_a = \sigma_3 (1 + \cos \theta).$$

Работа сил когезии:  $\dot{A}_e = 2\sigma_3$ , или  $\dot{A}_e = \frac{2\dot{A}_a}{1 + \cos \theta}$ , откуда

$$\cos \theta = \frac{2\dot{A}_a}{\dot{A}_e} - 1.$$

Разность между работой адгезии и когезии называется коэффициентом растекания:

$$\dot{A}_d = \dot{A}_a - \dot{A}_e.$$

### 2.3. Диффузионные процессы в формировании покрытий

Если в теле имеется градиент какого-нибудь свойства, то возникает перенос этого свойства. Наиболее важные типы переноса – это перенос количества движения, тепла и какого-либо

компонента системы. Перенос количества движения – это вязкость, перенос тепла – теплопроводность, а перенос компонента – диффузия.

Можно сказать, что диффузия – это самопроизвольное выравнивание концентрации, вызываемое блужданием диффундирующих частиц.

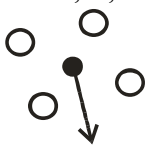
Следует рассматривать диффузию в твердом теле, на поверхности твердого тела (при адсорбции), в расплавах, в газах.

Наибольшую трудность представляет описание диффузии в кристаллическом твердом теле. Действительно, трудно представить себе, как могут колеблющиеся атомы в условиях плотной упаковки перемещаться по решетке твердого тела. В настоящее время рассматриваются четыре механизма перемещений атомов в твердом теле:

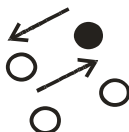
- 1) обмен с вакансией;
- 2) движение по междоузлиям;
- 3) обмен атомов местами;
- 4) циклические перемещения атомов.

*Обменный механизм* проявляется в том, что атом может обладать диффузионной подвижностью (совершать блуждания) в том случае, если по соседству с ним окажется незанятый узел, вакансия (дырка).

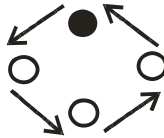
Действуя *по второму механизму*, атом может покинуть свой узел и оказаться между узлами. Совершив некоторый путь, атом может вновь занять какой-нибудь свободный узел или вытеснить из узла атом, который начнет двигаться по междоузлиям. По этой же схеме будет происходить диффузия в элементах с малым атомным радиусом –  $C, N, H$ .



Согласно *третьему механизму*, два соседних атома могут обменяться местами.



По четвертому (циклическому) механизму происходит совместное перемещение (циклическое вращение) группы атомов, например четырех.



Скорость диффузии определяется количеством вещества  $m$ , диффундирующего через единицу площади поверхности за единицу времени. Количество диффундирующего вещества  $m$  зависит от градиента концентрации элемента в направлении, нормальном к поверхности раздела, и это количество  $m$  пропорционально коэффициенту диффузии  $D$ :

$$m = -D \frac{dc}{dx}, \quad (2.5)$$

где  $\frac{dc}{dx}$  – градиент концентрации;  $dc$  – концентрация;  $dx$  – расстояние в выбранном направлении.

Эта зависимость получила название первого закона Фика.

Знак «минус» указывает на то, что диффузия протекает в направлении от объемов с большей концентрацией к объемам с меньшей концентрацией. Если градиент концентрации изменяется по времени  $\tau$ , то процесс диффузии описывается вторым законом Фика:

$$\frac{dc}{d\tau} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (2.6)$$

Коэффициент диффузии  $D$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ), т.е. количество вещества, диффундирующего через единицу площади ( $1 \text{ см}^2$ ) в единицу времени ( $1 \text{ с}$ ) при перепаде концентрации, равном единице, зависит от природы сплава, размеров зерна и особенно сильно – от температуры.

Температурная зависимость коэффициента диффузии подчиняется закону:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}},$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель, величина которого определяется типом решетки;  $Q$  – энергия активации, ккал/г·атом;  $R$  – газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/моль·К;  $T$  – температура, К.

Энергия активации диффузии  $Q$  характеризует энергию связи атомов в кристаллической решетке. Чем выше значение  $Q$ , тем больше величина энергии, необходимой для перехода атома из одного равновесного положения в решетке в другое, также равновесное. Этот переход возможен благодаря тому, что атом приобретает избыток энергии от соседей, т.к. атомы непрерывно обмениваются кинетической энергией.

Поскольку энергия активации входит в показатель степени, она очень сильно влияет на коэффициент диффузии. Наиболее легко диффузия протекает по поверхности и границам зерен, где сосредоточены дефекты кристаллического строения (вакансии, дислокации). В связи с этим  $Q$  по границам зерен примерно в два раза меньше, чем в объеме, т.е. при объемной диффузии.

Адгезия, смачивание и диффузионные процессы основаны на поверхностной энергии, т.е. на асимметрии межатомных связей – на поверхности они открыты.

*Поверхностная энергия* – очень важная характеристика, от нее зависит протекание многих процессов. Она определяет смачивание и адгезию в жидкофазных процессах, таких как наплавка, пайка, оплавление, пропитка, зарождение и рост прикрытий при вакуумном конденсационном напылении.

В конечном счете это влияет на прочность сцепления покрытия с подложкой ( $\sigma_{пб}$ ).

## **2.4. Явления на поверхности. Адсорбция и абсорбция. Изотерма адсорбции**

В процессах газотермического напыления происходят поверхностные явления в системах «твердое тело – газ» и «жидкость – газ». Поверхностные явления обусловлены состоянием, в котором находятся поверхности раздела между телами.

Каждая частица (атом, молекула) в глубине тела окружена со всех сторон подобными себе частицами и связана с ними силами притяжения. Частицы же, находящиеся на поверхности те-

ла, связаны с подобными себе частицами лишь с внутренней стороны, поэтому присущие им силы притяжения или сцепления не уравновешены, и они могут взаимодействовать с частицами других тел. Это приводит к таким явлениям, как поверхностное натяжение, которое проявляется, например, на границе между жидкостью и газом, или к явлению поглощения поверхностью тела частиц других веществ, т.е. к *адсорбции*. При рассмотрении явления адсорбции на поверхности твердого тела оперируют следующими понятиями:

*адсорбция* – это способность поверхности твердого тела аккумулировать и удерживать атомы и молекулы других веществ (газов или жидкостей);

*адсорбент* – тело, на поверхности которого происходит адсорбция;

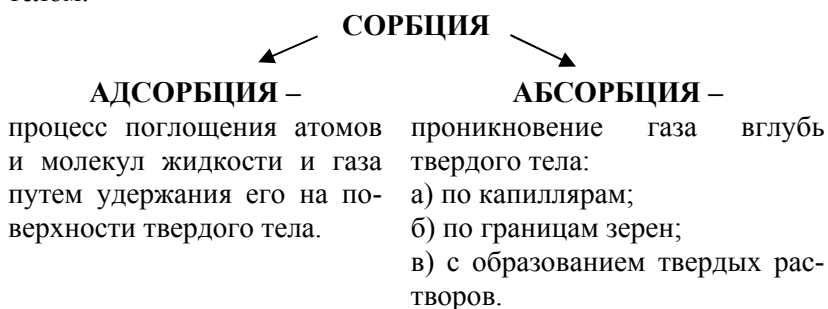
*адсорбат* – вещество, которое адсорбируется;

*радикал* – устойчивая группа атомов в молекуле, переходящая без изменения из одного химического соединения в другое;

*поверхность* – геометрическое место точек, где создаются условия, необходимые и достаточные для уравновешивания воздействий;

*потенциал* – количественная мера интенсивности воздействия;

*сорбция* – взаимодействие газа или жидкости с твердым телом.



При всех взаимодействиях между поверхностью твердого тела и газом или жидкостью адгезия является начальным процессом. На  $1 \text{ см}^2$  поверхности Me приходится примерно  $10^{15}$  адсорбционных позиций. Из кинетической теории газа известно,

что при давлении в  $10^{-6}$  мм рт. ст. и  $T = 20$  °С чистая металлическая поверхность покрывается мономолекулярным слоем адсорбированных атомов через две секунды.

Теоретически для сохранения чистой поверхности металла остаточное давление не должно превышать  $10^{-10}$  мм рт. ст.

Различают адсорбцию физическую и химическую.

*Физическая адсорбция:* адсорбционный слой связан с поверхностью твердого тела силами Ван-дер Ваальса.

*Химическая адсорбция (хемосорбция)* – результат химического взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента (с переносом  $\bar{a}$ ).

### ***Изотерма адсорбции (изотерма Ленгмюра)***

Чтобы молекула адсорбировалась, она должна удариться о поверхность и попасть на незанятое место.

Если число ударов молекул пропорционально концентрации  $C$ , а вероятность попасть на незанятое место пропорциональна числу ударов, то

$$U \downarrow = k_1 c (1 - \xi), \quad (2.8)$$

где  $k_1$  – постоянная;  $c$  – концентрация адсорбированных молекул;  $\xi$  – доля занятых мест; следовательно,  $(1 - \xi)$  – доля незанятых мест.

Молекула десорбируется, когда ее энергия окажется достаточной для того, чтобы оторваться от поверхности. Скорость адсорбции должна равняться скорости десорбции:  $U \downarrow = U \uparrow$ . Число десорбированных молекул будет пропорционально общему числу адсорбированных молекул, поэтому  $U \uparrow = k_2 \xi$ , где  $k_2$  – постоянная;  $\xi$  – число адсорбированных молекул.

Решая уравнение  $U \downarrow = U \uparrow$ , т.е.  $k_1 c (1 - \xi) = k_2 \xi$ , получим:

$$\xi = \frac{b \cdot c}{1 + bc},$$

где  $b = \frac{k_1}{k_2}$ .

Если число мест на адсорбенте (поверхности) обозначим  $z$ , а число осевших молекул –  $\Gamma$ , то  $\tilde{A} = z\xi$ , т.е.  $\tilde{A} = \frac{zbc}{1 + bc}$  – это выражение получило название «уравнение Ленгмюра».

Графически уравнение выражается в виде изотермы адсорбции Ленгмюра (рис. 2.8).

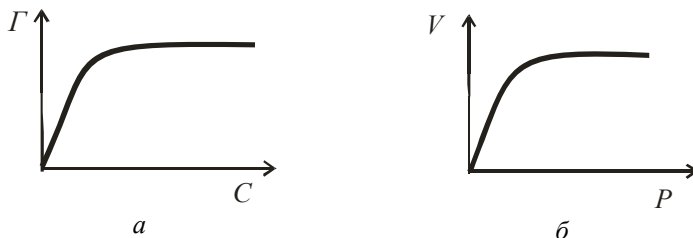


Рис. 2.8. Изотерма адсорбции Ленгмюра:  $a$  –  $\Gamma$  – число адсорбированных молекул;  $C$  – концентрация;  $b$  –  $V$  – объем адсорбированного вещества;  $P$  – давление газа

Изотерма адсорбции, построенная в координатах  $V - P$ , (рис. 2.8,  $b$ ), показывает, что при низких давлениях насыщающего пара объем адсорбированного газа пропорционален давлению  $P$ . По мере роста давления объем адсорбированного вещества увеличивается, что соответствует условию приближения к полному заполнению поверхности атомами адсорбата, т.е. к образованию монослоя.

## 2.5. Энергия активации адсорбции. Диаграмма Леннарда – Джонса

В процессе образования покрытия всегда должен присутствовать переход от физической адсорбции к химической. Это явление характеризует прочность сцепления покрытия с напыляемой поверхностью. Движущей силой является изменение потенциальной энергии системы. Переход от физической адсорбции к химической можно схематически изобразить диаграммой изменения потенциальной энергии любой системы.

Рассмотрим, например, систему «Поверхность  $Me - O_2$ » и проследим изменение энергии этой системы, состоящей из ме-

таллической поверхности и адсорбирующихся на ней атомов  $O_2$ . Диаграмма дает качественное представление об изменении энергии системы при адсорбции (рис. 2.9).

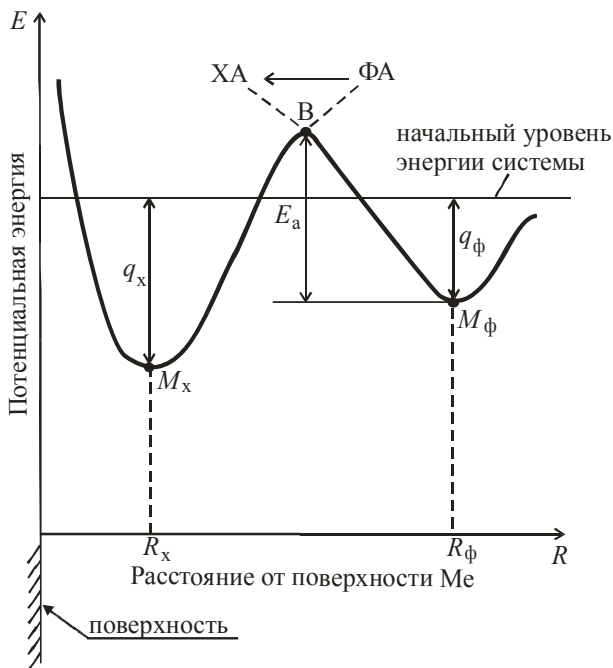


Рис. 2.9. Изменение потенциальной энергии системы ( $E$ ) при физической и химической адсорбции

Начальная стадия – физическая адсорбция молекул  $O_2$  на поверхности металла.

Точка  $M_\phi$  соответствует положению стабильного равновесия недиссоциированной молекулы, например,  $O_2$  с энергией физической связи  $q_\phi$  на расстоянии  $R_\phi$  от поверхности. Тенденция состояния системы – переход  $\Phi A \rightarrow XA$ .

Точка  $M_x$  соответствует положению стабильного равновесия атома с энергией химической связи  $q_x$ , находящегося уже на более близком расстоянии от поверхности  $R_x$  после диссоциации молекулы  $O_2$ .



Из диаграммы видно, что для перехода от состояния ФА с энергией или теплотой адсорбции  $q_{\phi}$  к более стабильному состоянию химической адсорбции с энергией  $q_x$ , т.е. к состоянию с разницей энергии  $q_x - q_{\phi}$ , необходимо преодолеть энергетический барьер высот  $E_a$ .

Величина  $E_a$  и есть энергия активации химической адсорбции газа на поверхности металла,

$$A_a = q_x - q_{\phi}.$$

Для того чтобы от ФА с уровнем  $M_{\phi}$  молекула газа перешла в состояние хемосорбции  $M_x$ , ей необходимо сообщить дополнительную энергию, до уровня т. В. На этом уровне молекула диссоциирует (обозначено на рисунке пунктирной линией) на атомы, которые хемосорбируются поверхностью Ме. Таким образом, для перехода от физического к химическому взаимодействию при разнице в энергиях связи  $q_x - q_{\phi}$  необходимо преодолеть *энергетический барьер* высотой  $E_a$ , где  $E_a$  – энергия активации химической адсорбции газа на поверхности твердого тела.

Энергия активации десорбции определяется разностью энергий в точках  $M_x$  и В.

Типичным примером взаимодействия газа с поверхностью Ме является окисление. Для большинства Ме энергия активации адсорбции кислорода меньше или равна  $E_a$  десорбции.

Цель предварительной подготовки поверхности – обеспечить десорбцию  $O_2$  и повысить активность атомов поверхности для соединения с атомами покрытия.

#### Методы активации основы напыляемой поверхности (НП):

– химическая активация: происходит освобождение поверхности от адсорбированных веществ;

– физическая активация: путем механического воздействия изменяется структура приповерхностного слоя и увеличивается количество дефектов на НП;

– термическая активация – предварительный и сопутствующий подогрев НП, что обеспечивает энергетические условия, необходимые для преодоления активационного барьера.

### 3. ВАКУУМНОЕ КОНДЕНСАЦИОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ

#### 3.1. Основные закономерности испарения

Сущность процесса заключается в нагреве материала в вакууме до температуры испарения и последующая конденсация потока пара на поверхности изделия, в виде тонких пленок. При этом изделие находится в той же вакуумной камере, что и испаряемое вещество.

Испарение в результате тепловой энергии может происходить из жидкого или твердого состояния. Процесс испарения твердого вещества называется *сублимацией*.

Обобщенная схема данного процесса показана на рис. 3.1.

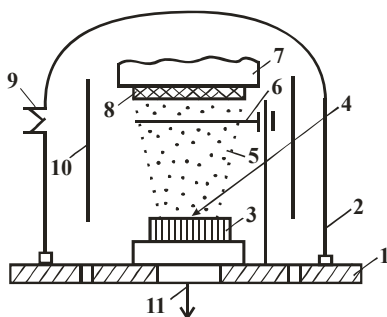


Рис. 3.1. Принципиальная схема термического испарения: 1 – базовая плита; 2 – вакуумная камера; 3 – распыляемый материал (мишень); 4 – подведение энергии для распыления; 5 – поток пара; 6 – поворотная заслонка; 7 – изделие; 8 – покрытие; 9 – напуск реактивного газа; 10 – экраны; 11 – вакуум-откачка

Таким образом, теория процесса вакуумного конденсационного напыления методом термического испарения связана с теорией испарения и теорией конденсации пара.

Теплота испарения определяется по следующей формуле:

$$\lambda = q = \Delta U + RT,$$

где  $\lambda$  – теплота испарения 1 моля жидкости;  $q$  – количество тепла, приданное системе;  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии за счет притока тепла;  $R$  – газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура.

Энергия, которую получает тело (в данном случае – испаряемый материал) извне, называется *теплом*.

Количество тепла  $q$ , приданное системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии  $\Delta U$  и на производство работы:

$$q = \Delta U + A. \quad (3.2)$$

В данном случае *работа* – это давление насыщенного пара.

Давление насыщенного пара зависит от температуры. Эта зависимость носит название «Уравнение Клапейрона-Клаузиуса» и показывает, что с повышением температуры давление пара увеличивается (рис. 3.2).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T} \Delta V,$$

где  $q$  – тепло, придаваемое системе при превращении;  $\Delta V$  – изменение объема;  $\Delta V = V_{\text{пара}} - V_{\text{жидкости}}$ .

Или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T} (V_{\text{пара}} - V_{\text{жидкости}}), \quad (3.3)$$

где  $V_{\text{пара}}$  – объем пара;  $V_{\text{жидкости}}$  – объем жидкости.

Например, при испарении Al и Cr практически установлена зависимость давления насыщенного пара от температуры (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Зависимость давления насыщенного пара от температуры при испарении Al и Cr

T, K		D, ì ðò. ñò.
Al	Cr	
1 355	1 540	10 <sup>-3</sup>
1 490	1 670	10 <sup>-2</sup>
1 640	1 825	10 <sup>-1</sup>
1 830	2 010	1

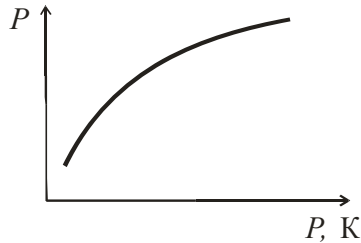


Рис. 3.2. Изменение давления насыщенного пара в зависимости от температуры

При разогреве напыляемого материала в глубоком вакууме до температуры испарения, которая будет тем ниже, чем больше вакуум, молекулы веществ, переходя в газообразное состояние, испаряются с нагреваемой поверхности подобно парам воды в воздухе. Однако в процессах образования паров воды и испарения твердых веществ в вакууме есть разница: молекулы водяного пара, сталкиваясь с молекулами воздуха, приобретают хаотическое движение, а молекулы паров в вакууме, не встречаясь с преградой (молекулами воздуха), двигаются прямолинейно.

### Уравнение Ленгмюра

Если точечный источник испарения поместить в центре шарообразного сосуда в вакууме (рис. 3.3), то стенки его покроются пленкой строго равномерной толщины, т.к. молекулярные пучки в глубоком вакууме распространяются аналогично световому потоку.

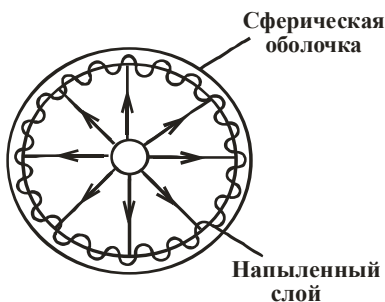


Рис. 3.3 Схема точечного источника испарения

Если же источником испарения является тигельное устройство, что более близко к технологии ВКН, то схема испарения будет другой.

Максимальная интенсивность испарения укладывается в сектор с углом  $60^\circ$  (рис. 3.4).

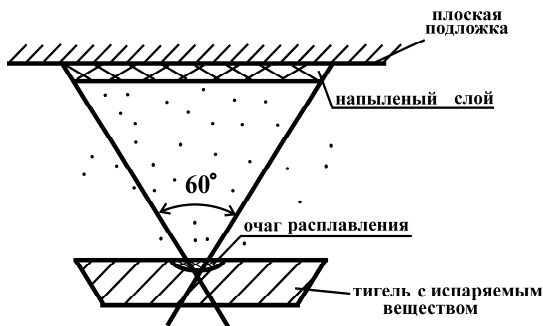


Рис. 3.4. Схема испарения в вакууме

В этом случае зависимость между скоростью испарения, давлением насыщающего пара и температурой выражается уравнением Ленгмюра.

$$\omega = D \sqrt{\frac{I}{2\pi RT}}, \quad \tilde{\alpha}/(\tilde{n}_i^2 \cdot \tilde{n}), \quad (3.4)$$

где  $\omega$  – скорость испарения, т.е. масса вещества, испаряющегося с единицы поверхности за единицу времени;  $P$  – давление насыщенного пара испаряемого материала;  $M$  – молекулярная масса испаряемого вещества;  $R$  – газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура.

Или

$$\omega = 4,4 \cdot 10^{-4} D \sqrt{\frac{I}{O}}, \quad (3.5)$$

где  $T$  – температура испарения.

Испарение вещества в результате нагревания может происходить из жидкого и твердого состояния.

### **Закон Рауля**

Связь между давлением насыщающего пара и составом испаряемого раствора выражается законом Рауля, который гласит, что парциальное давление пара над раствором изменяется пропорционально его молекулярной концентрации:

$$D_i^i = N_i^{\infty} \cdot D_i, \quad (3.6)$$

где  $D_i^i$  – парциальное давление пара  $i$ -го компонента над раствором;  $N_i^{\infty}$  – молярная концентрация  $i$ -го компонента;  $D_i$  – давление паров  $i$ -го компонента при данной температуре.

Если система многокомпонентная (бинарный раствор), то общее давление пара над раствором  $D_{\text{i\ddot{a}u}}$  равно сумме давлений паров компонентов  $D_1$  и  $D_2$ :

$$D_{\text{i\ddot{a}u}} = N_1 P_1 + N_2 P_2, \quad (3.7)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – мольные доли компонентов.

Следовательно, при постоянной температуре давление пара над раствором является линейной функцией его состава.

### Закон Кнудсена

Распределение потока пара в пространстве подчиняется законам Кнудсена.

В соответствии с I законом Кнудсена, интенсивность потока пара в направлении, который отклоняется на угол  $\varphi$  от нормали к поверхности испарителя, пропорциональна  $\cos \varphi$  (рис. 3.5).

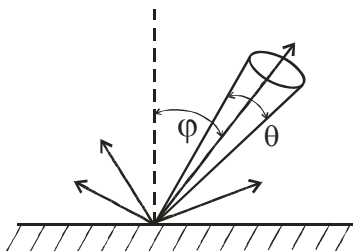


Рис. 3.5 Схема распределения потока пара в пространстве

Согласно II закону Кнудсена, количество осажденного вещества обратно пропорционально квадрату расстояния от испарителя до поверхности напыления.

$$\frac{dM_n(\varphi, r, \theta)}{dA_n} = \frac{Me}{\pi r^2} \cdot \cos \varphi \cdot \cos \theta, \quad (3.8)$$

где  $dM_n$  – количество осажденного вещества;  $dA_n$  – площадь элементарного участка подложки;  $\varphi$  – угол отклонения потока;  $\theta$  – конус испарения элементарного потока;  $r$  – расстояние от испарителя до подложки;  $Me$  – количество испаренного материала.

### 3.2. Формирование покрытий при термическом испарении

После испарения напыляемого материала происходит конденсация пара на поверхности изделия.

Осаждение покрытий целесообразно проводить при более глубоком вакууме, чтобы обеспечить необходимую длину свободного пробега молекул пара.

Длина свободного пробега – это тот отрезок пути, который проходит молекула между двумя столкновениями. Длина свободного пробега молекул зависит от:

- 1) природы вещества;
- 2) температуры;
- 3) остаточного давления в рабочей камере.

За среднюю величину свободного пробега принимают наиболее вероятное и чаще всего повторяющееся значение длины свободного пробега частицы в вакууме. Ее можно рассчитать по формуле:

$$\lambda = \frac{m \cdot c^{-2}}{3\sqrt{2}\pi d^2 P}, \quad (3.9)$$

где  $m$  – масса молекул;  $c$  – средняя квадратичная скорость молекул;  $d$  – диаметр молекул;  $P$  – остаточное давление в камере.

Эта средняя длина свободного пробега, например, при 0° будет равна:

$$\text{для } O_2 \quad \lambda = \frac{4,8}{P} \cdot 10^{-2} \text{ мм};$$

$$\text{для } N_2 \quad \lambda = \frac{4,5}{P} \cdot 10^{-2} \text{ мм};$$

$$\text{для } H_2 \quad \lambda = \frac{8,5}{P} \cdot 10^{-2} \text{ мм}.$$

Таблица 3.2

Средняя длина свободного пробега при 0 °С  
для серебра и ртути

Давление $P$ , мм рт. ст.	Средняя длина свободного пробега, см	
	Серебро	Ртуть
$10^{-2}$	0,45	0,547
$10^{-3}$	4,5	5,47
$10^{-4}$	45	54,7
$10^{-5}$	450	547

Обозначим:

$L$  – расстояние от испарителя до покрываемой поверхности;

$\lambda$  – средняя длина свободного пробега атома.

В зависимости от соотношения  $L$  и  $\lambda$  различают три типа вакуума:

– низкий, когда  $\lambda < L$  (грязная среда, слабая откачка);

– средний, когда  $\lambda \approx L$ ;

– высокий, когда  $\lambda \gg L$ .

Отсюда следует, что выбор расстояния до подложки от источника испарения должен находиться в строгой зависимости от остаточного давления.

Так, при расстоянии 10–15 см формирование покрытия возможно лишь при вакууме  $7 \div 8 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.

Если испаряемые молекулы достигают покрываемой поверхности без столкновения с молекулами остаточного газа, то увеличивается плотность, однородность структуры и прочность сцепления. При этом молекулы движутся, не теряя скорости и кинетической энергии.

Кроме того, чем выше вакуум, тем чище покрытие, т.к. при столкновении молекулы паров вещества увлекают за собой молекулы остаточного газа, образуя с ними химические соединения (оксиды, нитриды). Это свойство иногда специально используют для получения покрытий переменного состава путем напуска реактивного газа.

На структуру и адгезию покрытия существенно влияет скорость осаждения паров. Чем выше интенсивность испарения, тем лучше покрытие. Поэтому всегда желательно добиться максимального перегрева испаряемого материала.

Основные факторы, влияющие на свойства покрытий:

1. Остаточное давление газов. С ростом остаточного давления увеличивается степень загрязнения, ухудшается адгезия.

2. Интенсивность испарения. С увеличением скорости и интенсивности испарения растет адгезия; размер зерна покрытия уменьшается (это связано с увеличением центров кристаллизации).

3. Температура покрываемой поверхности. Атомы паров, осевшие на поверхность, способны перемещаться по покрытой



поверхности (мигрировать). С увеличением температуры подложки миграция растет, что способствует формированию более плотной, равномерной структуры, т.к. атомы приобретают равновесное состояние.

4. Угол осаждения, по нормали считается оптимальным.

### *Стадии формирования покрытий при ТВК*

1. Столкновение атомов и молекул парогазовой фазы с поверхностью подложки.
2. Адсорбция, поверхностная диффузия, образование зародыша (кластера).
3. Коалесценция, образование непрерывной пленки и ее рост.

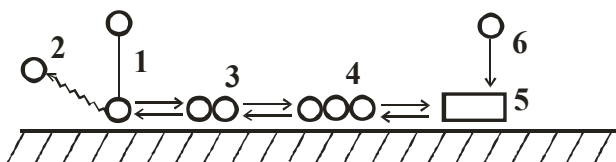


Рис. 3.6. Схема образования пленки: 1 – поток преобладающих атомов со скоростью  $V$  и энергией  $E$ ; 2 – маловероятный, но возможный процесс реиспарения; 3, 4 – процессы поверхностной диффузии с образованием кластеров (зависят от температуры и скорости поверхностной диффузии); 5 – образование устойчивой фазы и рост пленки; 6 – атом может непосредственно из паровой фазы образовать устойчивый зародыш

Коалесценция, т.е. образование сплошной пленки, идет по двум схемам (рис. 3.7).

1. Механизм Освальда.

Из-за разницы давлений больший зародыш растет за счет меньшего до тех пор, пока меньший не исчезнет (см. рис. 3.7, а).

2. Образование сплошной пленки за счет подвижности зародышей.

Слияние зародышей различных размеров происходит благодаря большей подвижности малых зародышей (см. рис. 3.7, б).

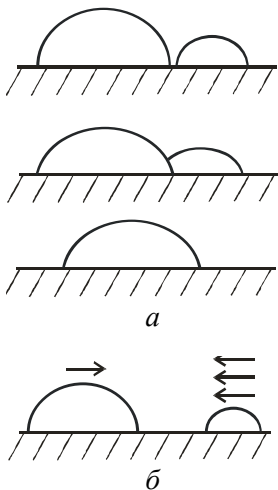


Рис. 3.7. Этапы коалесценции

### 3.3. Способы испарения

Существуют следующие способы испарения:

- 1) резистивный, т.е. электрического сопротивления;
- 2) индукционный;
- 3) электронно-лучевой;
- 4) электродуговой.

Испаритель любого типа, испаряемый материал и напыляемые изделия находятся в общей вакуумной камере.

1. При **резистивном способе** нагрев испарителя происходит за счет джоулева тепла, выделяемого в электрическом проводнике, которым является сам испаряемый материал, либо

приспособления из тугоплавких материалов, в которые загружается расплавляемый материал, по закону Джоуля-Ленца.

$$Q = 0,24I^2Rt, \quad (3.10)$$

где  $Q$  – количество тепла, которое выделяется в проводнике сопротивлением  $R$  при прохождении тока  $I$  за время  $t$ .

Испарители бывают следующих типов:

1) *проволочные*

а) в виде спирали, на которую разными способами могут навешиваться кусочки испаряемого материала – «гусарики» (рис. 3.8, а);

б) в виде цилиндрической или конусной спирали, внутрь которой подается испаряемый материал (на рис. 3.8, б показаны варианты горизонтальной и вертикальной подачи);

в) для материалов, не смачивающих поверхность нагревателя, делают комбинированную спираль, состоящую из проволоки распыляемого материала с тремя-четырьмя проволоками нагревательного элемента, чаще всего из вольфрама (рис. 3.8, в);

2) *ленточные* (рис. 3.8, *з*), у которых нагревательный элемент в виде ленты из вольфрама, молибдена, на которую помещают испаряемый материал в виде порошка, крошки.

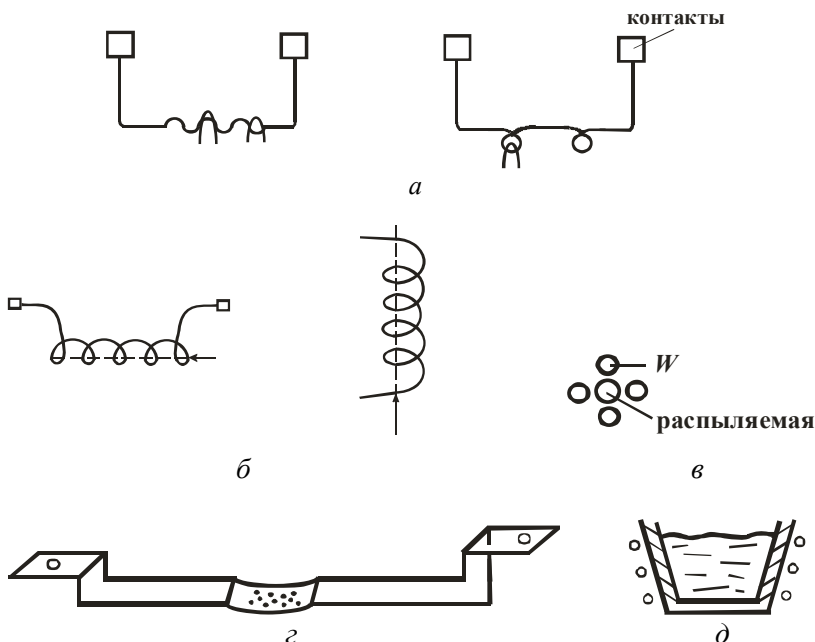


Рис. 3.8. Типы испарителей: *а, б, в* – проволочные; *з* – ленточные; *д* – тигельные

3) *тигельные* (рис. 3.8, *д*). Тигли изготавливаются из листового Mo, Ta, Zr, графита. Нагреватели в виде лодочек, тиглей (стаканов) могут выступать в роли резисторов.

Общие требования к материалу испарителя:

1. Давление пара материала тигля при температуре испарения должно быть значительно меньше давления пара испаряемого материала, т.е. вначале должен испаряться напыляемый материал.
2. Химическая инертность, отсутствие взаимодействия между испаряемым материалом и испарителем делает W, Ta, Nb, Mo оптимальными для изготовления из них тиглей.

3. Смачиваемость должна быть высокой для лучшей теплопередачи.

2. **Индукционный способ испарения** применяется для длительного испарения. При этом в вакуумную камеру вводится индуктор ВЧ-генератора, внутри его помещается тигель с напыляемым материалом или греющий элемент, на который подается распыляемый материал.

Пример испарения алюминия представлен на рис. 3.9.

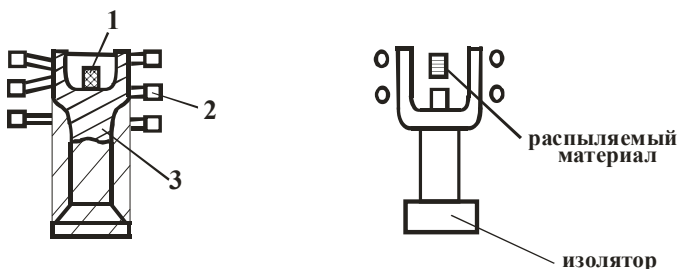


Рис. 3.9. Схема индукционного испарения: 1 — испарительный элемент из TaC; 2 — медный индуктор из трубки 6,5×4,5 мм; 3 — угольный держатель

При этом потребляемая мощность — 2,5 кВт против 11 кВт при нагреве сопротивлением.

Имеются устройства с бестигельной плавкой в индукторе, когда испаряемый материал в виде стержня вводится в индуктор. Расплав поддерживается с боков электромагнитным полем — это скин-эффект.

ВЧ-поле создается генераторами мощностью 6–10 кВт, частотой 0,4–300 кГц.

Трудность — защита индуктора от запыления.

Испарители, в которых ускоряющее поле прикладывается между катодом и испаряемым материалом — это испарители с испаряемым анодом (рис. 3.10).

3. При **электронно-лучевом испарении** разогрев и испарение материала происходит за счет интенсивной бомбардировки потоком электронов, который образуется в электронной пушке. При этом кинетическая энергия  $\vec{a}$  переходит в тепловую.

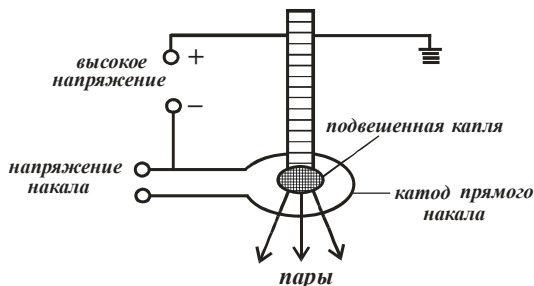


Рис. 3.10. Схема действия испаряемого анода

Температура на поверхности материала больше 3000 °С. Так как энергия передается заряженными частицами, то она может быть сконцентрирована только на локальной поверхности, а остальная часть испаряемого материала остается при более низкой температуре, что используется при избирательном составе покрытия.

Генератор электронов – электронная пушка. Источник электронов – катод из вольфрамовой проволоки. Электроны, эмитированные из катода, ускоряются подачей потенциала в несколько кВ.

В электронной пушке имеется анод с отверстием, через который электронный луч попадает в зону испарения, как показано на рис. 3.11.

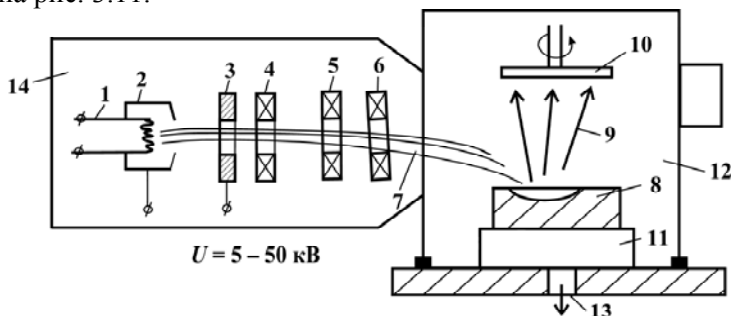


Рис. 3.11. Схема электронно-лучевого испарения: 1 – термоэлектронный катод (источник электронов); 2 – прикатодный электрод; 3 – ускоряющий анод; 4, 5 – фокусирующая магнитная система; 6 – отклоняющая магнитная система; 7 – электронный луч; 8 – испаряемый материал; 9 – поток пара; 10 – напыляемое изделия; 11 – водоохлаждаемый тигель с испаряемым материалом; 12 – вакуумная рабочая камера; 13 – вакуум-откачка; 14 – электронная пушка

4. **Метод электродугового испарения.** Электронно-лучевой нагрев требует сравнительно дорогих и сложных устройств. В ИМЕТ им. Байкова предложили использовать дуговой нагрев с фиксацией анода на испаряемом материале (мишени) (рис. 3.12).

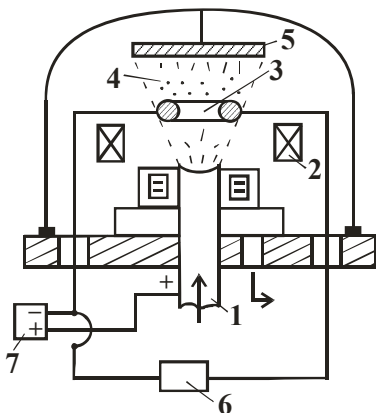


Рис. 3.12. Схема электродугового испарения: 1 – расплавленный материал (анод); 2 – система стабилизации и фокусировки разряда; 3 – кольцевой термокатод; 4 – поток пара напыляемых частиц; 5 – изделие; 6 – источник накала термокатаода; 7 – источник дугового разряда

Создают вакуум, затем для возбуждения дуги напускают аргон. Термокатод облегчает ионизацию, возбуждается дуговой разряд, который в дальнейшем горит в парах расплавленного материала. Давление в камере  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па, сила тока 150 А и более, напряжение 30–70 В.

Таким образом, наиболее изученным и простым является метод резистивного нагрева. Однако он применяется только для материалов с  $T_{пл}$  до 1000 °С. Метод индукционного испарения – для материалов с  $T_{пл}$  до 2000 °С.

При напылении на большие поверхности, например на ленту в установках непрерывного действия, наиболее целесообразным является применение метода электронно-лучевого испарения, а для увеличения толщины и прочности сцепления покрытия используют установки электродугового испарения.

## 4. ВАКУУМНОЕ КОНДЕНСАЦИОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ВЗРЫВНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ – ИСПАРИЕНИЕМ МАТЕРИАЛА

### 4.1. Сущность процесса

Основным недостатком метода термического испарения является низкая энергия потока пара, что дает конденсированные осадки (покрытие) с низкой адгезией и пониженной плотностью.

Даже при испарении электронным лучом энергия атомов не превышает 0,3 эВ, а поток пара практически полностью состоит из нейтральных атомов, т.к. степень ионизации не более 0,1 %. Следовательно, направленного и ускоренного движения частиц не происходит.

Для получения покрытия более высокого качества необходимо активизировать процесс распыления и скорость роста толщины покрытия, что возможно за счет увеличения скорости движения частиц.

С этой целью был разработан способ взрывного распыления-испарения. Кроме того, при этом методе для получения требуемого состава покрытия в плазму испаряемого материала вводят активный газ, который, вступая в химическую реакцию с продуктами испарения, образует новое соединение. Вводя газы –  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $C$ , получают соответственно нитриды, оксиды, карбиды, оксикарбонитриды. Сам процесс называется *реактивным напылением*.

При термическом испарении тоже можно было вводить реактивный газ, но в этом случае сильно сокращается длина пробега молекул ( $\lambda$ ), теряется их энергия, снижается прочность сцепления с основой ( $\sigma_{сш}$ ), производительность процесса, плотность покрытия.

Сущность ВКН взрывным распылением-испарением состоит в том, что на поверхности распыляемого материала в локальных точках создают высокие плотности энергии  $10^7$ – $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> (рис. 4.1, а). При этом твердый материал мишени, минуя расплавленное состояние, переходит в парообразное состояние, т.е. сублимирует, и реализуется распылительно-испарительный процесс.

Практически указанные плотности энергии создаются сильноточной электрической дугой катодной формы («минус» на мишень). На поверхности мишени образуются блуждающие катодные пятна, каждое из которых распадается на большое количество микропятен с высокой плотностью энергии (рис. 4.1, б).

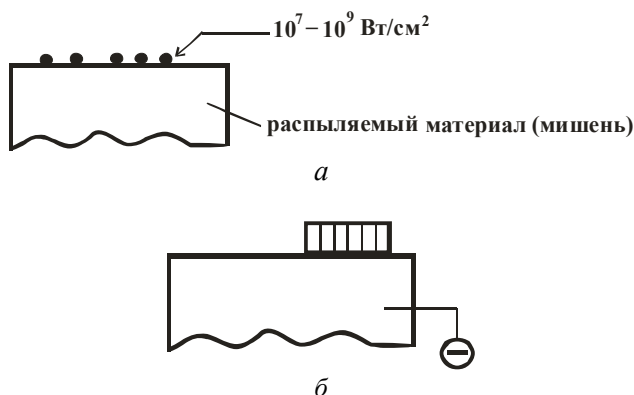


Рис. 4.1. Взрывное испарение-распыление

Из микропятен происходит выбрасывание катодных паровых струй – в этом и заключается взрывной характер распыления.

Материал этих струй состоит из ионов мишени, т.е. плазмы этого материала, поэтому процесс имеет второе название – *ионно-плазменное напыление*, или *метод КИБ* (катодно-ионная бомбардировка).

Основная часть продуктов эрозии состоит из паровой фазы. Однако практически процесс распыления-испарения сопровождается также образованием частиц конденсированной фазы. Твердые или жидкие частицы имеют размер от долей до десятков микрон и разлетаются со скоростью 1–10 м/с. Такие частицы называются *капельной фазой* потока. Переход их в покрытие недопустим. Поэтому современные установки взрывного распыления имеют устройства для отделения капельной фазы от основного потока напыляемых частиц.



## 4.2. Принципиальная схема и оборудование ВКН взрывным распылением

Наиболее эффективно процесс распыления материала осуществляется при подаче на него отрицательного потенциала источника питания. Такой разряд называют *дугой обратной полярности*, или *дугой катодной формы*.

На рис. 4.2 показана принципиальная схема вакуумного напыления покрытий распылением катода дугой низкого давления с использованием электродугового испарителя.

Установка работает следующим образом. После загрузки деталей в манипулятор и установки мишени рабочую камеру 12 герметизируют и создают вакуум  $10 \div 10^{-1}$  Па. Между распыляемым материалом – катодом 2 – и медным водоохлаждаемым анодом 4 возбуждается дуговой разряд от источника тока 1. Для первоначального возбуждения дуги (пробоя межэлектродного пространства) используют вспомогательный вибрирующий электрод – электрод поджига 13. Чтобы обеспечить зажигание дуги и стабилизировать ее горение в начальный период, в рабочую камеру подают незначительное количество аргона через натекатель 14. Для удержания катодных пятен в пределах площади распыляемой мишени предусмотрена электромагнитная катушка 8. Дуговой разряд 7 существует в парах материала катода.

В отдельных катодных пятнах, состоящих, в свою очередь, из отдельных элементарных ячеек, происходит непрерывный процесс самопроизвольного распада ячеек и образования новых, сопровождающегося взрывным выбросом материала мишени. Плотность тока в катодных пятнах составляет  $10^5 - 10^7$  А/см<sup>2</sup>, а дуга выполняет роль импульсного источника теплоты. Распределение числа пятен по поверхности катода описывается законом Гаусса, а их перемещение подчинено броуновскому движению со скоростью от десятых долей до нескольких метров в секунду.

Анодное пятно перемещается по поверхности анода со скоростью около  $10^4$  м/с. Это, дополнительно к водяному охлаждению, предохраняет анод от разрушения.

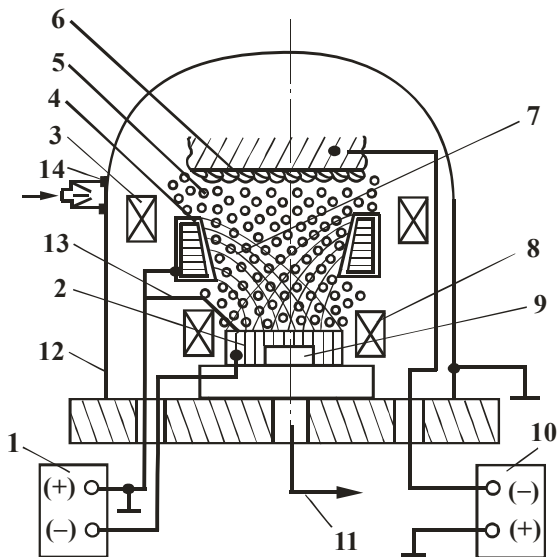


Рис. 4.2. Схема вакуумного напыления покрытий взрывным распылением катода дугой низкого давления: 1 – источник питания постоянного тока, напряжением холостого хода 60–80 В; 2 – распыляемый материал–катод (мишень); 3 – электромагнитная катушка –ускоритель частиц; 4 – медный водоохлаждаемый кольцевой анод; 5 – поток ионизированный частиц; 6 – напыленное покрытие; 7 – дуговой разряд; 8 – фокусирующая электромагнитная катушка; 9 – держатель мишени с системой охлаждения катода; 10 – высоковольтный выпрямитель для подачи ускоряющего напряжения на напыляемые изделия (подложку); 11 – вакуум–откачка; 12 – водоохлаждаемая рабочая камера; 13 – электрод поджига; 14 – натекатель реактивного газа

Пары распыленного материала, генерируемые из области катодных микропятен в виде скоростных катодных струй, проходят через дуговой разряд, в значительной мере ионизируются. В зависимости от условий ведения процесса, степень ионизации находится в широких пределах и составляет от 20 % до 90 %

со средней энергией от единиц до десятков электроновольт. Благодаря этому появляется возможность формировать поток частиц 5 в направлении поверхности напыления 6. На практике используют два способа воздействия на ионизированные частицы потока: 1) электромагнитное воздействие и 2) подачу на напыляемое изделие отрицательного потенциала от отдельного высоковольтного источника (до 1000В) – так называемое «отрицательное смещение».

Электромагнитное ускорение частиц обеспечивается электромагнитным (холловским) торцевым ускорителем 3. Для подачи на изделие отрицательного потенциала предусмотрен высоковольтный выпрямитель 10, который обеспечивает регулировку напряжения в широких пределах.

#### **4.3. Параметры режима напыления и их влияние на эффективность процесса**

Катодному распылению материала дугой низкого давления свойственны специфические параметры режима при напылении покрытий. Рассмотрим их более подробно.

Конструктивные параметры. Особенно большое влияние на стабильность процесса оказывает конструкция и размеры анодного узла.

Анодом могут быть напыляемые изделия или стенки камеры, но при этом снижается направленность потока пара. Чаще используют анод специальной конструкции – кольцевой, водоохлаждаемый. Сравнительно небольшая площадь анода и слабое охлаждение приводят к быстрой его эрозии. Величина нагрева анода, в основном, определяется длиной дуги. Для снижения теплового режима анода увеличивают до определенного значения длину дуги. Обычно расстояние между анодом и катодом выбирают в пределах 50–100 мм. Увеличение расстояния повышает степень ионизации потока пара, однако производительность распыления снижается.

Большую роль играет конструкция магнитной системы стабилизации катодного пятна на торце распыляемого материала. Передвижение катодного пятна вне торца отрицательно влияет на возможность управления потоком частиц. Особенно большое значение на формирование потока частиц и их энергию

оказывает конструкция магнитного ускорителя и параметры его работы.

Конструктивные параметры закладываются при проектировании и изготовлении установок. В процессе работы необходимо поддерживать их исходное состояние.

Энергетические параметры режима работы распылителя. Наибольшее влияние на эффективность процесса оказывает удельная мощность дугового разряда, а также потенциал смещения, подаваемый на напыляемое изделие, и индукция магнитного поля. Эти параметры определяют среднюю энергию ионов, энергию плазменной струи, плотность потока ионов и другие показатели.

С повышением удельной мощности дуги возрастает скорость распыления катода и соответственно производительность напыления. При этом растут показатели параметров потока частиц. Удельная мощность дуги регулируется двумя параметрами: силой тока дуги и площадью распыляемого катода. Напряжение дугового разряда изменяется мало и составляет 30–40 В. При заданных размерах площади распыляемого материала основным энергетическим параметром является сила тока дуги. Современные установки позволяют вести процесс при силе тока от 20 до 1000 А. Наиболее часто используемые значения тока составляют 100–300 А (плотность 1–20 А/см<sup>2</sup>). При больших плотностях тока резко увеличивается количество конденсированной фазы в паровом потоке. Минимальные значения тока выбирают, исходя из условий стабильной устойчивости разряда.

Индукция магнитного поля наибольшее влияние оказывает на плотность потока ионизированных частиц. Обычно величину индукции  $B$  изменяют в пределах от 0 до 4,5 мТл.

Потенциал смещения оказывает преимущественное влияние на скорость ионного травления исходной поверхности напыления и скорость конденсации.

Параметры распыляемого материала. Для взрывного распыления катода дугой низкого давления применяют материал в форме дисков (диаметром 50–100 мм и толщиной 15–20 мм), стержней и др. Обычно площадь распыляемой поверхности составляет 20–30 см<sup>2</sup> и более. Этому соответствует плотность тока 5–20 А/см<sup>2</sup>. При эрозии катода на поверхности диска образуется

чашеобразное углубление. Стабильность процесса зависит от температуры распыляемого материала. Повышение температуры нарушает кинетику блуждания катодных пятен, увеличивает количество конденсированной фазы в потоке.

#### Параметры, характеризующие внешние условия напыления.

Для стабилизации дугового разряда давление в камере поддерживают на уровне  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  Па. Дистанцию напыления выбирают в пределах 200–350 мм.

Параметры потока напыляемых частиц. Изменением параметров напыления, рассмотренных ранее, удается создавать потоки с широким диапазоном показателей: плотность потока частиц  $10^{20}$ – $10^{21}$  частиц/(см<sup>2</sup>·с); энергия частиц 5–10 эВ; степень ионизации 20–90 %; скорость движения частиц  $10^3$ – $10^5$  м/с; количество конденсированной фазы – до 10 %.

### **4.4. Установки для ВКН взрывным дуговым распылением**

Создано несколько типов установок высокоскоростного распыления дугой низкого давления. Наибольшее распространение получили установки типа «Булат». На рис. 4.3 приведена схема такой установки с одним испарителем.

Базовым элементом установки является камера 1 с водяным змеевиковым охлаждением. Откачные насосы 5 обеспечивают в камере вакуум до  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  МПа. Для вымораживания паров масла предусмотрена азотная ловушка 6. Дуговой разряд возбуждается между водоохлаждаемым анодом 8 и распыляемым материалом – катодом 9. Для первоначального возбуждения дуги служит вспомогательный электрод 11. Электродуговой ускоритель плазмы 10 работает от силового специализированного источника постоянного напряжения. Для экстракции из плазменного потока и ускорения ионов в направлении напыляемого изделия использован высоковольтный источник питания 7. От него на напыляемое изделие 2 подается отрицательное смещение от десятков вольт до 2–3 кВ. В более совершенных установках типа «Булат» предусмотрены несколько испарителей (до шести). Электромагнитные катушки выполняют следующие функции: стабилизация катодного пятна на заданной поверхно-

сти распыляемого материала; фокусировка и ускорение потока напыляемых частиц; отклонение заряженных частиц с целью сепарации потока.

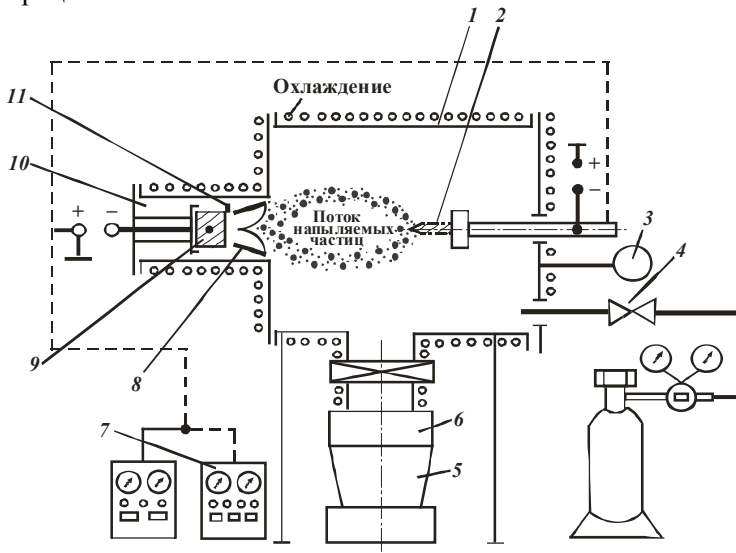


Рис. 4.3. Примерная схема установки типа «Булат»

Установки снабжены устройством для автоматического напуска газа в виде игольчатого натекания 4. Атмосфера камеры контролируется масс-сектрометром 3. Благодаря этому появляется возможность создания плазменных пучков с регулируемым содержанием ионов различных элементов. Выпускаются и другие установки аналогичного назначения («Пуск», «Юнион» и др.), которые в основном применяются для упрочнения различного вида инструмента. Для нанесения жаростойких покрытий на лопатки ГТД используют установки МАП-1 с центральным расположением катода и периферийным размещением лопаток.

#### 4.5. Применение ВКН взрывным распылением

Вакуумное конденсационное напыление взрывным распылением материала дугой низкого давления может быть использовано для нанесения покрытий различного назначения из мно-

гих материалов. Особенное распространение метод получил при вакуумном реакционном напылении износостойких и защитных покрытий различного назначения.

Преимущества этого метода следующие: универсальность по напыляемым материалам и покрытиям; высокая производительность процесса ( $v_f = 1 \div 3$  мкм/мин и выше); высокое качество покрытий, особенно адгезионная прочность; получение покрытий с равномерной толщиной. Энергетический КПД процесса составляет 0,1–0,2 и выше. К преимуществам следует также отнести слабое проявление эффекта избирательного испарения элементов.

Недостаток метода – наличие в потоке значительного количества конденсированной фазы. Это усложняет установки для напыления из-за введения новых узлов для сепарации потока.

Наибольшее практическое применение метод получил для напыления защитных покрытий из нитрида титана. При использовании в качестве распыляемого материала (мишени) титана или его сплавов и подавая в качестве реактивного газа азот, получаем покрытие золотистого цвета из  $\text{TiN}$ , имеющее высокую твердость и износостойкость. Также этим методом покрывают любые виды металлорежущего инструмента: сверла, плашки, метчики, фрезы и т.п., буровые шарошки. Стойкость инструмента с покрытием увеличивается в 2–3 раза.

Благодаря привлекательному, эстетичному виду («под золото») покрытия из нитрида титана активно используют при изготовлении столовых приборов, предметов украшения, стоматологических коронок и др. Покрывают пластины из нержавеющей стали, которые используют для отделки куполов церквей, храмов.

В качестве распыляемой мишени используют не только компактные, но и композиционные спеченные материалы, содержащие несколько исходных компонентов. Например, известен состав спеченных катодов, содержащих  $\text{Ni-Cr-Co-Al-Y}$ . Это значительно расширяет сферу использования покрытий и делает способ незаменимым для нанесения жаростойких защитных покрытий на ответственных деталях авиационно-космической техники, энергетического оборудования.

## **5. ВАКУУМНОЕ КОНДЕНСАЦИОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ИОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ**

### **5.1. Цели и задачи ионного распыления**

Необходимость разработки методов ионного распыления была вызвана следующими причинами. Качество покрытий ВКН оценивается плотностью слоя, прочностью его сцепления с основой и температурой нагрева изделия в процессе напыления. Эти показатели зависят прежде всего от энергии осаждаемых частиц, которая, в свою очередь, определяется плотностью ионного тока и скоростью движения частиц.

При термическом испарении энергия осаждаемых частиц менее 1 эВ, при взрывном распылении – до 10 эВ, а для современных условий требуется энергия частиц, достигающая  $10^4$  эВ.

Для повышения мощности ионного тока и скорости частиц при взрывном распылении увеличивается до определенных пределов отрицательный потенциал на изделия. Но это приводит к увеличению температуры их нагрева до 800 °С, что для большинства материалов является недоступным. Следовательно, необходимо повысить характеристики осаждаемых покрытий и снизить температуру изделий. Это достигается разработкой методов ионного распыления, основными из которых считаются:

- ионное распыление по диодной схеме;
- ионное распыление по триодной схеме;
- магнетронное распыление.

### **5.2. Сущность физических явлений при ионном распылении**

Сущность ионного распыления заключается в том, что распыление катода происходит за счет бомбардирования его поверхности элементарными частицами инертного ионизированного газа, т.е. плазмой.

При кинетической энергии бомбардирующих ионов, превышающей энергию связи атомов материала мишени, атомы кристаллической решетки перемещаются в новое положение, что приводит к поверхностной миграции атомов и поверх-



ностным повреждением. Происходит выбивание атомов с поверхности мишени и их выброс в газовую фазу. Этот процесс называют *физическим ионным распылением* (рис. 5.1). Кинетическая энергия частиц, необходимая для бомбардировки, составляет десятки и сотни электронвольт. Таким образом, на распыляемую поверхность должен быть направлен положительный ион с высокой энергией, достаточной для того, чтобы выбить атомы распыляемого материала, которые в дальнейшем также подвергаются ионизации. Обычно 1 ион выбивает 1–3 атома.

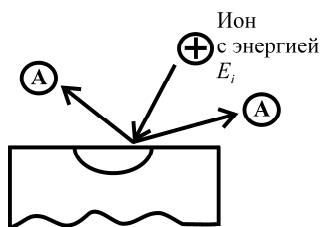


Рис. 5.1. Принципиальная схема ионного распыления

В момент соударения с распыляемым материалом ион передает часть энергии кристаллической решетке. Атом, находясь в кристаллической решетке, покидает равновесное положение и переходит в междоузлие. При этом может образоваться каскад смещенных атомов. Распыление происходит, если энергия иона превышает некоторое пороговое значение. Для большинства материалов пороговые значения лежат в интервале 1–100 эВ. По мере увеличения энергии ионов распыление усиливается. Выход атомов из распыляемого материала может происходить с глубины до 8 нм (20 атомных слоев). Продуктами распыления являются нейтральные атомы (молекулы). Доля заряженных частиц (положительных и отрицательных ионов) составляет около 1 %.

Интенсивность ионного распыления характеризуется коэффициентом распыления –  $S_i$ .  $S_i$  – это число атомов мишени, выбитых одним ионом:

$$S_i = \frac{Na}{Ni},$$

где  $Na$  – число распыленных (выбитых) атомов мишени;  $Ni$  – число бомбардируемых ионов.

Коэффициент распыления можно определить, зная потерю массы облучаемого ионами объекта.

$$S_i = 26,6 \frac{\Delta m}{A \cdot j \cdot \tau}, \quad (5.1)$$

где  $\Delta m$  – потеря массы распыляемого материала, мкг;  $A$  – массовое число атомов;  $j$  – ионный ток, мкА;  $\tau$  – время обучения, ч.

Практически определяют истинную скорость распыления – число частиц, распыленных за 1с:

$$Na = 6,15 \cdot 10^{12} \cdot S_i \cdot j. \quad (5.2)$$

Как следует из приведенных зависимостей, одним из наиболее значимых показателей эффективности процесса является коэффициент распыления. В основном этот показатель определяется энергией бомбардирующих ионов. Значение  $A_i$  должно быть выше порогового ( $E_{i_1}$ ) для каждого распыляемого материала. На рис. 5.2 показана зависимость  $S_i = f(E_i)$  в общем виде.

Область I относится к допороговым значениям энергии. Распыления материала практически не происходит. В области II энергия ионов близка к пороговой.

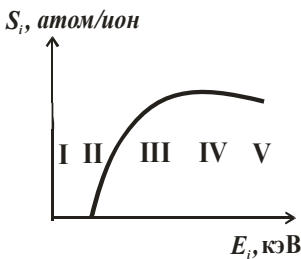


Рис. 5.2. Зависимость коэффициента распыления  $S_i$  от энергии бомбардирующих ионов  $E_i$

Процесс распыления материала интенсифицируется. С увеличением энергии ионов до значений значительно выше пороговых ( $A_i \gg E_{i_1}$ ), распыление материала резко ускоряется. При этом зависимость становится линейной (область III). Дальнейшее увеличение энергии ионов приведет к затуханию процесса (области IV и V). Ионы большую часть своей энергии рассеивают внутри распыляемого материала. При распылении сплавов наблюдается избирательность выхода атомов, связанная с различным коэффициентом распыления элементов  $S_i$ , входящих в сплав или соединение.

На практике получили распространение различные схемы ионного распыления, отличающиеся условиями образования плазмы тлеющего разряда: диодная, триодная и магнетронная.

### 5.3. Зарождение и рост слоя при ионном распылении

Процесс зарождения и роста покрытия при ионном распылении существенно отличается от формирования покрытия при термическом испарении и взрывном распылении. Это обусловлено следующими объективными факторами:

- при ионном распылении не существует критической температуры и критической плотности тока;
- меньше температура нагрева подложки;
- кинетическая энергия распыленных частиц на два порядка превосходит кинетическую энергию частиц, получаемых испарением при термическом испарении и взрывном распылении;
- некоторое число эмитированных атомов (примерно 1 %) несет электрический заряд.

Присутствие заряда на частице увеличивает его поверхностную энергию, что способствует более быстрой коалесценции (слиянию) маленьких островков зародышей с большими.

Формирование покрытий начинается с образования на подложке тонкой пленки конденсируемого материала. Сталкивающийся с подложкой атом попадает в поле сил притяжения поверхностных атомов. При этом возможны следующие ситуации взаимодействия атома с подложкой:

- атом адсорбируется и удерживается на поверхности;
- через некоторое время атом десорбируется;
- происходит мгновенное отражение налетающего атома (подобно лучу света от зеркала).

Адсорбция, как известно, подразделяется на физическую и химическую. Физическая происходит в тех случаях, когда падающие атомы и атомы подложки, взаимодействуя, не изменяют своего электронного строения.

Если же при адсорбции атом отдает или получает от подложки электрон, то реализуется хемосорбция. Энергия физической адсорбции меньше 1 эВ, химической – больше 1 эВ.

Вероятность захвата падающего атома поверхностью характеризуется *коэффициентом конденсации* –  $\alpha_{\dot{\epsilon}}$ :

$$\alpha_{\dot{\epsilon}} = \frac{N_k}{N}, \quad (5.3)$$

где  $N_k$  – количество атомов, адсорбированных на поверхности;  $N$  – общее количество падающих атомов.

При адсорбции атомов происходит обмен энергией между атомом и поверхностью. Это выражается коэффициентом *термической аккомодации* –  $\alpha_\delta$  :

$$\alpha_\delta = \frac{\dot{O}_1 - \dot{O}_2}{\dot{O}_1 - \dot{O}_0}, \quad (5.4)$$

где  $\dot{O}_0$  – температура поверхности;  $\dot{O}_1$  и  $\dot{O}_2$  – средние температуры падающих и отраженных атомов.

$$\dot{O}_{1,2} = \frac{m\upsilon^2}{3k}, \quad (5.5)$$

где  $m$  – массовое число атомов;  $\upsilon$  – средняя скорость падающих атомов;  $k$  – постоянная Больцмана.

Если падающий атом полностью отдает свою энергию подложке, т.е.  $T_2 = T_0$ , то  $\alpha_\delta = 1$  и между ними устанавливается термическое равновесие, слой растет.

Если равновесия нет, т.е.  $T_1 = T_2$ , то  $\alpha_\delta = 0$ , и роста слоя не происходит.

Образование сплошной пленки на подложке проходит несколько стадий:

- 1) образование кристаллического зародыша;
- 2) рост зародышей, образование «островков»;
- 3) коалесценция, т.е. слияние островков.

Кинетика роста покрытия зависит от энергии, которую имел атом или ион до соударения. При большой энергии она не может быть быстро поглощена основой, и атом отражается (на этом базируется катодная очистка детали).

При слишком малой энергии не будет происходить перемещение частицы по поверхности основы для отыскания устойчивого положения, что снижает качество покрытия.

Имея запас энергии, атом на поверхности может перемещаться.

Среднее перемещение атома при адсорбции  $\lambda_a$  :

$$\lambda_{\text{a}} = \sqrt{\tilde{A}_{\text{a}} \cdot \tau_{\text{I}}}, \quad (5.6)$$

где  $\tilde{A}_{\text{a}}$  – коэффициент диффузии адсорбированного атома;  $\tau_{\text{I}}$  – время жизни атома на поверхности до реиспарения.

$$\tilde{A}_{\text{a}} = a^2 \nu \exp\left(-\frac{U_{\text{S}}}{kT}\right), \quad (5.7)$$

где  $a$  – расстояние между соседними положениями равновесия атома, т.е. смещение адсорбированного атома;  $\nu$  – частота колебаний адсорбированного атома;  $U_{\text{S}}$  – энергия активации, необходимая для перехода между двумя положениями равновесия;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура атома.

$$T > T_{\text{инициал}} ,$$

но

$$\tau_{\text{I}} = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{A_{\text{a}}}{kT_0}\right), \quad (5.8)$$

где  $A_{\text{a}}$  – энергия десорбции;  $T_0$  – температура основы.

Тогда

$$\lambda_{\text{a}} = a \exp\left(\frac{A_{\text{a}} - U_{\text{S}}}{2kT}\right). \quad (5.9)$$

Атом не диффундирует по поверхности, если  $a > \lambda_{\text{a}}$ . Это возможно при  $A_{\text{a}} < U_{\text{S}}$ , и адсорбированному атому легче испариться, чем перейти в соседнее положение устойчивого равновесия. Заметная миграция начинается при  $\lambda_{\text{a}} > a$ , т.е. когда  $A_{\text{a}} > U_{\text{S}}$ . С увеличением температуры  $\lambda_{\text{a}}$  уменьшается, т.к. происходит десорбция. Поэтому температура подложки должна быть не выше определенного значения.

Высокое качество покрытия с хорошей адгезией возможно только тогда, когда между зародышем и поверхностью основы устанавливаются химические связи.

Критическими считаются зародыши такого размера, когда расстояние между ними равно среднему диффузионному пробегу адсорбированного атома. С этого времени зародыш развивается за счет захвата диффундирующих атомов. В результате кристаллический зародыш переходит в закритическую стадию, и его принято называть «островком».

Начало образования зародыша идет по двух- или трехмерной схеме:



Рост критического зародыша происходит путем прямого захвата атома из пара или присоединения диффундирующего по поверхности адсорбированного атома. Вначале возникают беспорядочно расположенные трехмерные зародыши (рис. 5.3, а), которые быстро растут, образуя характерные островки (рис. 5.3, б).

В местах встречи соседних островков происходит коалесценция (рис. 5.3, в). В результате образуется развитая сеть каналов, не заполненных конденсатом (рис. 5.3, г). В дальнейшем каналы постепенно зарастают и превращаются в отдельные поры самой разной формы, затем идет медленный процесс зарастания пор. Конечный этап – образование сплошной пленки (рис. 5.3, д).



Рис. 5.3. Стадии образования конденсированной пленки при ионном распылении

Конечные свойства покрытия во многом зависят от таких объективных факторов, как чистота и свойства материала мишени; остаточные газы в камере распыления; состав реактивного газа.

Возможности ионного распыления значительно расширяются, если распыление проводят в атмосфере, содержащей активный газ (азот, кислород, метан и др.) как добавку к инертному газу – аргону. В этом случае процесс распыления сопровождается химическими реакциями, и на подложке образуется покрытие из продуктов реакции с газом. Данный вид распыления называется *реактивным*.

Распыленные атомы выбивают большое количество адсорбированных газовых примесей со стенок рабочей камеры. Поэтому в процессе распыления в распыляющем газе появляется неконтролируемое количество примесей.

Уменьшение десорбированных газовых примесей можно осуществлять следующими способами:

- длительный прогрев или ионная очистка внутренних стенок вакуумной камеры перед рабочим процессом распыления;
- высокий вакуум;
- предварительное распыление (подложка закрыта заслонкой);
- установка защитных экранов относительно мишени и подложки.

#### **5.4. Диодная схема ионного распыления**

Диодная (или двухэлектродная) схема ионного распыления наиболее простая и состоит из катода и анода. Катод является распыляемой мишенью. Анод обычно изготавливается из нержавеющей стали. Принципиальная схема диодного распыления показана на рис. 5.4.

Распыляемый материал  $I$  в виде пластины (диска) толщиной в несколько миллиметров (с размером поверхности, близким к размеру поверхности напыляемого изделия) укрепляют на водоохлаждаемом электроде – катоде, к которому подают отрицательный потенциал от источника питания.

Другой электрод (анод)  $\delta$  помещают на расстоянии нескольких сантиметров от катода. При необходимости анод может служить опорой для установки и закрепления напыляемого изделия. На анод подается положительный потенциал от источника. Вместе с камерой анод находится под потенциалом земли.

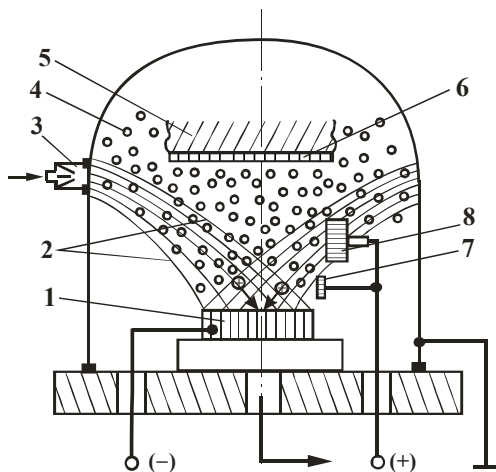


Рис. 5.4. Диодная схема ионного распыления: 1 – распыляемый материал (катод); 2 – тлеющий разряд; 3 – натекатель реактивного газа; 4 – поток напыляемых частиц; 5 – напыляемые изделия; 6 – покрытие; 7 – электрод поджига; 8 – анод

В вакуумной камере создают разряжение  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст., а затем напускают инертный газ – аргон – до остаточного давления  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  мм рт. ст. (1–10 Па).

При подаче на электроды напряжения 5–10 кВ между ними образуется тлеющий разряд, являющийся источником распыления мишени. Ионы плазмы аргона, ускоряясь в прикатодной области, бомбардируют катод, распыляя его поверхность. Однако скорость распыления катода, а следовательно и скорость конденсации, невелика и составляет 0,2–2 нм/с. Повышение напряжения способствует перегреву изделия.

Диодную схему ионного распыления применяют, в основном, для напыления тонких пленочных слоев при производстве интегральных схем и других изделий радиоэлектронной техники. Для напыления защитных покрытий эта схема неэффективна.

Существует схема диодного распыления с катодной очисткой (рис. 5.5).



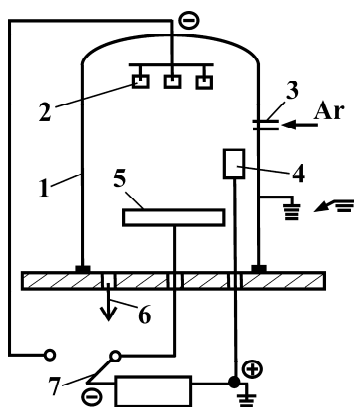


Рис. 5.5. Диодная схема ионного распыления с катодной очисткой: 1 – рабочая вакуумная камера; 2 – напыляемые изделия; 3 – натекатель реактивного газа; 4 – анод; 5 – распыляемая мишень (катод); 6 – вакуум-откачка; 7 – переключатель; 8 – источник тока

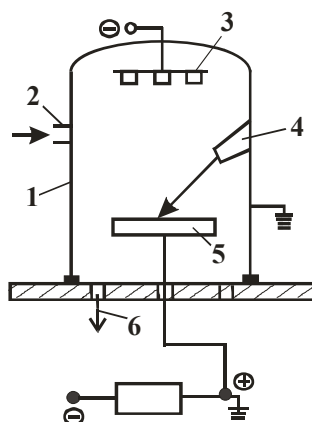


Рис. 5.6. Диодная схема ионно-термического распыления: 1 – рабочая вакуумная камера; 2 – натекатель газа; 3 – напыляемые изделия; 4 – электронно-лучевой испаритель (электронная пушка); 5 – распыляемая мишень; 6 – вакуум-откачка

После напуска рабочего газа на электрод с деталями дают отрицательный потенциал. Бомбардировкой ионами приводят очистку деталей – это называется катодной очисткой.

При этом происходит распыление с поверхности деталей оксидных загрязнений.

Затем отрицательный потенциал прикладывают к мишени и распыляют ее. Распыляемые частицы образуют покрытие на подложке.

Контролируемыми параметрами являются плотность ионного тока, давление и состав остаточных газов, температура подложки и катода.

Разновидностью и модернизированным вариантом диодной схемы является ионно-лучевое распыление, или ионно-термическое (рис. 5.6).

Цель модернизаций схемы – увеличить скорость осаждения и адгезию. Этот метод объединяет достоинства вакуумного испарения и ионного распыления. Его сущность заключается в том, что испаряемый каким-либо методом материал ионизируется в плазме разряда и ускоренно переносится на подложку, на которую дается отрицательный потенциал. В начале применяли нагреватели сопротивления, затем индукционный нагрев. Оба способа нагрева имеют недостатки: трудности испарения тугоплавких материалов; изменение стехиометрии при распылении сплавов и химических соединений; загрязнение покрытия материалом.

Этих недостатков лишен электронно-лучевой нагрев, который дает лучшие результаты (см. рис. 5.6).

### **5.5. Триодная схема ионного распыления**

Стремление повысить степень ионизации рабочего газа в тлеющем разряде и тем самым увеличить количество бомбардирующих ионов привело к созданию трехэлектродной схемы процесса. Триодная система распыления состоит из трех независимо управляемых электродов:

- дополнительного источника электронов (термокатод или горячий катод);

- анода;

- мишени (катод – распыляемый материал).

Вольфрамовый термокатод 7 (рис. 5.7) разогревается пропуском по нему тока до температуры примерно 2800 °С. При этом происходит дополнительная термоэлектронная эмиссия. Затем для возбуждения тлеющего разряда между горячим катодом 7 и анодом 8 прикладывают высокое напряжение (1,0–2,0 кВ), и в рабочую камеру напускают плазмообразующий газ – аргон – до остаточного давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. Пониженное давление обеспечивает увеличение длины свободного пробега атомов, и, следовательно, увеличение скорости роста покрытия.

Наибольшая эффективность ионизации газа достигается за счет придания электронам сложного движения. Эту роль выполняет магнитная катушка 9. Магнитное поле, действуя

на тлеющий разряд, изменяет характер движения электронов. Электроны совершают более сложные движения вокруг магнитных линий, например по спирали. При этом возрастает эффективная длина пути электронов и в результате увеличивается степень ионизации рабочего газа.

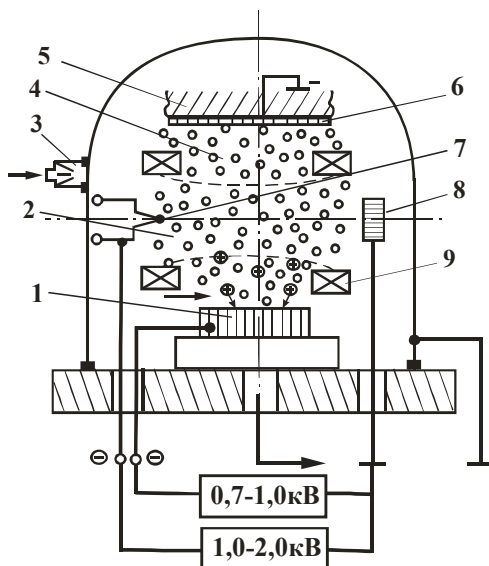


Рис. 5.7. Триодная схема ионного распыления: 1 – распыляемый материал (катод); 2 – тлеющий разряд; 3 – натекатель газа; 4 – поток напыляемых частиц; 5 – напыляемое изделие; 6 – покрытие; 7 – горячий катод; 8 – анод; 9 – магнитная катушка

Пока на мишень не подан потенциал, направленной бомбардировки ее не происходит. Но возникающие в разряде между горячим катодом и анодом ионы с низкой энергией совершают хаотичное движение, бомбардируют мишень и подложку. Этим производится дополнительная очистка подложки. Когда на мишень подается отрицательный потенциал 0,7–1,0 кВ, положительные ионы бомбардируют ее поверхность с энергией, достаточной для распыления.

Можно отметить следующие достоинства триодной схемы:

1. Распыление происходит тогда, когда на мишень подан отрицательный потенциал. При отклонении этого напряжения распыление прекращается, чего не происходит при термическом после отключения испарителя.

2. Достигаются более высокие скорости осаждения, до  $1000 \text{ \AA}/\text{мин}$ , т.е. в несколько раз выше, чем при взрывном распылении и распылении по диодной схеме (при диодной схеме –  $5 \div 20 \text{ \AA}/\text{мин}$ ). Скорость осаждения регулируется током эмиссии термокатода, напряжением на мишени, остаточным давлением в камере.

3. Более высокая адгезия и чистота слоя покрытия.

4. Возможность получения комбинированных слоистых осадков, с плавным переходом состава за счет последовательно или одновременного распыления нескольких мишеней из различных материалов.

По триодной схеме работают промышленные установки типа УВН-Р, УВН-75Р-2, УВН-75П-1.

## 5.6. Магнетронные схемы ионного распыления

Во всех схемах ионного распыления, рассмотренных выше, распыление катода происходит за счет воздействия ускоренных ионов, генератором которых является тлеющий разряд и плазменный ускоритель.

Тлеющий разряд возбуждается при подаче высокого напряжения 2–5 кВ к двум электродам, помещенным в рабочую вакуумную камеру, в среду инертного газа при низком давлении 0,1–10 Па. Образовавшиеся в разряде положительно заряженные ионы ускоряются и распыляют поверхность катода. Однако эти способы обеспечивают сравнительно низкие скорости осаждения ( $0,2\text{--}2,0 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Наличие высокого напряжения (2–5 кВ) вызывает интенсивный нагрев подложки и осадка (иногда до  $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а сравнительно высокие давления рабочего газа (1–10 Па) дают некоторое загрязнение пленки (осадки).

Частично устранить эти недостатки и существенно увеличить скорость распыления можно повышением плотности ионного тока на поверхности мишени. Это условие реализуется

в специальных низковольтных устройствах, которые называются *магнетронными системами ионного распыления*. В этих системах напряжение питания не превышает 1000 В, а повышение плотности ионного тока достигается за счет наложения скрещенных электрических и магнитных полей.

Эффект увеличения ионного тока в тлеющем разряде в результате воздействия магнитного поля впервые был обнаружен Пеннингом в 1936 г. В проведенных в 50-х и 60-х годах исследованиях советских и зарубежных ученых было установлено, что при наложении магнитного поля тлеющий разряд скачком переходит в сильноточный с интенсивным образованием ионов. Эти работы дали толчок развитию первых магнетронных распылительных систем (МРС).

В этих устройствах электроны, эмитируемые с мишени под действием ионной бомбардировки, захватываются магнитным полем и совершают сложные циклоидальные движения по замкнутым траекториям вблизи поверхности мишени. Высокая плотность ионного тока (на 2 порядка выше, чем в обычных диодных распылительных системах) и большая удельная мощность на мишени резко, в 50–100 раз увеличивает скорость распыления материалов. В то же время локализация электронов вблизи мишени предотвращает бомбардировку ими подложек, в результате чего снижается температура и уменьшаются дефекты создаваемых структур. Увеличение скорости распыления с одновременным снижением давления рабочего газа уменьшает степень загрязнения осадков газовыми включениями.

Раскроем принцип действия магнетронно-распылительных систем.

Основными элементами устройства являются катод-мишень, анод, магнитная система, располагающаяся в вакуумной камере.

Под распыляемым катодом (мишенью) 1 (рис. 5.8) располагаются магниты 2. Силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы. При подаче постоянного напряже-

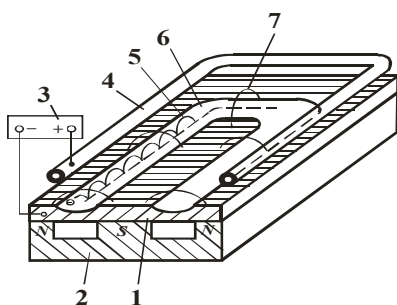


Рис. 5.8. Схема магнетронной распылительной системы с плоской мишенью: 1 – катод-мишень; 2 – магнитная система; 3 – источник питания; 4 – анод; 5 – траектория движения электрона; 6 – зона распыления; 7 – силовая линия магнитного поля

даваемой с одной стороны магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны – поверхностью мишени  $\ominus$ , отталкивающей электроны в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон частично теряет полученную от электрического поля энергию.

Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем он попадет на анод, затрачивается на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к усилению концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это, в свою очередь, увеличивает интенсивность ионной бомбардировки мишени и рост скорости осаждения.

Схема действия промышленной установки магнетронного распыления приведена на рис. 5.9.

Силовые линии в виде дуг замыкаются между полюсами  $N-S$ , образуя неоднородное магнитное поле. Над катодом находится кольцевой анод 8. При подаче постоянного напряжения (300–1000 В) между катодом и анодом возникает электрическое

ния 300–800 В между катодом 1 и анодом 4 возникает неоднородное электрическое поле и возбуждается аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля у распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму непосредственно у мишени. Электроны, эмитируемые из катода, под воздействием скрещенных магнитного и электрических полей движутся по циклоидальным траекториям в плоскости, параллельной плоскости катода, образуя область замкнутого дрейфа 5. Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны – поверхностью мишени  $\ominus$ , отталкивающей электроны в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон частично теряет полученную от электрического поля энергию.

поле напряженностью  $E$  и возбуждается тлеющий разряд. Силовые линии электрического поля пересекаются с магнитными силовыми линиями  $B$ .

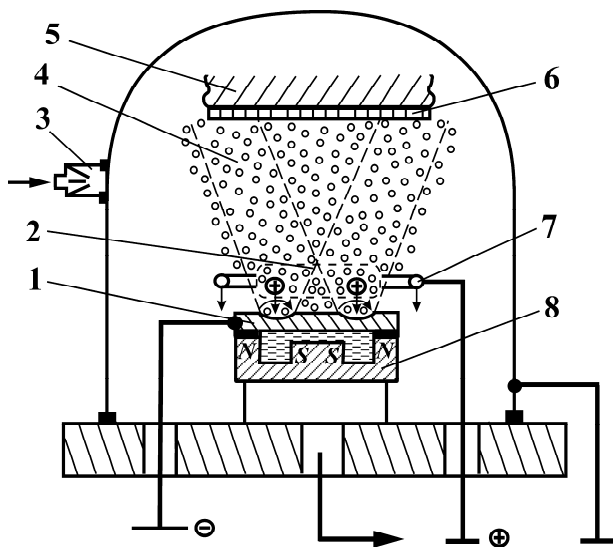


Рис. 5.9. Схема действия установки магнетронного распыления: 1 – распыляемый материал (катод) – мишень; 2 – тлеющий разряд; 3 – натекатель газа; 4 – поток напыляемых частиц; 5 – напыляемое изделие; 6 – покрытие; 7 – анод; 8 – постоянные магниты

Электроны, эмитируемые катодом под воздействием скрещенных полей, движется по циклоидальным траекториям. В плоскости, параллельной плоскости катода, образуется область замкнутого дрейфа электронов. При движении электроны испытывают многократные соударения с атомами рабочего газа и ионизируют их. Электроны, потерявшие большую часть своей энергии, попадают на анод. Сложное замкнутое движение электронов и обуславливает возрастание концентрации бомбардирующих ионов распыляемого материала. Зона интенсивного распыления поверхности имеет вид замкнутой дорожки, размеры и форма которой определяются геометрией магнитной системы.

В кольцеобразной зоне степень ионизации рабочего газа приближается к 100 %. Это позволяет получить высокую плотность ионного тока, достигающего 100–200 мА/см<sup>2</sup>. Благодаря этому скорость распыления приближается к скорости электронно-лучевого термического испарения или взрывного распыления катода дугой низкого давления, но нагрев мишени значительно ниже и главное – не изменяется состав. Предельная скорость распыления определяется теплопроводностью распыляемого материала и условиями его охлаждения. Применяемое водяное охлаждение катода предотвращает его высокий нагрев и оплавление.

Магнетронные распылительные системы позволяют использовать мишени с различными пространственными формами, например цилиндрического типа. Мишень имеет трубчатую форму. Магнитная система является основным конструктивным элементом магнетрона. Она должна формировать у поверхности мишени поле заданной конфигурации и величины с минимальным рассеиванием для создания ловушки для электронов. При использовании трубчатой мишени магнитная система может устанавливаться внутри трубы либо снаружи. Если магнитная система установлена внутри, то распыляется внешняя поверхность катода (рис. 5.10, а), а если снаружи, то распылению подвергается внутренняя поверхность катода (рис. 5.10, б).

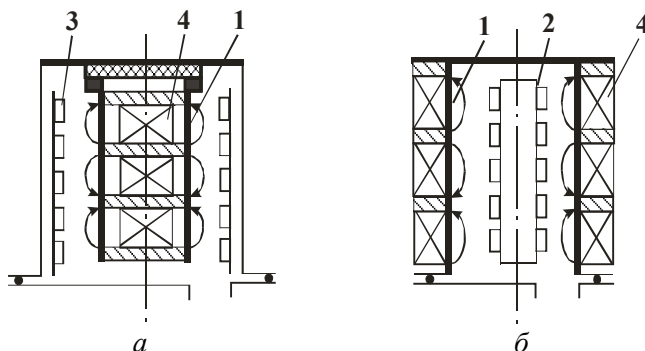


Рис. 5.10. Конструктивные схемы магнетронных систем распыления: 1 – катод-мишень; 2 – анод; 3 – подложкодержатель; 4 – магнитная схема (стрелками показано направление силовых линий магнитного поля)



В таблице приведены сравнительные характеристики систем ионного распыления.

Сравнительные характеристики систем ионного распыления материалов

Характеристики систем	Названия систем				
	Диодная с плоской мишенью	Диодная ВЧ с цилиндрической мишенью	Триодная	Магнетронная	
				с конической мишенью	с плоской мишенью
1	2	3	4	5	6
Давление, Па	10	0,5	0,07	0,3–0,7	0,1–0,5
Напряжение на мишени, кВ	3–5	1–3	0,5–1,0	0,4–0,7	0,4–0,7
Удельная мощность, Вт/см <sup>2</sup>	2	5	5–10	80	100
Плотность ионного тока, mA/см <sup>2</sup>	1	5	5	160	200
Расстояние между мишенью и подложкой, см	10	10	40	25	5
Скорость осаждения (по меди), нм/с	0,5	0,8	2	3	30
Вид движения подложек	неподвижные на плоскости	неподвижные на барабане	планетарное вращение	планетарное вращение	линейное перемещение
Температура разогрева подложки, °С	250–300	250–300	70	50	80

Окончание табл.

1	2	3	4	5	6
Степень использования материала мишени, %	60–80	60–80	30	30	60 – 80
Эффективность распыления $\times 10^{-8}$ , см <sup>3</sup> /Дж	7	25	20	35	35

Судя по основным показателям процесса, магнетронные системы ионного распыления являются более эффективными и технологичными.

## **6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ НИТРИДА ТИТАНА НА РЕЖУЩИЙ ИНСТРУМЕНТ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ**

Технология нанесения нитридтитановых покрытий включает в себя очистку и разогрев поверхности изделия (деталей машин, инструмента) в вакууме путем бомбардировки ионами материала катода, затем последующую конденсацию на очищенную поверхность подложки материала распыляемой мишени при одновременной подаче в камеру газа-реагента.

Технологический процесс нанесения износостойких покрытий на инструменты можно разделить на следующие периоды:

- 1) подготовительный;
- 2) ионная очистка тлеющим разрядом;
- 3) нанесение покрытий;
- 4) охлаждение изделий и выгрузка.

**Подготовительный период** включает в себя следующие операции:

- подготовка инструмента к упрочнению;
- загрузка его в вакуумную камеру;
- вакуумная откачка.

В установке можно упрочнять плоские и осевые режущие инструменты длиной (высотой) не более 250 мм, покрываемая поверхность которых является выпуклой или плоской.

Упрочнять можно инструменты из сталей с температурой отпуска не ниже 400–450 °С (быстрорежущие, Х12М, ХВГ и т.д.), а также твердосплавные пластины.

Упрочняющие покрытия обычно наносятся на рабочие поверхности инструмента, которые при переточках не обрабатываются. Шероховатость обработанных (упрочняемых) рабочих поверхностей должна быть не более  $0,8R_a$  по ГОСТ 2789–73. На нерабочих поверхностях (хвостовики, корпуса, державки) чистота обработки не имеет существенного значения, однако наличие окалины, ржавчины, пор и трещин не допускается. Эти дефекты должны быть устранены при подготовке инструмента к упрочнению.

Подбираются однородные изделия для одновременной загрузки в вакуумную камеру:

- по марке материала;
- по массе изделия;
- по способу заточки.

Изделия не должны иметь следов прижогов, следов предварительной термообработки (окалины), должны быть защищены все следы припоя, «вороненные» изделия к нанесению износостойких покрытий не допускаются.

К поверхности изделий предъявляют особые требования, т.к. различные загрязнения приводят к резкому ухудшению характеристик покрытия. Существует два варианта промывки.

#### **Первый вариант**

Промывка горячим моющим раствором в ультразвуковой ванне. Температура раствора и время промывки зависят от размеров, степени загрязненности промываемых изделий. Промывка ультразвуком предназначена для очистки изделий от жировых и механических загрязнений.

Промывка изделий горячей водой при температуре 60–80 °С. Эта промывка предназначена для очистки от щелочных пленок, оставшихся на поверхности изделий.

Сушка изделий в сушильных шкафах в течение 15–20 мин.

Протирка изделий бязью, смоченной спиртом, перед загрузкой в вакуумную камеру.

## **Второй вариант**

1. Промывка изделий бензином и ацетоном для очистки от жировых и механических загрязнений.

2. Протирка изделий бязью, смоченной спиртом, перед загрузкой в вакуумную камеру.

Высшая степень чистоты поверхности обрабатываемых изделий является неременным условием получения качественных покрытий.

Для технологической оснастки требования по чистоте обработки те же, что и для нерабочих поверхностей изделия. Промывка технологической оснастки должна производиться так же, как и промывка изделий.

Технологическая оснастка должна обеспечивать:

- надежное крепление изделий;
- выдержку зазора между рабочими гранями не менее 2 мм;
- одинаковое удаление всей обрабатываемой партии изделий от торца катода испарителя, причем покрываемая поверхность изделий должна находиться перпендикулярно к направлению плазменного потока.

Материал оснастки для напыления твердосплавных пластин должен выдерживать температуру 800–1000 °С, не деформироваться и не выделять газы.

Изделия, упрочняемые с вращением вокруг оси, устанавливают совместно с оснасткой в гнезда механизма вращения. Изделия, которые можно упрочнять без их вращения вокруг своей оси, устанавливают в специальные кассеты или приспособления.

Загрузка изделий в вакуумную камеру производится в перчатках из хлопчатобумажной безворсной ткани (для выгрузки из вакуумной камеры необходимо применять другие хлопчатобумажные перчатки, т.к. напыленный слой может отслаиваться при несоблюдении технологического режима напыления). Если загрузка в вакуумную камеру не производится сразу после промывки, то чистые изделия должны храниться в специальных кассетах в сушильных шкафах.

Желательно в рабочую камеру установки загружать изделия, предварительно нагретые до 120–200 °С. Загрузку изделий в камеру производят при отключенных источниках питания.

**Вакуумная откачка.** Перед откачкой вакуумной камеры прогреть камеру до температуры 60–80 °С. Прогрев вакуумной камеры предназначен для предотвращения конденсации и удаления паров воды с поверхности стенок камеры, а также для обезгаживания в процессе откачки.

Выключить насосы, нажав кнопку «форвакуумные насосы». Открыть вакуумный канал откачки диффузионного насоса нажатием кнопки «высоковакуумная откачка».

Включить электронагреватель диффузионного насоса, нажав на кнопку «дифнасос», и прогреть в течение 35–40 мин.

Загрузить изделие в вакуумную камеру, закрыть дверцу камеры, закрыть клапан диффузионного насоса и открыть клапан форвакуумной откачки камеры кнопкой «откачка камеры».

Откачать воздух в камере до давления  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. (6,65 Па).

Закончить форвакуумную откачку камеры, закрыв клапан форвакуумной откачки. Открыть клапан диффузионного насоса и электромеханический затвор, нажав на кнопку «затвор».

При достижении давления в вакуумной камере  $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. ( $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па) отключить нагрев воды и подать холодную воду. При дальнейшем откачивании и охлаждении установки достигается вакуум  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. ( $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па).

**Ионная очистка и нагрев.** Включить источник высоковольтный и установить на подложке напряжение не менее 1,1 кВ.

Подать воду на охлаждение испарителей. Визуально проверить наличие протока воды перед испарением.

В случае необходимости вращения изделия включить механизм вращения. Механизм вращения необходимо включать только при полной очистке и напылении инструмента.

Потенциометрами выводят ток на фокусирующих катушках до 0,2 А. Потенциометрами «стабилизирующая катушка» установить первоначальный ток 0,2–0,3 А.

Включить электродуговые испарители. При загорании дуги установить ток стабилизирующей катушки равным 0,6–0,8 А. Установить ток дуги электродуговых испарителей в пределах 80–120 А.

В процессе ионной обработки происходит нагрев изделия. Температура измеряется фотопирометром «Смотрич». Для изделий, выполненных из быстрорежущих сталей (P18, P6M5 и др.), верхний предел ионного нагрева составляет 550 °С. Для изделий из твердого сплава он равен 600–800 °С.

Следует обратить внимание, что скорость нагрева острых кромок может быть значительно выше, чем изделия. Поэтому пирометр следует наводить на острые кромки.

Необходимо следить за скоростью роста температуры изделий; она регламентируется прогревом всей массы деталей по сравнению с температурой кромок и газовой выделением с поверхности изделий. Давление в камере не должно превышать  $10^{-4}$  мм рт. ст. ( $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па).

Скорость нагрева можно регулировать высоким напряжением (от 1,1 до 1,5 кВ), током дуги испарителей (от 80 до 120 А), количеством работающих испарителей, током в фокусирующих катушках и, в случае необходимости, выключением испарителей на короткий промежуток времени.

Окончание процесса очистки и нагрева определяется по отсутствию микродуг на изделиях (о чем свидетельствует отсутствие бросков тока и напряжения на подложке) и достижением рабочей температуры.

***Нанесение покрытий.*** По достижению требуемой температуры изделий проводится этап осаждения (напыление) покрытия.

Процесс осаждения покрытий предназначен для нанесения упрочняющего покрытия на обрабатываемый инструмент в атмосфере реакционного газа. В процессе напыления происходит конденсация на подложку испаренного материала катода, взаимодействующего с атомами легирующего газа, который напускается в объем камеры с помощью автоматического натекавателя, что приводит к образованию на поверхности изделий покрытия из нитрида титана.

Для перехода к процессу осаждения потенциометром «регулирование напряжения» снижаем напряжение и устанавливаем опорное напряжение до 150–300 В в зависимости от технологии, не выключая электродуговые испарители, с подачей реак-

тивного газа в вакуумную камеру и создаем давление в вакуумной камере 0,13–0,65 Па ( $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.).

Устанавливаем потенциометром ток в фокусирующей катушке электродуговых испарителей 0,6–0,8 А, ток дугового разряда в пределах 100–130 А.

Время осаждения покрытия составляет 20 мин. При вращении изделия время увеличивается примерно в 2,5 раза при работе одного испарителя.

Температуру изделия поддерживают постоянной путем изменения опорного напряжения (но не ниже 100 В).

**Охлаждение и загрузка изделий.** После осаждения покрытия выключить электродуговые испарители, напряжение снизить до минимума и выключить источник питания. Закрыть затвор. Прекратить подачу реакционного газа в вакуумную камеру.

Отключить механизм вращения, если он был включен.

Отключить подачу охлаждаемой воды через 3–5 мин после отключения электродуговых испарителей.

Охладить изделие в вакуумной камере до температуры 100 °С и ниже. При более высоких температурах может произойти растрескивание покрытия.

Напустить в камеру воздух.

Открыть дверцу и, не выключая вентиляции вакуумной камеры, произвести выгрузку напыленных изделий в противопульных respirаторах и хлопчатобумажных перчатках. По окончании выгрузки отключить вентиляцию.

**Окончание работы.**

1. Включить источник питания.
2. Выключить нагреватель диффузионного насоса.
3. Уменьшить расход воды.
4. Закрыть диффузионный насос.
5. Выключить форвакуумный насос.
6. Закрыть редуктор баллона с газом.
7. Перекрыть подачу воды на установку.

## Список литературы

1. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 415 с.
2. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
3. Кудинов В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В.В. Кудинов, Г.В. Бобров. – М.: Металлургия, 1992. – 432 с.
4. Данилин Б.С. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982. – 73 с.
5. Майсель Л. Технология тонких пленок: справочник / Л. Майсель, Р. Глэнг. – М.: Советское радио, 1977. – 754 с.
6. Верещака Д.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями / Д.С. Верещака. – М.: Машиностроение, 1993. – 336 с.
7. Коломыцев П.Т. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов / П.Т. Коломыцев. – М.: Металлургия, 1991. – 176 с.
8. Современные технологии в производстве газотурбинных двигателей / под ред. А.Г. Братухина [и др.]. – М.: Машиностроение, 1997. – 416 с.
9. Елисеев Ю.С. Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиадвигателестроении: учеб. пособие для вузов / Ю.С. Елисеев, Н.В. Абраимов, В.В. Крымов. – М.: Высшая школа, 1999. – 525 с.



Учебное издание

АНЦИФЕРОВ Владимир Никитович,  
ГОРЧАКОВ Александр Иванович,  
КРИВОНОСОВА Екатерина Александровна,  
МАТЫГУЛЛИНА Елена Вячеславовна,  
ХАНОВ Алмаз Муллаянович

**ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОКРЫТИЙ.  
ВАКУУМНОЕ КОНДЕНСАЦИОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ  
ПОКРЫТИЙ**

Учебное пособие

Редактор и корректор Л.С. Лыкова

Лицензия ЛР № 020370

---

Подписано в печать 22.12.06. Формат 60×90/16.  
Набор компьютерный. Усл. печ. л. 4,75. Уч.-изд. л. 4,0.  
Тираж 50 экз. Заказ № 207.

---

Издательство  
Пермского государственного технического университета.  
Адрес: 614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.  
Тел. (342) 2–198–033