# СПРАВОЧНИК оператора установок по нанесению покрытий в вакууме

Москва
«Машиностроение»
1991

ББК 34.52-5-08я2
С74
УДК 621.793.1.06-05

Авторы: **А. И. Костржицкий, В. Ф. Карпов, М. П. Кабанченко, О. Н. Соловьева**

Рецензент Е. З. Постоловский

С74 **Справочник** оператора установок по нанесению покрытий в вакууме /*А. И. Костржицкий, В. Ф. Карпов, М. П. Кабанченко* и др.—М.: Машиностроение, 1991. — 176 с: ил.
ISBN 5-217-00833-4

Изложены основы технологии получения покрытий испарением и конденсацией в вакууме, описаны конструкции испарительных систем, вакуумного оборудования для получения покрытий Рассмотрены способы подготовки поверхности изделий перед металлизацией, даны рекомендации по химической, электрофизической и термической подготовке поверхностей подложек и внутрикамерных устройств. Рассмотрено получение покрытий ионным и термическим напылением металлов и сплавов, карбидов, нитридов и их аналогов.

Для операторов 3—6-го разрядов установок по нанесению покрытий в вакууме, может быть полезна инженерно-техническим работникам соответствующих отраслей.

С $\frac{2704070000-517}{038(01)-91}$ 255—90 ББК 34.52.5-08я2

ISBN 5-217-00833-4

© А. И. Костржицкий, В. Ф. Карпов, М. П. Кабанченко и др., 1991

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Интенсивное развитие метода испарения и конденсации в вакууме за последние 20 лет обусловлено универсальностью технологии, высокой производительностью процесса нанесения покрытий, малой энергоемкостью и рядом других преимуществ по сравнению с традиционными методами получения покрытий различного функционального назначения (гальваническим осаждением, плакированием, плазменным напылением, катодным распылением). Одно из основных преимуществ метода испарения и конденсации в вакууме — экологически чистая технология.

Постоянно возрастающие потребности народного хозяйства в покрытиях различного назначения и разнообразие номенклатуры металлизируемой продукции обусловили появление широкого класса специальных вакуумных установок, предназначенных для решения конкретных производственных задач — металлизации рулонных и полосовых материалов, нанесения защитных, износостойких, декоративных покрытий на металлические и неметаллические материалы, изготовления различных пленочных элементов изделий электронной техники. Развитие и совершенствование вакуумного оборудования, возрастание сложности технологических процессов нанесения покрытий требуют подготовки специалистов для обслуживания оборудования, ведения процесса нанесения различных покрытий с применением современного оборудования, контроля и управления процессом металлизации.

Несмотря на значительный объем литературных данных в области теории испарения и конденсации металлов и сплавов в вакууме, исследований структуры, свойств и возможных областей применения вакуумных покрытий, в отечественной литературе практически нет информации для обслуживающего персонала по правилам эксплуатации установок, технике ведения процесса нанесения покрытий, подготовке поверхности различных металлических и неметаллических подложек перед нанесением покрытий. Эти обстоятельства определили необходимость создания систематизированного справочника для операторов установок по нанесению покрытий в вакууме.

В основе книги — результаты экспериментальных исследований, выполненных авторами в Одесском технологическом институте им. М. В. Ломоносова, практический опыт, накопленный сотрудниками лаборатории в период 1961—1988 гг. по освоению технологии нанесения защитных вакуумных покрытий, а также справочно-информационный материал, собранный авторами на основании обобщения и систематизации научного и производственного опыта отечественных и зарубежных исследователей в области теории и практики вакуумной металлизации.

Материал справочника изложен в порядке его усложнения и соответствует перечню работ и рабочих профессий, регламентированных «Единым тарифно-квалификационным справочником работ и рабочих профессий» по специальности «Оператор установок по нанесению покрытий в вакууме».

П. 1.1—1.4, 2.2, 4.2, 5.2 и гл. 6 подготовлены А. И. Костржицким, гл. 2, п. 4.1 и п. 5.3 — В. Ф. Карповым, п. 1.5, 4.3, 4.4, 5.4 — М. П. Кабанченко, гл. 3 и п. 5.1 — О. Н. Соловьевой.

# Глава I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ

## 1.1. Закономерности испарения и конденсации металлов в вакууме

Процесс получения пленок и покрытий методом испарения и конденсации в вакууме состоит из двух этапов: испарения вещества в вакууме и последующей конденсации паров на подложке. Испарение различных материалов в вакууме, в том числе и металлов, происходит при нагревании до температуры плавления и испарения (сублимации) либо при распылении (методы катодного и магнетронного распыления). Металлы можно нагревать резистивным методом (испарители прямоканальные и косвенного нагрева), электронным лучом, электрической дугой, токами высокой частоты. Способы нагрева, определяющие конструкции соответствующих внутрикамерных устройств промышленных вакуумных установок, детально описаны в инструкциях по эксплуатации установок. Бóльшая часть металлов при нагреве переходит в паровую фазу через жидкое состояние, т. е. сначала они плавятся, а затем испаряются. Некоторые металлы (Cd, Zn, Mn и в отдельных случаях чистый Cr) переходят из твердого состояния в паровую фазу, минуя жидкую (сублимируют).

Скорость испарения $V_и$, кг/(м$^2$·с), всех веществ определяется давлением паров $p$, Па, при температуре $T_и$, К, испарения и молекулярной массой $M$ вещества:

$$V_и = 0{,}438 \cdot 10^{-2}\, p\sqrt{M/T_и} = A_1 p. \qquad (1.1)$$

Зависимость давления паров от температуры в общем виде описывается уравнением

$$\lg p = AT^{-1} + B \lg T + CT + DT^2 + E, \qquad (1.2)$$

где $A$, $B$, $C$, $D$ и $E$ — константы, характерные для данного вещества.

При проведении экспериментов обычно ограничиваются коэффициентами $A$, $B$ и $E$, значения которых для некоторых металлов приведены в табл. 1.1. Значения коэффициента $B$ следует учитывать только для Na, K, Rb, Cs, Zn, Cd и Hg.

В табл. 1.2 приведены основные термодинамические характеристики некоторых элементов, наиболее широко используемых в технологии нанесения покрытий в вакууме ($T_{пл}$ и $T_к$ — температуры плавления и кипения). При определении основных параметров технологического процесса нанесения покрытий оператору необходимо, как минимум, определить скорость испарения вещества. Для этого он должен выполнить следующие операции: выбрать необходимый элемент; используя технологическую карту металлизации, задаться ориентировочно температурой испарения $T_и$ и выбрать наиболее близкое значение $T_и$ из значений, приведенных в табл. 1.2; затем

Таблица 1.1

**Значения констант $A$, $B$ и $E$ в формуле (1.2)**

| Элемент | $A \cdot 10^{-3}$ | $B$ | $E$ | Элемент | $A \cdot 10^{-3}$ | $B$ | $E$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Серебро( Ag) | 14,27 | 8,63 | 9,73 | Индий (In) | 12,48 | 8,03 | 9,09 |
| Алюминий (Al) | 15,94 | 8,27 | 9,67 | Иридий (Ir) | 31,23 | 9,98 | 10,95 |
| Золото (Au) | 17,58 | 8,80 | 9,77 | Магний (Mg) | 7,65 | 8,10 | 9,52 |
| Висмут (Bi) | 9,53 | 8,10 | 9,06 | Марганец (Mn) | 13,74 | 8,77 | 10,02 |
| Бериллий (Be) | 16,47 | 8,25 | 9,89 | Молибден (Mo) | 30,85 | 8,40 | 9,52 |
| Кадмий (Cd) | 5,72 | 8,35 | 9,44 | Натрий (Na) | 5,49 | 7,17 | 8,60 |
| Кобальт (Co) | 21,11 | 9,35 | 10,58 | Ниобий (Nb) | 40,40 | 11,12 | 12,25 |
| Хром (Cr) | 20,00 | 9,56 | 10,82 | Никель (Ni) | 20,96 | 9,40 | 10,63 |
| Медь (Cu) | 16,98 | 8,63 | 9,74 | Свинец (Pb) | 9,71 | 7,69 | 8,65 |
| Железо Fe) | 19,97 | 9,08 | 10,32 | Палладий (Pd) | 19,71 | 8,56 | 9,66 |
| Германий (Ge) | 18,03 | 8,40 | 9,49 | | | | |

умножив коэффициент $A_1$ на соответствующее значение $p$, определить скорость испарения.

**Пример.** Вычислить скорость испарения $V_и$ золота при $T_и \approx 1673$ К. По табл. 1.2 определяем значения $A_1$ и $p$ при этой температуре:

$$V_и = (0{,}2009/133)\ 1{,}33 = 0{,}0020 \text{ кг/(м}^2\cdot\text{с)}.$$

Зная размеры испарителя и время нанесения покрытия, можно рассчитать необходимую массу навески.

Если значения $T_и$ (см. пример) являются промежуточными по отношению к значениям табл. 1.2, необходимо применить метод линейной интерполяции для определения соответствующих параметров.

Характер распределения испаряемого вещества в пространстве над испарителем определяется двумя основными параметрами: рабочим давлением в вакуумной камере и плотностью потока испаряемых атомов и молекул.

В практике вакуумной металлизации принята следующая условная классификация по степени вакуума остаточных газов в вакуумной камере: высокий вакуум ($\lambda \gg d$), средний вакуум ($\lambda \approx d$) и низкий вакуум ($\lambda \ll d$), где $\lambda$ — длина свободного пути молекул; $d$ — линейный размер вакуумной камеры. Если давление паров испаряемого вещества (металла) при температуре $T_и$ не превышает 1,33 Па, то при рабочем давлении в вакуумной камере порядка $10^{-2}$ Па и менее молекулы и атомы испаряемого вещества достигают поверхности подложки без столкновений между собой и с молекулами остаточных газов. В этом случае говорят, что реализуется молекулярный режим испарения и конденсации, для которого справедливы законы Ламберта—Кнудсена:

распределение в пространстве потока вещества, испаренного с плоской поверхности, пропорционально $\cos\varphi$ ($\varphi$ — угол между направлением распространения паров и нормалью к поверхности);

число частиц, попадающих на поверхность подложки, обратно пропорционально квадрату расстояния между испарителем и подложкой.

Эти законы являются базовыми при анализе закономерностей формирования пленок на поверхностях различной конфигурации.

При анализе процесса формирования покрытий на подложках следует выделить два аспекта — физический и технологический.

Физический аспект отражает закономерности формирования начальных слоев покрытия, характер продольной и поперечной структур, рельеф-

Таблица 1.2

**Физические и термодинамические параметры элементов**

| Элемент | $T_{пл}$, К | $T_к$, К | $M$ | Значения $T_и$, К (числитель) и коэффициента $A_1 \cdot 133$ в формуле (1.1) (знаменатель) при давлении $p$, Па | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $1,33 \cdot 10^{-1}$ | $1,33$ | $1,33 \cdot 10$ | $1,33 \cdot 10^2$ | $1,33 \cdot 10^3$ | $1,33 \cdot 10^4$ |
| Ag | 1234 | 2435 | 108 | 1195/0,1759 | 1300/0,1680 | 1435/0,1605 | 1605/0,1518 | 1805/0,1427 | 2100/0,1327 |
| Al | 932 | 2736 | 30 | 1355/0,0871 | 1490/0,0830 | 1640/0,0791 | 1830/0,0749 | 2050/0,0708 | 2370/0,0658 |
| As | 1090 | 886 | 75 | 510/0,2243 | 550/0,2160 | 590/0,2086 | 645/0,1995 | 712/0,1899 | 795/0,1797 |
| Au | 1336 | 3081 | 197 | 1525/0,2102 | 1670/0,2009 | 1840/0,1914 | 2040/0,1818 | 2320/0,1705 | 2680/0,1586 |
| Bi | 545 | 1852 | 209 | 860/0,2884 | 945/0,2751 | 1050/0,2610 | 1170/0,2472 | 1350/0,2302 | 1570/0,2134 |
| Be | 1556 | 2757 | 9 | 1370/0,0474 | 1500/0,0453 | 1650/0,0432 | 1830/0,0410 | 2080/0,0385 | 2390/0,0359 |
| Cd | 594 | 1040 | 112 | 490/0,2797 | 538/0,2669 | 593/0,2542 | 665/0,2400 | 762/0,2243 | 885/0,2081 |
| Co | 1768 | 3174 | 59 | 1655/0,1105 | 1790/0,1062 | 1960/0,1015 | 2180/0,0962 | 2440/0,0910 | 2790/0,0851 |
| Cr | 2176 | 2938 | 52 | 1540/0,1075 | 1670/0,1032 | 1825/0,0987 | 2010/0,0941 | 2240/0,0891 | 2550/0,0835 |
| Cu | 1357 | 2846 | 64 | 1405/0,1249 | 1530/0,1196 | 1690/0,1138 | 1840/0,1077 | 2140/0,1012 | 2460/0,0944 |
| Fe | 1809 | 3148 | 56 | 1615/0,1089 | 1750/0,1046 | 1920/0,1000 | 2130/0,0949 | 2390/0,0895 | 2740/0,0836 |
| Ge | 1210 | 3100 | 73 | 1530/0,1278 | 1670/0,1223 | 1830/0,1168 | 2050/0,1104 | 2320/0,1038 | 2680/0,0965 |
| Gf | 2400 | 4745 | 178 | 2450/0,1577 | 2670/0,1510 | 2390/0,1442 | 3240/0,1371 | 3630/0,1295 | 4130/0,1214 |
| In | 429 | 2364 | 115 | 1110/0,1883 | 1220/0,1796 | 1355/0,1704 | 1520/0,1609 | 1740/0,1504 | 2030/0,1392 |
| Ir | 2727 | 4810 | 192 | 2560/0,1602 | 2770/0,1540 | 3040/0,1470 | 3360/0,1398 | 3750/0,1324 | 4250/0,1243 |
| Mg | 923 | 1376 | 24 | 650/0,1124 | 712/0,1074 | 781/0,1026 | 878/0,0967 | 1000/0,0906 | 1170/0,0838 |
| Mn | 1517 | 2309 | 55 | 1110/0,1302 | 1210/0,1247 | 1335/0,1187 | 1490/0,1124 | 1695/0,1054 | 1970/0,0977 |
| Mo | 2890 | 4924 | 96 | 2580/0,1128 | 2800/0,1083 | 3060/0,1036 | 3390/0,0984 | 3790/0,0931 | 4300/0,0874 |

| Элемент | $T_{пл}$, К | $T_к$, К | $M$ | Значения $T_и$, К (числитель) и коэффициента $A_i \cdot 133$ в формуле (1.1) (знаменатель) при давлении $p$, Па | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $1,33 \cdot 10^{-1}$ | 1,33 | $1,33 \cdot 10$ | $1,33 \cdot 10^2$ | $1,33 \cdot 10^3$ | $1,33 \cdot 10^4$ |
| Na | 371 | 1156 | 23 | 508/0,1323 | 562/0,1183 | 630/0,1118 | 714/0,1050 | 825/0,0977 | 978/0,0887 |
| Nb | 2770 | 4640 | 93 | 2720/0,1082 | 2930/0,1042 | 3170/0,1000 | 3450/0,0961 | 3790/0,0916 | 4200/0,0871 |
| N | 1725 | 3159 | 59 | 1655/0,1105 | 1800/0,1059 | 1970/0,1012 | 2180/0,0962 | 2430/0,0911 | 2770/0,0854 |
| Pb | 601 | 2016 | 207 | 898/0,2809 | 988/0,2678 | 1105/0,2532 | 1250/0,2381 | 1435/0,2222 | 1700/0,2041 |
| Pd | 1823 | 3310 | 106 | 1590/0,1510 | 1735/0,1446 | 1920/0,1375 | 2150/0,1299 | 2450/0,1217 | 2840/0,1130 |
| Pt | 2043 | 4097 | 195 | 2180/0,1750 | 2370/0,1682 | 2590/0,1609 | 2860/0,1531 | 3190/0,1450 | 3610/0,1363 |
| Re | 3453 | 5960 | 186 | 3080/0,1438 | 3340/0,1381 | 3680/0,1315 | 4080/0,1249 | 4600/0,1176 | 5200/0,1106 |
| Sb | 903 | 1098 | 122 | 748/0,2363 | 806/0,2276 | 885/0,2172 | 1030/0,2013 | 1250/0,1828 | 1560/0,1636 |
| Sc | 1811 | 3280 | 45 | 1505/0,1012 | 1650/0,0966 | 1885/0,0904 | 2070/0,0863 | 2370/0,0806 | 2780/0,0744 |
| Si | 1685 | 3418 | 28 | 1745/0,0741 | 1905/0,0709 | 2090/0,0677 | 2330/0,0641 | 2620/0,0605 | 2990/0,0566 |
| Sn | 505 | 2891 | 119 | 1380/0,1718 | 1520/0,1637 | 1685/0,1555 | 1885/0,1470 | 2140/0,1379 | 2500/0,1277 |
| Ta | 3270 | 5510 | 181 | 3080/0,1418 | 3330/0,1364 | 3630/0,1306 | 3980/0,1247 | 4400/0,1187 | 4930/0,1124 |
| Te | 723 | 1267 | 128 | 596/0,2711 | 647/0,2602 | 706/0,2491 | 791/0,2353 | 905/0,2200 | 1065/0,2028 |
| Ti | 1940 | 3575 | 48 | 1850/0,0942 | 2010/0,0904 | 2210/0,0862 | 2450/0,0819 | 2760/0,0771 | 3130/0,0724 |
| V | 2190 | 3652 | 51 | 1960/0,0944 | 2120/0,0907 | 2320/0,0867 | 2560/0,0826 | 2850/0,0783 | 3220/0,0736 |
| W | 3650 | 5800 | 184 | 3250/0,1392 | 3500/0,1341 | 3810/0,1286 | 4180/0,1227 | 4630/0,1166 | 5200/0,1100 |
| Zn | 693 | 1184 | 65 | 565/0,1984 | 617/0,1899 | 681/0,1807 | 760/0,1711 | 870/0,1599 | 1010/0,1484 |
| Zr | 2128 | 4747 | 91 | 2450/0,1127 | 2670/0,1080 | 2930/0,1031 | 3250/0,0979 | 3650/0,0924 | 4170/0,0864 |

фа поверхности и др. Наиболее полное описание процесса формирования начальных слоев конденсированных пленок приведено в работе [11]. Не рассматривая детально теорию зародышеобразования и основные закономерности начального роста кристаллов, отметим, что процесс конденсации и структура сформированной пленки существенно зависят от кинетических параметров конденсации, температуры и потенциального рельефа подложки, плотности падающего молекулярного пучка, характера взаимодействия осажденных атомов с подложкой. Из указанных параметров наиболее существенным является температура подложки. Многочисленными исследованиями установлено, что на нейтральной (неориентированной) подложке молекулярный пучок конденсируется только в том случае, если ее температура ниже некоторой критической $T_{кр}$.

Принципиально возможны и реализуются на практике два механизма конденсации молекулярных пучков испаренных веществ на различных подложках — ПК (пар—кристалл) и ПЖК (пар—жидкость—кристалл). Если реализуется механизм ПК, то частицы, конденсирующиеся на начальных стадиях испарения навески, имеют кристаллическое строение, и в дальнейшем формируется только кристаллическая пленка. Механизм ПЖК проявляется в том, что образование конденсированной фазы на подложке начинается с появления жидкой фазы в виде капель, которые длительное время существуют на подложке, после чего начинается процесс кристаллизации.

Рассмотренные механизмы конденсации определяют различные характеры формирования и роста пленки из паровой фазы, что в конечном счете определяет свойства пленок [11]. Схематически механизмы конденсации ПК и ПЖК показаны на рис. 1.1. Если конденсируемые атомы связаны между собой сильнее, чем с поверхностью нейтральной подложки, они свободно и достаточно интенсивно мигрируют по ее поверхности. При достаточно высокой плотности потока испаряемого вещества на поверхности подложки образуются зародыши кристаллической фазы или жидкой конденсированной фазы, которые в дальнейшем разрастаются сначала в двух (рис. 1.1, *б*, стадия *III*), а затем и в трех измерениях. Если же силы взаимной связи атомов или молекул конденсирующегося вещества меньше сил их связи с подложкой, резко возрастает влияние кинетических параметров подложки на процесс формирования пленки по механизму ПК. Подробное описание обоих механизмов конденсации, а также трактовка наблюдаемых закономерностей формирования структуры и свойств конденсированных пленок приведены в работе Л. С. Палатника и В. М. Косевича.

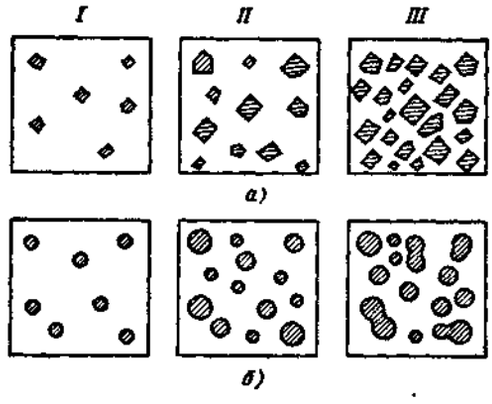



Рис. 1.1. Схемы начальных стадий *I*, *II*, *III* роста конденсированной пленки по механизмам конденсации ПК (*а*) и ПЖК (*б*)

В табл. 1.3 даны примеры механизмов конденсации различных материалов на аморфных подложках. Следует отметить, что механизм конденсации зависит (в первом приближении) от соотношения температур подложки $T_п$ и температуры плавления $T_{пл}$ конденсирующихся веществ. При изменении $T_п$ может измениться механизм конденсации. При конденсации молекулярных пучков сложного состава (например, при нанесении

Таблица 1.3

**Механизмы ПК и ПЖК при формировании пленок некоторых металлов на аморфных подложках (по данным В. М. Косевича)**

| Испаряемое вещество | Температура подложки | Характерный механизм конденсации |
|---|---|---|
| Bi, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al | $T_п < (2/3)\,T_{пл}$ | ПК |
| Zn, Mg, Cd, Sb | $(1/3)\,T_{пл} < T_п < (2/3)\,T_{пл}$ | |
| Bi, Sn, Pb, Au | $T_п > (2/3)\,T_{пл}$ | ПЖК |
| Cu, Ag, Al | $T_{пл} < (1/3)\,T_{пл}$ | |

покрытий из сплавов [13]) механизм конденсации зависит и от состава паровой фазы. Приведенные в табл. 1.3 данные установлены для случая формирования пленок «докритической» толщины, т. е. до момента образования сплошного слоя. После завершения формирования сплошного слоя закономерности дальнейшего роста пленки определяются не непосредственно механизмом конденсации материала, а в основном структурой первично сформированных слоев. Приводимые в литературе данные по структуре вакуумных покрытий и закономерностям ее формирования [13] относятся к конденсированным системам, толщина которых значительно превышает критическую [11].

Технологический аспект процесса конденсации отражает характер распределения толщины пленки вдоль поверхности подложки и рассматривает влияние геометрических параметров испарения (размеров и формы испарителей и подложки, их взаимного расположения) и режима металлизации на равномерность толщины покрытия. В работах [17, 18] систематизирован материал по методам определения закономерностей распределения толщины вакуумных покрытий вдоль поверхности подложки для испаряющей и приемной поверхностей различных форм при разных вариантах их взаимного расположения. Общий методический подход к анализу равнотолщинности рассмотрен в работе В. В. Слуцкой.

Для анализа равнотолщинности используют, как правило, идеальную модель испарения и конденсации, которая предусматривает выполнение законов Ламберта—Кнудсена и формулы Лэнгмюра для скоростей испарения, а также полную конденсацию паров испаренного вещества на подложке (коэффициент конденсации равен 1 независимо от материала подложки и интенсивности потока испаренного вещества). Процесс испарения происходит с зеркальной поверхности расплава.

На практике теоретические расчеты применяют, как правило, на этапе разработки практических рекомендаций по технологии получения покрытий, а также при проектировании конструктивных элементов внутрикамерных устройств. Оператору установок необходимо знать лишь общие принципы таких расчетов, а также практические приемы контроля толщины покрытий в процессе нанесения и после его окончания. Эти вопросы рассмотрены в п. 4.4.

## 1.2. Техника испарения металлов в вакууме

Качество формируемых покрытий, технологические возможности оборудования для напыления, техника проведения процесса нанесения покрытий и ряд других практических вопросов во многом определяются выбором

Таблица 14

**Рекомендации по технике испарения некоторых чистых металлов в вакууме**

| Металл | Материал и конструкция прямонакальных испарителей | Тигельный способ испарения | | Характер взаимодействия с материалом испарителя | Некоторые характеристики покрытий |
|---|---|---|---|---|---|
| | | материал тигля | способ нагрева | | |
| Al | W, Ta; лента или спираль | C, BN (порошковый) | Электронным лучом | Легко смачивает W и Ta; реагирует с C | Хорошая адгезия к металлам и оксидсодержащим диэлектрикам |
| Cu | W, Mo, Ta, реже Pt, Nb; спираль или лодочка | Mo, C, Cu (водоохлаждаемый) $Al_2O_3$ | Электронным лучом Косвенный (нагреватель из W) | Не взаимодействует; плохое смачивание | Удовлетворительная адгезия только при достаточной активации подложки |
| Ni | W спираль; фольга с покрытием из $Al_2O_3$ | BeO $Al_2O_3$ | Электронным лучом Косвенный (нагреватель из W) | Взаимодействует с W | Предпочтительно использование электронно-лучевых испарителей |
| Fe | W; спираль | BeO, $ZrO_2$ $Al_2O_3$ | Косвенный (нагреватель из W) | Ограничена масса навески. Взаимодействует со всеми тугоплавкими металлами | |
| Cr | W (коническая спираль); Ta (лента или лодочка) | C, BN | Электронным лучом | | Рекомендуется сканирование электронного луча; хорошая адгезия к металлам при высоких температурах |
| Sn | W, Ta, реже Mo, хромель; лодочка, спираль | C $Al_2O_3$ | Электронным лучом; косвенный (нагреватель из W) | Взаимодействует с Mo и хромелем. При небольшой массе навески можно использовать Mo | — |
| Ti | W, Ta; коническая или цилиндрическая спираль | C, $ThO_2$, Cu (водоохлаждаемый) | Электронным лучом | Лучше испаряется лучом, имеет тенденцию к частичной сублимации. Для водоохлаждаемых тиглей из Cu или $ThO_2$ нужна электронно-лучевая трубка повышенной мощности | — |

Продолжение табл 1.4

| Металл | Материал и конструкция прямонакальных испарителей | Тигельный способ испарения | | Характер взаимодействия с материалом испарителя | Некоторые характеристики покрытий |
|---|---|---|---|---|---|
| | | материал тигля | способ нагрева | | |
| Ag | Ta, Mo, Nb, Fe, Ni, хромель; лодочка, спираль | Mo, C | Электронным лучом | Лучший испаритель — Mo | Хорошая адгезия только к активированным подложкам |
| Au | W, Mo; спираль, лодочка | Mo, C, Cu (водоохлаждаемый) | | Наиболее долговечны испарители из Mo | Хорошая адгезия к активированным подложкам |
| Pt | W; спираль | $ThO_2$, $ZnO_2$ | | Возможно образование сплавов с W | Адгезия к активированным подложкам |
| Mn | W, Mo, Ta, Nb; спираль, лодочка | $Al_2O_3$ | Косвенный (нагреватель из W) | Хорошо смачивает тугоплавкие металлы | Хорошая адгезия к металлическим и неметаллическим подложкам |
| V | Mo, W, Ta; спираль, лодочка | Mo | Любой | Хорошо смачивает Ta и Mo, не образуя сплавов. Возможна частичная сублимация испаряемого металла | — |
| Zn | W, Ta, Mo, Ni, Fe, Nb, лодочка | Fe, C, Mo, $Al_2O_3$ | Косвенный (нагреватель из W) | Не взаимодействует | Адгезия при слабой активации подложки |
| Cd | W, Mo, Ta, Fe, Ni; лодочка | Тугоплавкие металлы, оксиды | Прямой | | — |
| Pb | W, Mo, Ni, Fe, лодочка | Любой тугоплавкий металл | | Не смачивает металл испарителя | — |
| In | W, Mo, реже Fe; лодочка | Mo, C | Любой (при косвенном — нагреватель из W) | Рекомендуется использовать лодочки из Mo | — |
| Bi | Ta, W, Mo, Nb, хромель; лодочка, спираль | Тугоплавкие металлы, оксиды | Косвенный | Предпочтительны прямоканальные испарители | — |

Продолжение табл. 1.4

| Металл | Материал и конструкция прямонакальных испарителей | Тигельный способ испарения | | Характер взаимодействия с материалом испарителя | Некоторые характеристики покрытий |
|---|---|---|---|---|---|
| | | материал тигля | способ нагрева | | |
| Co | Nb, W; лодочка, спираль цилиндрическая | BeO $Al_2O_3$ | Электронным лучом; косвенный (нагреватель из W) | Взаимодействует с W. При использовании спиралей ограничена масса навески | — |
| Te | W, Ta, Mo, Nb; Fe; спираль, лодочка | Mo, Ta, C, $Al_2O_3$ | Косвенный (нагреватель из W или нихрома) | Не взаимодействует. Хорошо смачивает металлы | — |
| Si | — | BeO, $ZnO_2$, $ThO_2$, C | Электронным лучом | Взаимодействует | — |

материала испарителя (тигля) с учетом физико-химических свойств испаряемого вещества, а также возможных взаимодействий испаряемого вещества с испарителем. В литературе есть сведения, позволяющие подобрать не только материал испарителя, но и наиболее оптимальную его конструкцию с учетом специфики получения покрытий конкретного функционального назначения.

Оператор установок по нанесению покрытий в вакууме должен иметь общие представления о материалах, применяемых для изготовления различных испарителей. Технологические параметры процесса нанесения покрытий определяются в основном способностью испарителя поддерживать испаряемое вещество при определенной температуре длительное время. Для получения приблизительных оценок рабочих температур испарителей нужно учитывать, что нормальный (технологически) режим металлизации реализуется при давлении паров испаряемого вещества порядка 1,33 Па. Для большей части материалов, применяемых в практике вакуумной металлизации для получения покрытий, рабочие температуры составляют 1300 ... 2500 К. Эти температуры можно определить по табл. 1.2, а также по справочным материалам [18].

Основные требования к материалу испарителя: незначительное (минимально возможное) давление насыщенного пара при рабочей температуре; инертность по отношению к испаряемому материалу; обеспечение возможности изготовления различных конструкций.

Соблюдение первого требования обеспечивает получение качественных пленок, не загрязненных атомами материала испарителя, соблюдение второго требования — длительную работу испарительного элемента, так как образование сплава испаряемого вещества с материалом испарителя приводит к быстрому разрушению испарителя. Кроме того, в результате химической реакции возможно образование соединений с низкой температурой испарения, что также приводит к загрязнению формируемого конденсата. Третье (дополнительное) требование подбора материала испарителя обус-

ловлено прежде всего технологическими соображениями — конструкцией токовых вводов и зажимов вакуумной установки.

Необходимая для операторов 4—6-го разрядов информация по технике испарения некоторых чистых металлов приведена в табл. 1.4. Дополнительные сведения о технике получения покрытий из металлов можно найти в работе [18].

### 1.3. Конструкции прямонакальных испарителей и области их применения

Простейшие испарители изготовляют в виде проволочной спирали, многожильных жгутов, корзиночек, плоской ленты с углублениями, лодочек различной конфигурации [18].

Прямонакальные испарители выполняют, как правило, из тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена и тантала), имеющих высокую температуру плавления и низкое давление паров при рабочей температуре (см. п. 1.2). Некоторые свойства тугоплавких металлов приведены в табл. 1.5.

Как правило, прямонакальные испарители используют для испарения небольших количеств вещества. В практике получения защитных покрытий толщиной несколько десятков микрометров используют специальные устройства догрузки [17]. Прямонакальные испарители применяют для получения некоторых видов функциональных покрытий изделий электронной техники [13].

Значительно шире используют тигельные испарительные устройства, конструктивно выполняемые как в активном, так и в пассивном вариантах. В первом случае тигель нагревается специальными нагревателями, которые либо встроены в тигель, либо намотаны на него (тигли с косвенным нагревом). При этом варианте энергия к испаряемому материалу передается при тепловом контакте с поверхностью тигля. Таким образом, в режиме испарения температура тигля равна или несколько выше температуры расплава; это определяет дополнительные требования к термостойкости материала тигля.

Второй, пассивный, вариант конструктивного исполнения тигля реализуют на практике использованием электронно-лучевого или индуктивного способов нагрева. В этом случае тигель является контейнером и его температура ниже температуры испаряемого вещества. Тигельные испарители пассивного исполнения обычно более долговечны.

Тигли изготовляют из тугоплавких оксидов ($ThO_2$, BeO, $ZrO_2$, $Al_2O_3$, MgO); реже используют оксиды типа $SiO_2$, $TiO_2$, NiO [18]. В электронно-лучевых испарительных системах применяют тигли из тугоплавких металлов (см. табл. 1.4), а также водоохлаждаемые медные тигли. Для оценки предполагаемого поведения различных тиглей при контакте с расплавленными тугоплавкими металлами можно использовать данные табл. 1.6.

Таблица 15

**Свойства материалов для прямонакальных испарителей**

| Металл | $T_{пл}$, К | $T$ при $p = 1{,}33 \cdot 10^{-4}$, Па | $\rho_{эл} \cdot 10^8$, Ом·м, при $T$, К | | | $\varepsilon$, %, при $T$, К | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 293 | 1273 | 2273 | 0...1273 | 0...2273 |
| W | 3650 | 2680 | 5,5 | 33,0 | 66,0 | 0,5 | 1,1 |
| Mo | 2850 | 2090 | 5,7 | 32,0 | 62,0 | 0,5 | 1,2 |
| Ta | 3270 | 2510 | 13,5 | 54,0 | 87,0 | 0,7 | 1,5 |

Примечание $\rho_{эл}$ — удельное электрическое сопротивление; $\varepsilon$ — термическое расширение (относительное измерение геометрических размеров при нагревании).

Таблица 1.6

**Термическая прочность тугоплавких оксидов при контакте с металлами**

| Тугоплавкий оксид | Характер взаимодействия с оксидом | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | W | Mo | Ta | Zr | Be | Si | Ti | Ni |
| $ThO_2$ | Слабо взаимодействует при $T=2473$ К | Слабо взаимодействует при $T>2573$ К | Стабилен при $T>2173$ К | Взаимодействует при $T\geqslant 2073$ К | Слабо взаимодействует при $T=1873$ К | Слабо взаимодействует при $T\approx 1673$ К | Слабо взаимодействует при $T=2073$ К | Стоек ко всем окислам при $T\geqslant 2073$ К |
| BeO | Стабилен при $T=1973$ К; вступает в реакции при $T>2073$ К | Стабилен при $T\leqslant 2173$ К | Стабилен при $T>1873$ К | То же, при $T\geqslant 1873$ К | | Взаимодействие начинается при $T>1873$ К | Слабо взаимодействует при $T=1873$ К, интенсивно при $T\geqslant 2073$ К | |
| $ZrO_2$ | Стабилен при $T<1873$ К; слабо реагирует при $T>2273$ К | Стабилен при $T\leqslant 2273$ К, разлагается при $T=2573$ К | | Слабо взаимодействует при $T\leqslant 2073$ К | | | | |
| $Al_2O_3$ | Применение ограничено. Сублимирует при $T>2173$ К | | | | | Слабо взаимодействует при $T=1673$ К | Слабо взаимодействует при $T=1673$ К; интенсивно — при $T=2073$ К | |
| MgO | Применение ограничено. Сублимирует при $T=1873...2173$ К | | | | Стабилен при $T\leqslant 1673$ К | Слабо взаимодействует при $T\leqslant 1673$ К, интенсивно — при $T\geqslant 1873$ К | Слабо взаимодействует при $T\leqslant 1673$ К, интенсивно при $T\geqslant 2073$ К | |

Таблица 1.7

**Свойства графитовых тиглей**

| Графит | $\rho$, кг/м³ | $\rho_{эл} \cdot 10^6$, Ом·м | $\alpha \cdot 10^6$, К⁻¹ |
|---|---|---|---|
| Промышленный | 1600...1800 | 0,5...2,6 | 2...6 |
| Стеклообразный | 1300...1500 | 1,0...2,0 | 2...4 |
| Пиролитический | До 2260 | 0,5...500 | 1...10 |

Примечания: 1. $\rho$ — плотность; $\alpha$ — температурный коэффициент линейного расширения

2 Давление паров графита при температуре 2173 и 2773 К соответственно $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ и 1,33 Па.

В последние годы применяют термостойкие химически стабильные тигли на основе боридов и нитридов. За рубежом широко используют тигли из BN, $TiB_2$ и смеси BN—$TiB_2$ (по 50 % каждого компонента).

Довольно широко для изготовления тиглей используют углерод трех модификаций [18]: промышленный, стеклообразный и пиролитический графит.

При этом следует учесть, что такие металлы, как Al, Si, Ti, K, Na, Li в расплавленном состоянии взаимодействуют с графитом, образуя карбиды; Ta, Mo и W образуют карбиды при температурах соответственно 1273, 1470 и 1670 К; Cu и Be в расплавленном состоянии практически не взаимодействуют с графитом. При взаимодействии графита с тугоплавкими оксидами например $ThO_2$, BeO, $ZrO_2$, происходит процесс их восстановления. Отличие заключается лишь в температуре и продолжительности $\tau$ реакции взаимодействия, после которой начинается процесс восстановления; так, для $ThO_2$ $T = 2273$ К, $\tau = 240$ с; для BeO — $T = 2570$ К и $\tau = 120$ с, для $ZrO_2$ — $T = 1870$ К и $\tau = 240$ с.

Некоторые физические характеристики графита, практически необходимые для операторов установок, приведены в табл. 1.7.

## 1.4. Основные принципы работы электронно-лучевых и электродуговых испарителей

Прямонакальные испарители, несмотря на довольно широкое распространение и простоту конструктивного исполнения, не соответствуют всем требованиям, предъявляемым к технологическим процессам получения вакуумных покрытий. Основные недостатки этих испарителей — высокая энергоемкость, ограниченные возможности при нанесении толстых покрытий, низкое качество покрытий вследствие их загрязнения атомами материала испарителя и продуктами взаимодействия материала испарителя и испаряемого вещества.

Этих недостатков лишены испарительные устройства и системы, основанные на электронно-лучевом способе нагрева. Он заключается в том, что на поверхность металла, сплава или какого-либо соединения, помещенного в тигель, направляют поток электронов, который довольно быстро нагревает вещество до температуры плавления, а затем и испарения. Носителем энергии является электронный луч с энергией $(9{,}6 \ldots 48{,}0)10^{-16}$ Дж. В результате взаимодействия электронного луча с поверхностью испаряемого материала, кинетическая энергия электронов преобразуется в тепловую. Материал нагревается и испаряется. При таком способе существует принци-

циальная возможность поддержания вещества при температуре испарения в течение довольно длительного периода. Соответственно практически нет ограничений по толщине наносимых слоев.

Конструктивно электронно-лучевые испарители выполняют в различных модификациях — с линейным, кольцевым (аксиальные пушки) или полым (газоразрядные пушки [12, 17]) катодом. Однако для всех систем характерно наличие типовых функциональных узлов (рис. 1.2): источника электронов *1*, ускоряющего анода *2*, системы *3* поворота электронного пучка и системы *4* его фокусировки. Сформированный электронный пучок направлен в тигель *5* с расплавом. Примеры применения электронно-лучевых испарителей для получения защитных вакуумных покрытий приведены в работе [12].

Электронный пучок может быть направлен в тигель с испаряемым веществом несколькими способами: без отклонения пучка (рис. 1.3, *а*) и с отклонением пучка на 45; 90, 180 и 270° (соответственно рис. 1.3, *б*, *в*, *г* и *д*). Следует отметить, что использование пушек с отклоняемым пучком электронов (рис. 1.3, *в—д*) позволяет решать более широкий диапазон технологических задач, но при этом эффективность пучка снижается: с увеличением угла отклонения пучка возрастает рассеяние электронов и требуется повышенная мощность.

Системы отклонения и фокусировки имеют три основные модификации — электростатические, электромагнитные и на постоянных магнитах. Наиболее широко используют электромагнитные системы.

Преимущества электронно-лучевого испарения обусловлены прежде всего тем, что это — единственный способ, при котором энергия подводится непосредственно к поверхности, где формируется поток пара. Метод позволяет: достичь значительной поверхностной плотности энергии, благодаря чему могут быть реализованы высокие скорости испарения различных материалов, в том числе тугоплавких металлов, оксидов и других соединений;

обеспечить простую регулировку мощности и распределения энергии по поверхности нагрева, что позволяет относительно легко регулировать толщину и равномерность нанесения покрытий;

получать покрытия высокой чистоты благодаря применению водоохлаждаемых тиглей;

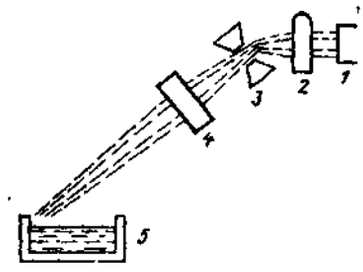



Рис. 1.2. Схема электронно-лучевой испарительной системы

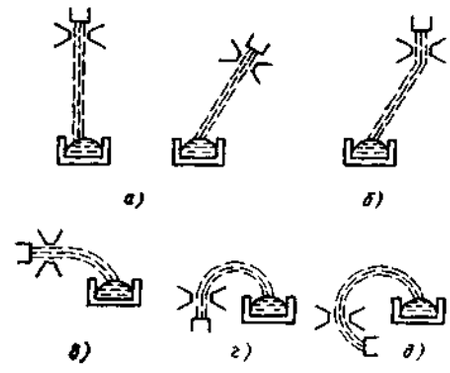



Рис. 1.3 Типичные варианты направления электронного луча в тигель с расплавом

существенно повысить энергетический КПД процесса металлизации по сравнению с достигаемым при использовании прямонакальных испарителей.

Вакуумное оборудование различного функционального назначения с мощными электронно-лучевыми испарительными системами описано в работе [12].

Можно выделить два класса вакуумных установок — для нанесения покрытий на отдельные изделия и для нанесения покрытий на рулонные материалы. Преимущество электронно-лучевого испарения особенно заметно проявляется для вакуумных установок второго класса, в которых требуется высокая производительность испаряющего устройства.

Электронно-лучевые испарители сложнее обслуживать, чем прямонакальные; требуется специальная подготовка операторов, причем необходимо учитывать рекомендации по обслуживанию и эксплуатации конкретных вакуумных установок.

Отличительная особенность электродуговых испарительных систем состоит в том, что помимо паров металла возникают ионизированные частицы. Эти частицы поддаются управлению электромагнитными или электростатическими полями и легко вступают в реакции с другими элементами. Последнее позволяет получить широкий спектр химических соединений по довольно простой технологии.

Применительно к проблемам вакуумной металлизации можно выделить некоторые характерные особенности электрической дуги, определяющие процесс формирования покрытий [2]. Электрический дуговой разряд в вакууме происходит в парах металла. На катоде формируются микроскопические участки — катодные пятна с высокими плотностью энергии и температурой. В пределах катодных пятен локализуются все заряженные частицы катодной области разряда. В состав продуктов эрозии катода в зоне пятна входят капли расплавленного металла, ионы и пары металла. Размер капель и их концентрация в общем потоке частиц, поступающих на подложку, определяются свойствами материала катода и плотностью тока дуги разряда.

Давление паров металла в области катодного пятна достигает $10^5$ Па, поэтому в зоне пятна не происходит взаимодействия с напускаемым газом. Взаимодействие реализуется в следующих областях: на катоде в зонах, остающихся после перемещения катодного пятна; непосредственно на поверхности подложки, где происходит реакция свеженапыленного слоя с газом; в разрядном промежутке при условии его достаточной протяженности.

Скорость перемещения катодного пятна в значительной степени зависит от состава и давления напускаемого газа. Эти параметры определяют скорость испарения и состав формируемого покрытия.

Конструктивно метод электродугового испарения наиболее прост; для его практической реализации используют стандартные сварочные выпрямители или генераторы. Это определяет значительные преимущества метода по сравнению с другими. Порядок выполнения оператором работ по получению покрытий данным методом — см. п. 4.1.

Один из наиболее серьезных недостатков метода — наличие капельной фазы в потоке частиц, поступающих на поверхность изделий — как правило, отрицательно влияет на электрофизические и оптические свойства пленок и ограничивает применение метода в радиоэлектронной и электротехнической промышленности. Этого недостатка лишены магнетронные распылительные системы.

## 1.5. Магнетронные распылительные системы

Действие магнетронного распылителя основано на распылении материала мишени-катода при его бомбардировке ионами рабочего газа, образующими в плазме аномального тлеющего разряда. Возникающая при этом вторичная электронная эмиссия поддерживает разряд и обусловливает распыление материала мишени-катода. Магнетронная распылительная система (МРС) является одной из разновидностей схем диодного распыления.

Основные элементы МРС: катод, анод и магнитная система, предназначенная для локализации плазмы у поверхности мишени-катода.

Наиболее широко применяют планарные магнетроны (рис. 1.4). Мишень-катод *9* из распыляемого материала охлаждается проточной водой, поступающей по трубопроводу *3*. На катод подается постоянное напряжение (300 ... 800 В) через клемму *4* от источника питания; под катодом расположена магнитная система, состоящая из центрального и периферийных постоянных магнитов *6*, расположенных на основании *2* из магнитомягкого материала. Все элементы МРС смонтированы на корпусе *5*, присоединенном к вакуумной камере *7* изолирующими вакуумплотными прокладками *1*.

Для всех вариантов конструкций МРС характерен кольцеобразный замкнутый контур силовых линий магнитного поля, параллельных поверхности мишени (рис. 1.5). Цилиндрическое расположение (стержневой и полый катоды — рис. 1.6) находит ограниченное применение. Наиболее часто используют линейные и кругообразные системы с прямоугольными или простыми круглыми мишенями. Планарные мишени-катоды имеют ряд преимуществ по сравнению с цилиндрическими: ориентация потока распыляемого металла в необходимом направлении в пространстве; использование достаточно тонких пластин из металла или сплава; разнообразие конструктивных особенностей установки; возможность использования в установках непрерывного действия.

Наибольшую производительность имеет катод Пеннинга, разработанный фирмой «Лейбольд—Хераус» (ФРГ) — рис. 1.7.

Основные направления разработки МРС — увеличение коэффициента использования материала мишени (от 45 до 55 %) и улучшение равномерности конденсации распыляемого материала. Это достигается оптимизацией системы магнитов, а также использованием подвижных магнитных систем.

К основным рабочим характеристикам МРС относятся напряжение и сила тока разряда, удельная мощность на катоде, давление рабочего газа и магнитная индукция. В качестве рабочего газа в магнетронных распылительных системах обычно используют аргон ($10^{-2}$ ... 1,0 Па) при напряжении разряда 300 ... 800 В. При этих условиях плотность тока составляет $2 \cdot 10^3$ А/м$^2$, поверхностная плотность энергии $10^6$ Вт/м$^2$, магнитная индукция 0,03 ... 0,1 Тл на расстоянии 1 см от катода.

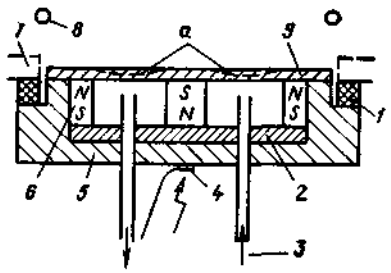
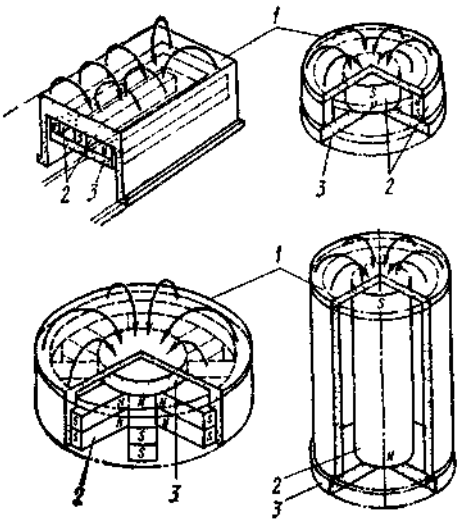



Рис. 1.4. Схема планарной магнетронной распылительной системы

*1* — прокладки, *2* — основание, *3* — трубопровод водяного охлаждения, *4* — клемма, *5* — корпус; *6* — постоянные магниты, *7* — вакуумная камера; *8* — анод, *9* — катод-мишень; *a* — зона эрозии



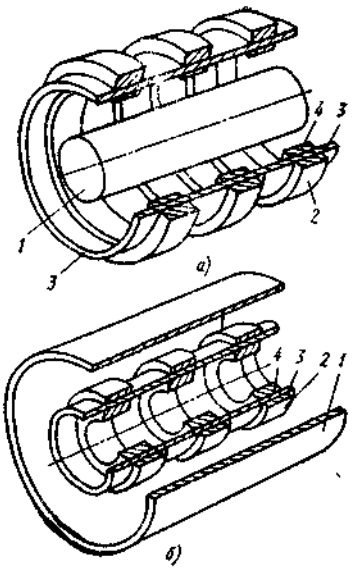




Рис. 1.5. Варианты расположения магнитов в планарных МРС:
*1* — катод; *2* — постоянные магниты; *3* — полюсные наконечники

Рис. 1.6. Стержневой *(а)* и полый *(б)* катоды для магнетронного распыления:
*1* — подложка, *2* — магниты; *3* — мишень; *4* — кольцевые разрядники

Основные преимущества магнетронного способа распыления — высокая скорость нанесения пленки и точность воспроизведения состава распыляемого материала. Магнетронное распыление позволяет получать покрытия практически из любых металлов, сплавов и полупроводниковых материалов без нарушения стехиометрического состава. В зависимости от состава рабочей атмосферы (долей кислорода, азота, диоксида углерода, сернистых газообразных соединений) можно получать пленки оксидов, нитридов, карбидов, сульфидов различных материалов, в том числе и таких, которые невозможно получить методом термического испарения.

Скорость конденсации при магнетронном распылении зависит от силы тока разряда или мощности и от давления рабочего газа, что определяет жесткие требования к источникам питания. Для обеспечения воспроизводимости и стабильности процесса силу тока разряда необходимо поддерживать с точностью $\pm 2$ %; если же стабилизация процесса осуществляется по мощности разряда, то подводимую мощность следует поддерживать с точностью $\pm 20$ Вт в диапазоне регулирования от 0 до 10 кВт. В качестве рабочей среды при магнетронном распылении используют смесь инертного и реакционного газов. Подбором

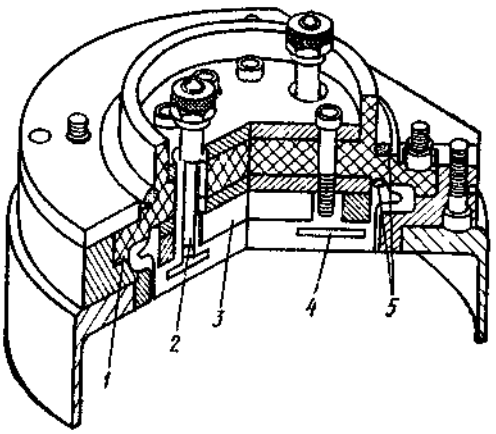



Рис. 1.7. Высокопроизводительный катод Пеннинга:
*1* — изоляция; *2* — трубопровод охлаждения; *3* — магниты; *4* — катод-мишень; *5* — кольца

парциальных давлений компонентов газовой смеси при постоянном общем давлении, поддерживаемом с точностью ± 5 %, можно в широких пределах изменять оптические и электрические характеристики покрытия. Это, в свою очередь, требует оснащения вакуумных установок насосами, обеспечивающими постоянную скорость откачки в рабочем диапазоне давлений. Состав получаемых соединений (оксидов, карбидов, нитридов) зависит от чистоты применяемых газов и распыляемых материалов, поэтому требуются сложные системы откачки газов и высокочистые материалы для распыления.

Метод магнетронного распыления с постоянной силой тока не позволяет получать пленки оксидов при высокой скорости распыления из-за резкого окисления катода-мишени. В этих случаях целесообразнее применять высокочастотное магнетронное распыление, реализующее возможность распыления диэлектрических материалов в магнитном поле без изменения стехиометрического состава при увеличенной скорости испарения. Например, смесь оксидов индия и олова распыляют со скоростью 0,27 нм/с при мощности 800 Вт. Разработан комбинированный способ распыления мишени данного состава: сначала используют высокочастотный разряд при давлении аргона 0,7 Па, а затем после распыления в течение 2 мин процесс ведут с постоянной силой тока при давлении 0,3 Па. Исключение радиационного воздействия и перегрева подложек обеспечивает получение пленок с низким удельным электросопротивлением.

Несмотря на некоторые преимущества непосредственного распыления диэлектриков ВЧ-магнетроном, этот способ отличается незначительной скоростью конденсации и, вследствие этого, низкой производительностью. Имеются определенные трудности в согласовании источника питания магнетрона с нагрузкой при работе на высоких частотах; кроме того, источник питания должен быть снабжен системой гашения дуговых разрядов, являющихся причиной нестабильности рабочих параметров магнетронной распылительной системы.

По принципу работы вакуумные установки с ионно-плазменными источниками распыления можно разделить на установки периодического и непрерывного действия.

В установках периодического действия распылительные устройства располагают по оси цилиндрической камеры, либо по ее образующей, в первом случае используют цилиндрические распылительные устройства; во втором — планарные. Подложки транспортируются через зону плазмы. Установки периодического действия применяют для нанесения покрытий на полимерную пленку или бумагу (рис. 1.8). Для снижения температуры подложки при магнетронном распылении следует: улучшать тепловой контакт подложки с охлаждаемым барабаном; изготовлять барабан из материала с высокой теплопроводностью либо увеличивать теплопроводность газовой прослойки между барабаном и пленкой; охлаждать барабан до температуры 243 ... 253 К; расширять зону нанесения покрытия и увеличивать диаметр барабана. Повышенная скорость газовыделения подложки, а также вероятность взаимодействия ионизирован-

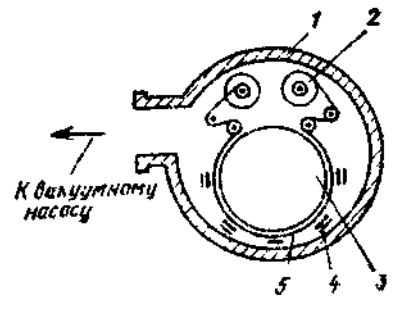



Рис 1 8. Схема установки периодического действия с магнетронными распылителями:

1 — вакуумная камера; 2 — лентопротяжный механизм; 3 — барабан; 4 — катоды-мишени; 5 — бумажная лента

Таблица 18

**Скорость материалов при использовании планарного магнетрона**

| Материал | $v_{ос}$, мкм/(Вт·с) | Материал | $v_{ос}$, мкм/(Вт·с) | Материал | $v_{ос}$, мкм/(Вт·с) |
|---|---|---|---|---|---|
| AlSi | 4,08 | Бронза | 6,80 | $Cr_2O_3$ | 4,59 |
| WTi | 2,04 | Латунь | 6,80 | $InSnO_2$ | 2,38 |
| NiCr | 4,08 | WC | 1,87 | $CdSnO_2$ | 3,57 |
| CuNi | 5,78 | $TiO_2$ | 2,38 | $Al_2O_3$ | 2,38 |
| FeNi | 3,91 | $Ta_2O_5$ | 3,57 | TiN | 0,85 |
| CuTiFe | 7,48 | | | | |

ных газов с осаждающимся металлом обусловливают необходимость использования конденсационных вакуумных ловушек.

Для нанесения покрытий сложного состава или многослойных покрытий на плоские подложки перспективны установки непрерывного действия. Обычно установки непрерывного действия состоят из ряда плоских прямоугольных камер, разделенных шлюзами и затворами. Наиболее распространены установки с распылением сверху вниз, а также установки с вертикальным перемещением подложек и боковым размещением распылительных устройств. Используют также установки для нанесения покрытия с двух сторон. В табл. 1.8 приведены скорости осаждения различных сплавов и соединений при использовании планарного магнетрона мощностью 5 кВт.

Магнетронное распыление позволяет существенно расширить класс материалов, получаемых в виде пленок, однако этот метод дорогостоящий, требует использования сложного оборудования и высокой культуры производства.

# Глава 2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ

## 2.1. Основные типы вакуумных насосов

В вакуумных установках применяют два вида вакуумных насосов: форвакуумные (механические, сорбционные, жидкостно-струйные и др.) и высоковакуумные (пароструйные, магнитные электроразрядные, геттерно-ионные, осевые и центробежные вакуумные турбонасосы и др.).

В качестве форвакуумных наиболее распространены вакуумные насосы с масляным уплотнением. По конструкции механические насосы подразделяются на пластинчато-роторные и пластинчато-статорные. В насосах этого типа процесс откачки состоит в периодическом изменении объема рабочей камеры, в которую поступают откачиваемые газы. Процесс откачки включает: всасывание газа за счет расширения рабочей камеры насоса; уменьшение объема рабочей камеры и сжатие находящегося в ней газа; удаление сжатого газа из рабочей камеры в атмосферу.

Принцип работы одноступенчатого пластинчато-роторного насоса (например, 2НВР-5Д — рис. 2.1) состоит в следующем. В цилиндре *3* в направлении, указанном стрелкой, вращается эксцентрично установленный ротор *4*. В прорези ротора помещены пластины *5*, прижимаемые пружинами *6* к поверхности цилиндра *3*. При вращении ротора пластины скользят по поверхности цилиндра. Камера, образованная цилиндром, ротором и торцовыми крышками, делится пластиной на две полости. При вращении ротора полость *а* периодически увеличивается и в нее поступает газ через клапан *2* из откачиваемой системы. Полость *б* периодически уменьшается: в ней происходит сжатие газа. Сжатый газ выбрасывается наружу через клапан *1*.

В насосе двухступенчатого исполнения выход первой ступени соединен каналом с входом второй ступени. Сжимаемый газ последовательно проходит обе ступени и выбрасывается через клапан второй ступени. Уплотнение между полостями всасывания *а* и сжатия *б* создается масляной пленкой. Выхлопные клапаны работают под слоем масла.

В табл. 2.1 приведены основные характеристики вакуумных насосов с масляным уплотнением.

Условное обозначение насосов: насос НВР-8Д — насос вакуумный пластинчато-роторный, быстрота действия $8 \cdot 10^{-3}$ м$^3$/с, двухступенчатый.

Быстроту откачки насоса можно повысить увеличением объема рабочей камеры насоса, проводимости входного патрубка и угловой скорости электродвигателя. Следует учитывать, что частота циклов откачки должна быть оптимальной; превышение этого параметра сопровождается перегревом насоса, недостаточным заполнением рабочей камеры откачиваемым газом. Газовыделение насоса является суммой объемов газов, выделяющихся из деталей конструкции насоса, из рабочей жидкости и натекающих извне

через неплотности в корпусе насоса. Для повышения быстроты действия механических насосов рекомендуется соединять параллельно два одинаковых насоса.

Основной недостаток всех вакуумных вращательных насосов с масляным уплотнением — возможность проникновения паров масла в откачиваемый вакуумный сосуд из-за термического разложения масла в местах контакта поверхностей трения элементов насоса. В таких условиях происходит крекинг масла с образованием легких углеводородов, уменьшающих предельное давление насоса. Для исключения попадания в откачиваемый сосуд паров рабочей жидкости устанавливают ловушки, которые, уменьшая обратную диффузию, оказывают дополнительное сопротивление потоку паров газа, откачиваемого из сосуда, и этим уменьшают быстроту откачки.

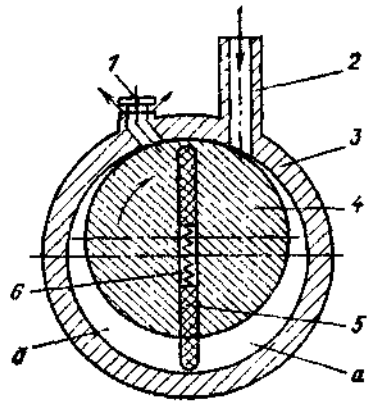


Рис. 2.1. Схема пластинчато-роторного вакуумного насоса

При продолжительной работе насоса в области повышенных давлений газа ($10^4$ ... $10^5$ Па) насос может перегреться. В результате интенсивно испаряется масло, вакуумная система загрязняется парами масла и содержащимися в нем водяными парами, резко уменьшается вязкость масла и нарушается герметичность масляного уплотнения.

Наиболее часто в механических насосах используют нефтяные масла ВМ-4 и ВМ-6. Масло ВМ-6 имеет ряд преимуществ по сравнению с маслом ВМ-4: малое давление насыщенных паров (0,1 мПа при $T = 293$ К; для масла ВМ-4 — 1 мПа); отсутствие легко летучих примесей; бо́льшая (в несколько раз) скорость окисления; медленное уменьшение вязкости при по-

Таблица 2.1

**Основные параметры вакуумных насосов с масляным уплотнением**

| Параметр | Значение параметра для насоса | | | |
|---|---|---|---|---|
| | НВР-8Д | НВР-16Д | 2НВР-5ДМ | 3НВР-1Д; 3НВР-1ДМ |
| Быстрота действия $Q \cdot 10^3$ при входном давлении 101325... 133,3 Па, м³/с | 8 | 16 | 5 | 1 |
| Предельное остаточное давление[1], Па, не более, при применении масла: | | | | |
| ВМ-1 | —/0,66/1,33 | —/0,66/1,33 | 0,013/0,067/2,6 | 0,067/1,1/6,7 |
| ВМ-4 | — | — | 0,067/3,9/10,4 | — |
| ВМ-5 | — | — | 0,013/0,67/2,6 | 0,067/1,1/6,7 |
| ВМ-6 | — | — | 0,013/0,13/0,67 | 0,067/0,13/0,67 |
| Объем наливаемого в насос масла $V_м \cdot 10^3$, м³, не более | 3,5 | 4,0 | 1,2 | 0,4 |

[1] Три значения соответствуют давлениям: парциальному без газобалласта, полному без газобалласта, полному с газобалластом.

Таблица 2.2

**Основные параметры жидкостно-кольцевых вакуумных насосов**

| Параметр | Значение параметра для насоса | | |
|---|---|---|---|
| | ВВН1-1,5 | ВВН2-1,5 | ВК-1,5М1 |
| Быстрота откачки, м³/с, при давлении, МПа: | | | |
| 0,04*1 | 0,025 | — | — |
| 0,02*1 | — | 0,0225 | — |
| 0,15*2 | — | — | 0,025 |
| Мощность при номинальной производительности, кВт, не более | 2,7 | 2,7 | 3,0 |
| Расход воды $V_в \cdot 10^3$, м³/с | 0,083 | 0,100 | 0,083 |
| Масса насоса с водоотделителями, кг, не более | 58 | 58 | — |
| Масса компрессора, кг | — | — | 50 |
| Габаритные размеры насоса с водоотделителями, м, не более: | | | |
| длина | 0,220 | 0,220 | — |
| ширина | 0,345 | 0,345 | — |
| высота | 0,700 | 0,700 | — |
| Габаритные размеры компрессора, м | | | |
| длина | — | — | 0,220 |
| ширина | — | — | 0,345 |
| высота | — | — | 0,335 |

*1 Давление запуска.
*2 Давление натекания.

вышении температуры; более высокие температуры вспышки (493 ... 503 К) и влагостойкость.

Для создания низкого вакуума ($10^5$ ... $10^2$ Па) используют жидкостно-кольцевые насосы, предназначенные для откачки воздуха или инертных газов, не растворимых в воде. В основном эти насосы применяют в химической, пищевой, целлюлозно-бумажной, нефтяной, газовой и других отраслях промышленности. В цилиндрическом корпусе жидкостно-кольцевого вакуумного насоса эксцентрично установлен вал с рабочим колесом. В корпусе имеются три полости: всасывающая, нагнетательная и водяная. Всасываемый воздух или газ поступает в рабочее колесо и выходит из него через отверстия в крышках. Давление, создаваемое жидкостно-кольцевым насосом, составляет 0,002 ... 0,003 МПа. Насосы отличаются простотой устройства, ремонта и эксплуатации. Основные характеристики жидкостно-кольцевых насосов приведены в табл. 2.2. Жидкостно-кольцевые насосы в комплекте с двухроторными часто используют в качестве первых ступеней вакуумных агрегатов для работы в установках с пароструйными насосами.

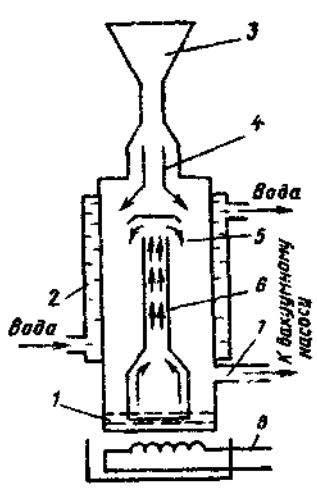



Рис. 2.2. Схема пароструйного насоса

Пароструйные насосы подразделяют на паромасляные и парортутные. Принцип работы пароструйного насоса (рис. 2.2) заключается в следующем: рабочая жидкость *1* нагревается кипятильником *8*. Образующиеся при этом пары по паропроводу *6* поступают в сопла *5* и с большой скоростью

Таблица 23

**Основные параметры бустерных вакуумных насосов**

| Параметр | Значение параметра для насоса | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | БН-3 | БН-1500-1 | БН-2000 | БН-4500 | БН-15000 |
| Максимальная быстрота откачки при $p=1{,}33$ Па, м³/с | 0,45 | 1,5...1,7 | 2,0 | 4,5 | 15,0 |
| Мощность электронагревателя, кВт | 3,5 | 14 | 7,5 | 25 | 42 |
| Объем масла, заливаемого в насос, м³ | 0,0015 | 0,002 | 0,016 | 0,014 | 0,030 |

Примечание. Для всех указанных насосов предельное остаточное давление $6{,}7\cdot10^{-2}$ Па.

вытекают из них. Откачиваемый газ увлекается струями пара из последовательно расположенных сопл *3*, *4* паропровода и подается по трубопроводу *7* в форвакуумный насос. Пары масла, попадая на охлаждаемую водой стенку *2* корпуса насоса, конденсируются; конденсат стекает в кипятильник, где вновь испаряется. Для уменьшения потерь рабочей жидкости через выпускной патрубок на выходе из него установлена охлаждаемая водой ловушка.

Отечественной промышленностью выпускаются бустерные пароструйные насосы, предназначенные для создания давления 10 ... $10^{-2}$ Па в больших объемах. Для этих насосов характерны низкое предельное давление и большая скорость откачки. Технические характеристики бустерных насосов приведены в табл. 2.3.

Диффузионные вакуумные насосы Н-100/350, Н-250/2500, Н-400/7000 характеризуются быстротой откачки воздуха 0,26 ... 4,9 м³/с и минимальным давлением $6{,}6\cdot10^{-4}$ Па. Насосы предназначены для работы в стационарных условиях с механическими форвакуумными насосами, быстрота действия которых при входном давлении 26,6 Па не менее соответственно $2\cdot10^{-3}$; $1\cdot10^{-2}$ и $1{,}5\cdot10^{-2}$ м³/с.

Основные технические данные диффузионных вакуумных насосов указаны в табл. 2.4. На базе высоковакуумных насосов промышленностью выпускаются высоковакуумные агрегаты. В состав агрегата кроме насоса входят охлаждаемая азотом ловушка и высоковакуумный затвор.

Агрегаты откачные вакуумные автоматические АОВ.А-1600 предназначены для использования в качестве основного средства откачки в автоматизированном вакуумно-технологическом оборудовании электронной технологии для создания вакуума при уменьшенной доле тяжелых углеводородов. Агрегат АОВ.А-1600-004 предназначен для применения в оборудовании, не имеющем средств форвакуумной откачки. При форвакуумной откачке используют агрегат АОВ.А-1600-005.

Для удаления неагрессивных и агрессивных взрывоопасных газов, паров и парогазовых смесей, а также для откачки рабочих сосудов плазмохимического вакуумного технологического оборудования используют агрегат АВР-160. При эксплуатации агрегата в масляный картер форвакуумного двухроторного насоса необходимо подавать инертный или слабоактивный газ, например азот (ГОСТ 9293—74). Для этого агрегат снабжают баллоном со сжатым газом.

При работе с агрессивными средами в масляный картер форвакуумного двухроторного насоса, а также в установку очистки масла необходимо

Таблица 2.4

**Основные параметры диффузионных вакуумных насосов**

| Параметр | Значение параметра для насоса | | |
|---|---|---|---|
| | Н-100/350 | Н-250/2500 | Н-400/7000 |
| Объем масла, м³ | $8{,}0\cdot10^{-5}$ | $5{,}5\cdot10^{-4}$ | $1{,}4\cdot10^{-3}$ |
| Расход $V_в\cdot10^5$ охлаждающей воды при $T=288\pm5$ К на входе в насос и давлении 0,19...0,29 МПа, м³/с | 1,0 | 28 | 5,5 |
| Мощность электронагревателя, кВт, при напряжении, В: | | | |
| 380 | — | 2,0 | 4,0 |
| 220 | 0,5 | — | — |
| Габаритные размеры, мм | | | |
| длина | 275 | 705 | 859 |
| ширина | 170 | 330 | 526 |
| высота | 310 | 588 | 762 |
| Масса, кг | 7 | 36 | 90 |
| Вместимость $V\cdot10^3$, м³ | 1,8 | 23 | 80 |

Примечание. Для всех указанных в таблице насосов предельное остаточное давление при температуре окружающей среды 288..298 К и 298..318 К соответственно $6{,}6\cdot10^{-5}$ и $6{,}6\cdot10^{-4}$ Па; наибольшее выпускное давление 26,6 Па.

заливать рабочую жидкость, при работе с неагрессивными средами — вакуумное масло. Основные характеристики высоковакуумных агрегатов приведены в табл. 2.5.

Довольно ограниченно применяют парортутные насосы. В качестве рабочей жидкости применяют ртуть (ГОСТ 4658—73). Преимущество ртути по сравнению с маслами — постоянство ее свойств при нагревании и кратковременном контакте в горячем состоянии с атмосферным воздухом; недостатки — вред для здоровья человека, высокое давление насыщенных паров (необходимость применения охлаждающих ловушек), амальгирование цветных металлов при соприкосновении со ртутью.

Таблица 2.5

**Основные параметры вакуумных агрегатов**

| Параметр | Значение параметра для агрегата | | |
|---|---|---|---|
| | АОВ.А-1600-004 | АОВ.А-1600-005 | АВР-160 |
| Быстрота действия, м³/с: | | | |
| при рабочем давлении $1{,}33\cdot10^{-3}$..0,1 Па | 1,6 | 1,6 | — |
| при впускном давлении 0,4...100 Па | — | — | 0,16 |
| Время выхода агрегата на рабочий режим, мин | 50 | 50 | — |
| Расход охлаждающей воды, м³/ч | — | — | 0,5 |
| Максимальная электрическая мощность, кВт | 9,0 | 3,0 | 7,5 |
| Масса агрегата, кг, не более | — | — | 475 |

Для создания сверхвысокого вакуума ($5 \cdot 10^{-7} \ldots 2 \cdot 10^{-8}$ Па) используют геттерно-ионные насосы. Принцип работы насосов основан на поглощении титановым газопоглотителем нейтральных молекул и положительных ионов остаточных газов. Пары титана образуются в закрытом водоохлаждаемом корпусе при пропускании электрического тока через титановый испаритель с последующей возгонкой и конденсацией паров титана на внутренней поверхности корпуса насоса. Скорость откачки значительно увеличивается при охлаждении подложки (на которую напыляют титан) жидким азотом, а также при подключении к геттерно-ионному диффузионного насоса.

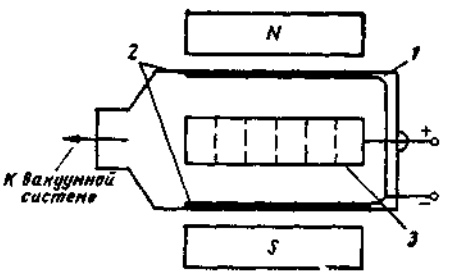


Рис. 2.3. Схема электроразрядного насоса

Одна из модификаций геттерно-ионных насосов — электроразрядные магнитные насосы, в которых нагревание и возгонка титана происходят при бомбардировке испарителя положительными ионами (катодное распыление).

На рис. 2.3 приведена схема простейшего электроразрядного насоса. Внутри вакуумной камеры *1* расположены два титановых катода *2* и ячеистый анод *3* с сильно развитой поверхностью. Вся конструкция помещена в магнитное поле (напряженность 15 ... 25 А/м, напряжение на аноде 3 ... 6 кВ). Возникновение электрического разряда сопровождается бомбардировкой катода положительными ионами и распылением материала катода (титана). При этом газ поглощается слоями титана, напыляемого на электроды; кроме того, ионы газа внедряются в электроды.

Комбинированные вакуумные насосы применяют при изготовлении анодов электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов, а также при термовакуумной очистке и агломерации порошков металлов. Изготовляют насосы НВГ-5000-010 (номинальная быстрота действия 5 м³/с при давлении по водороду $10^{-4}$ Па; условный проход 250 мм; габаритные размеры 560 × 410 × 1200 мм; масса 570 кг) и НВГ-10000-011 (номинальная быстрота действия 10 м³/с при давлении по водороду $10^{-4}$ Па; условный проход 400 мм; габаритные размеры 560 × 580 × 1260 мм, масса 660 кг).

На базе испарительных геттерных, геттерно-ионных и магнитных электроразрядных вакуумных насосов типов НГ и НМ и комбинированных вакуумных насосов типа НГМ изготовляют вакуумные агрегаты типа О1АВ, предназначенные для откачки воздуха и других газов, не воздействующих на материал конструкций агрегата и не изменяющих сорбционных свойств геттера в насосах до давления $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Откачка до указанного давления обеспечивается без прогрева арматуры и трубопроводов.

Для работы в идентичных условиях предназначены средневакуумные агрегаты типа О1АС, создающие давление до 1 Па.

Сверхвысоковакуумные агрегаты О1АСВ выполняют на базе указанных выше насосов с уплотнениями фланцевых соединений, допускающими нагревание до $T = 673$ К; предельное давление $5 \cdot 10^{-7}$ Па.

Пример обозначения средневакуумного агрегата с откачиваемым сосудом максимальным объемом 0,1 м³ первой модели, с полуавтоматическим управлением: О1АС-100-1П. Пример обозначения сверхвысоковакуумного агрегата с наибольшей быстротой действия по азоту (сухому воздуху), с откачиваемым сосудом максимальным объемом 4,0 м³, третьей модели, с ручным управлением: О1АСВ-400-3.

В этих обозначениях: ОIА — принадлежность агрегата к группе вакуумного откачного оборудования; С, В и СВ — соответственно средневакуумный, высоковакуумный и сверхвысоковакуумный агрегаты; цифра через дефис — максимальные объем, откачиваемый от давления $10^5$ ... 1 Па для средневакуумных агрегатов, или быстрота действия по азоту (сухому воздуху) для высоко- и сверхвысоковакуумных агрегатов; цифры 1, 2, 3, ... — порядковый номер модели; П или А — вид управления — полуавтоматическое или автоматическое (при отсутствии букв П или А — управление ручное).

В табл. 2.6 и 2.7 приведены параметры вакуумных агрегатов с сорбционными насосами.

Электроразрядные насосы, как и геттерно-ионные, требуют предварительного обезгаживания при $T = 523...573$ К и $p = 2$ мПа в течение 4 ... 6 ч. Для откачки можно использовать диффузионные насосы с азотной ловушкой и адсорбционные насосы. Обильное газовыделение в вакуумной камере приводит к тому, что электроразрядные насосы «захлебываются» и перегреваются; поэтому рекомендуется комбинировать электроразрядные насосы с геттерно-ионными.

К безмасляным средствам откачки относятся и вакуумные турбонасосы. Наиболее широко распространены турбонасосы со взаимно перпендикулярным движением рабочей поверхности и потока газа. По конструкции эти насосы различаются расположением вала и ротора (горизонтальным и вертикальным) и формой рабочих органов. Предельное остаточное давление не менее $10^{-7}$ Па.

Вакуумный турбонасос может работать только в сочетании с насосом предварительного разрежения после создания давления 10 Па и менее.

Конструктивно насос выполнен следующим образом. В корпусе насоса закреплены статорные диски, а на вращающемся роторе — роторные диски. В статорных и роторных дисках имеются прорези. Между статорными дисками и валом ротора, а также между роторными дисками и корпусом насоса имеются зазоры порядка 1 мм. Из откачиваемого сосуда газ поступает во всасывающий патрубок, расположенный в центре насоса, сталкивается с быстродвижущимися частями ротора и перемещается от середины к выходному патрубку. Быстрота откачки насоса увеличивается с ростом частоты вращения ротора, которая обычно составляет 10 000 ... 40 000 мин$^{-1}$; поэтому необходимы тщательная балансировка ротора, контроль зазоров между дисками.

Таблица 2.6

**Параметры средневакуумных агрегатов с сорбционными насосами**

| Агрегат | Условный проход присоединительного (впускного) фланца вакуумного агрегата, мм | Максимальный объем откачиваемого сосуда в диапазоне давлений $10^5$...1 Па, м$^3$ | Время откачки максимального объема до давления 1 Па, с | Масса сорбента, кг, не более | Расход $V_{N_2} \cdot 10^3$ жидкого азота в установившемся режиме откачки, м$^3$/с |
|---|---|---|---|---|---|
| ОIАС-10 | | 0,010 | | 0,1 | 0,06 |
| ОIАС-25 | 25 | 0,025 | 900 | 0,3 | 0,08 |
| ОIАС-40 | | 0,040 | 1000 | 0,4 | 0,10 |
| ОIАС-100 | 40 | 0,100 | 1800 | 1,5 | 0,16 |
| ОIАС-250 | 63 | 0,250 | 1800 | — | — |

Таблица 2.7

**Параметры высоковакуумных и сверхвысоковакуумных агрегатов**

| Агрегат | Условный проход присоединительного (впускного) фланца вакуумного агрегата, мм | Наибольшая быстрота действия вакуумного агрегата по азоту или сухому воздуху (точка росы ниже 230 К), м³/с | Агрегат | Условный проход присоединительного (впускного) фланца вакуумного агрегата, мм | Наибольшая быстрота действия вакуумного агрегата по азоту или сухому воздуху (точка росы ниже 230 К), м³/с |
|---|---|---|---|---|---|
| 01АВ-1 | 16,25 | 0,001 | 01АСВ-25 | 100 | 0,025 |
| 01АВ-4 | 25,40 | 0,004 | 01АСВ-63 | 100,16 | 0,063 |
| 01АВ-10 | 25,40 | 0,010 | 01АСВ-100 | 100,16 | 0,010 |
| 01АВ-25 | 63,10 | 0,025 | 01АСВ-160 | 160,00 | 0,160 |
| 01АВ-63 | 100,16 | 0,063 | 01АСВ-250 | 160,25 | 0,250 |
| 01АВ-100 | 100,16 | 0,100 | 01АСВ-400 | 250,00 | 0,400 |
| 01АВ-400 | 250,00 | 0,400 | 01АСВ-630 | 250,40 | 0,630 |
| 01АВ-600 | 250,40 | 0,600 | 01АСВ-1000 | 250,40 | 1,000 |
| 01АВ-1600 | 250,40 | 1,600 | 01АСВ-1600 | 400,00 | 1,600 |
| 01АВ-2500 | 400,00 | 2,500 | 01АСВ-2500 | 400,00 | 2,500 |
| 01АВ-4000 | 400,00 | 4,000 | 01АСВ-4000 | 400,00 | 4,000 |
| 01АСВ-1 | 16,25 | 0,001 | 01АСВ-6300 | 630,00 | 6,300 |
| 01АСВ-4 | 25,40 | 0,004 | 01АСВ-10000 | 630,00 | 10,000 |
| 01АСВ-6,3 | 25,40 | 0,063 | 01АСВ-40000 | 1000,00 | 40,000 |
| 01АСВ-10 | 25,40 | 0,010 | | | |

Примечание. Наибольшее рабочее давление для агрегатов всех указанных в таблице типоразмеров не менее $5 \cdot 10^{-3}$ Па, предельное остаточное давление для агрегатов типа 01АВ не более $5 \cdot 10^{-5}$ Па, для агрегатов типа 01АСВ—не более $5 \cdot 10^{-7}$ Па.

В отличие от геттерно-ионных и электроразрядных насосов турбонасосы не требуют предварительного разогрева. Время запуска их невелико, скорость откачки постоянна в широком диапазоне давлений, возможно создание высокого вакуума без вакуумных ловушек. Однако технологические сложности их изготовления, сравнительно невысокая быстрота откачки, использование высокочастотного ротора, сложность проведения профилактического ремонта ограничивают их применение.

В качестве последних ступеней каскадных высоковакуумных агрегатов используют конденсационные и криогенные насосы, обеспечивающие значительную быстроту откачки (до 1000 м³/с) при давлении $10^{-8}$ ... $10^{-9}$ Па. Работа этих насосов основана на конденсации паров и газов на охлаждаемой поверхности. В период эксплуатации насоса необходима периодическая очистка прогреванием его конденсирующих поверхностей. Это позволяет сохранять работоспособность насоса на постоянном уровне в течение длительного периода. Ниже приведены основные параметры вакуумных крионасосов НВК-3,2А-Р и 01ОВК-600-013, предназначенных для создания сверхвысокого вакуума в прогреваемых объектах объемом до 0,1 м³:

**Насос НВК-3,2А-Р**

Быстрота действия по воздуху в диапазоне давлений $5 \cdot 10^{-4}$... $1 \cdot 10^{-1}$ Па, м³/с:
- без экрана . . . . . 3,2
- с экраном КВО.2406.01.030 . . . . . 2,5

Наибольшее давление запуска, Па . . . . . 1,0

| | |
|---|---|
| Время выхода на рабочий режим [время достижения температуры охлаждения фланца второй ступени охладителя (20±2) К от момента включения], с, не более | 4500 |
| Предельное остаточное давление, Па, не более | $1 \cdot 10^{-8}$ |
| Мощность, потребляемая насосом от сети переменного трехфазного тока с фазным напряжением 220 В, частотой 50 Гц, кВт | 3,5 |
| Габаритные размеры блока криооткачки (БКО), мм | 560×412×332 |
| Масса БКО, кг, не более | 28 |
| Габаритные размеры компрессорной установки (КУ), мм | 420×730×500 |
| Масса КУ, кг, не более | 95 |

Насос ОІОВК-600-013

| | |
|---|---|
| Расход при нормальных условиях в установившемся режиме и наибольшем впускном давлении менее $10^{-6}$, м³/ч, не более: | |
| жидкого азота | $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ |
| жидкого гелия | $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| Предельное остаточное давление, Па | $1 \cdot 10^{-10}$ |
| Быстрота действия по азоту в диапазоне давлений $10^{-3}...10^{-7}$ Па, м³/с, не менее: | |
| на входном фланце ($D_у$100) | 0,3 |
| на присоединительном фланце ($D_у$320) | 1,2 |

Следует отметить, что предельное давление, создаваемое криогенными насосами, в принципе ограничено лишь предельным давлением насыщенных паров. Следовательно, криогенные насосы могут обеспечить значительную быстроту откачки в сверхвысоковакуумных системах, трудно достижимую традиционными методами. Основной недостаток этих насосов — высокая стоимость хладагента.

## 2.2. Основные виды вакуумных соединений и уплотнений

В зависимости от соотношения между длиной $\lambda$ свободного пути молекул и линейным размером $l$ вакуумной камеры различают четыре степени вакуума (см. п. 1.1). В табл. 2.8 приведены некоторые соотношения между давлением $p$ и длиной $\lambda$ свободного пробега молекул воздуха при $T \approx 293$ К.

Возможный диапазон давлений в откачиваемом сосуде зависит от конструкций вакуумных соединений и уплотнений. В вакуумных системах наиболее распространены фланцевые соединения с уплотнениями из вакуумной резины, фторопласта, свинца, меди, алюминия, серебра или золота (табл. 2.9).

Прокладки из вакуумной резины применяют в вакуумной технике вследствие их способности восстанавливать после деформации первоначальную форму без изменения объема. Толщину уплотняющей прокладки подбирают таким образом, чтобы после укладки ее в канавку одного из фланцев она выступала по всему периметру на 1 ... 3 мм. Уменьшение высоты прокладки относительно первоначальной при деформации не должно превышать 30 %. Для обеспечения герметичности соединения плоская поверх-

Таблица 2.8

**Соотношения между длиной свободного пути и давлением в вакуумной камере**

| $p$, Па | $\lambda$, м | $p$, Па | $\lambda$, м | $p$, Па | $\lambda$, м |
|---|---|---|---|---|---|
| 101 300 | $6{,}2 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}33 \cdot 10^{-1}$ | $4{,}72 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}72 \cdot 10^{2}$ |
| 133 | $4{,}72 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ | 4,72 | $1{,}33 \cdot 10^{-7}$ | $4{,}72 \cdot 10^{4}$ |
| 1,33 | $4{,}72 \cdot 10^{-3}$ | | | | |

Таблица 2.9

**Основные характеристики материалов уплотнений**

| Материал | Предельное остаточное давление, Па | Температурный диапазон применения, К | Максимальный диаметр фланцев, мм | Материал | Предельное остаточное давление, Па | Температурный диапазон применения, К | Максимальный диаметр фланцев, мм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Вакуумная резина | $6 \cdot 10^{-4}$ | 253...373 | 2000 | Свинец | $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ | 73...443 | 200 |
| | | | | Алюминий | $1{,}33 \cdot 10^{-7}$ | 73...673 | 300 |
| Фторопласт-4 | $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ | 73...473 | 800 | Медь | $1{,}33 \cdot 10^{-7}$ | 73...873 | 500 |

ность одного из фланцев должна быть прижата к кольцевой прокладке из вакуумной резины. На рис. 2.4 показаны наиболее часто применяемые виды резиновых уплотнений.

Фаски размером 1 × 45° (рис. 2.4, *д*), а также углубления (рис. 2.4, *е*) предназначены для увеличения площади контакта прокладки с фланцем, создания искусственных острых кромок, а также заполнения объема резиновыми прокладками. По форме сечения прокладки могут быть прямоугольными и круглыми.

Прокладки из фторопласта обладают высокой химической стойкостью и меньшим газовыделением по сравнению с резиновыми уплотнениями. Неметаллические уплотнения применяют в вакуумных системах при давлении $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ Па и температуре 253 ... 343 К.

Резиновые уплотнения изготовляют из пластин или круглого шнура вакуумной резины. Поверхности под уплотнения не должны иметь трещин и заусенцев.

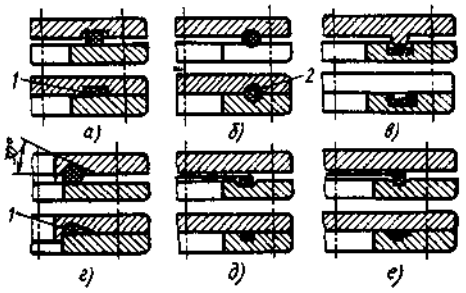



Рис. 2.4. Соединения с резиновыми уплотнениями:

*а* — для фланцев с внутренним диаметром прокладки до 800 мм; для низковакуумных агрегатов; *б* — при большом периметре уплотнения; *в* — для крышек вакуумных камер диаметром более 200 мм; *г* — для фланцев диаметром до 100 мм; *д*, *е* — для фланцев с внутренним диаметром прокладки до 200 мм; *1* и *2* — соответственно шнур и шланг

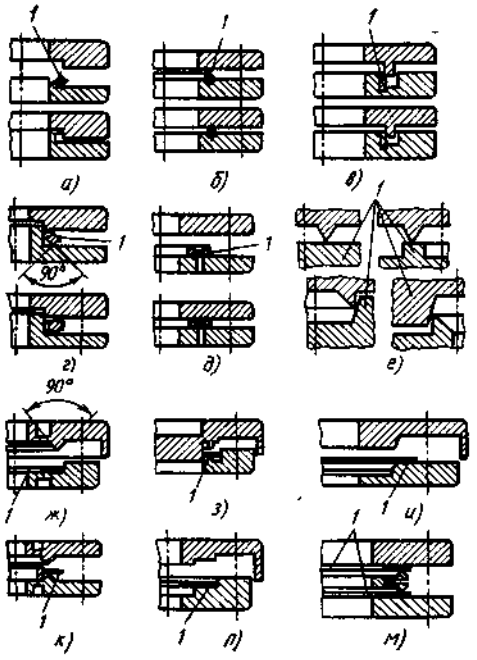



Рис. 2.5. Соединения с металлическими уплотнениями

В высоковакуумных системах (давление меньше $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ Па) используют прокладки из мягких металлов (золота, серебра, меди, алюминия и свинца). На рис. 2.5 показаны соединения с металлическими прокладками *1*. В установках, работающих при высоких температурах, применяют конструкции многоразового действия (рис. 2.5, *а—в, д—м*). Соединения, показанные на рис. 2.5, *г*, одноразового действия. Наиболее надежны соединения, показанные на рис. 2.5, *а, е—к*.

Одним из видов соединений, используемых в вакуумных системах, является сильфон. Материалы для изготовления сильфонов подбирают в зависимости от условий их работы. Для непрогреваемых трубопроводов вакуумных систем сильфоны изготовляют из томпака (85 % Cu, 15 % Zn), для трубопроводов, работающих при высоком и сверхвысоком вакууме, из коррозионно-стойкой стали (12Х18Н10Т). Сильфон соединяют с деталью пайкой, причем припой заполняет канавку (глубина 3 ... 4 мм, ширина 2 ... 4 мм) в детали. Предварительно луженый конец сильфона в горячем состоянии вставляют в канавку. После остывания образуется вакуум-плотное соединение, не требующее дополнительной обработки. Конструкции сильфонов, размеры и характеристики приведены в справочнике-атласе по вакуумным системам (под ред. В. Д. Лубенца), а также в работах [7, 10].

Для передачи движения, подвода электроэнергии, нагрева деталей в объеме с пониженным давлением используют вакуумные вводы. По типу соединения различают подвижные (рис. 2.6) и неподвижные вакуумные вводы.

Подвижные вводы, не подводящие электроэнергию, по принципу уплотнения разделяют на вводы через герметичные перегородки и уплотнения на валу. Через герметичные перегородки движение может передаваться механической и магнитной связями.

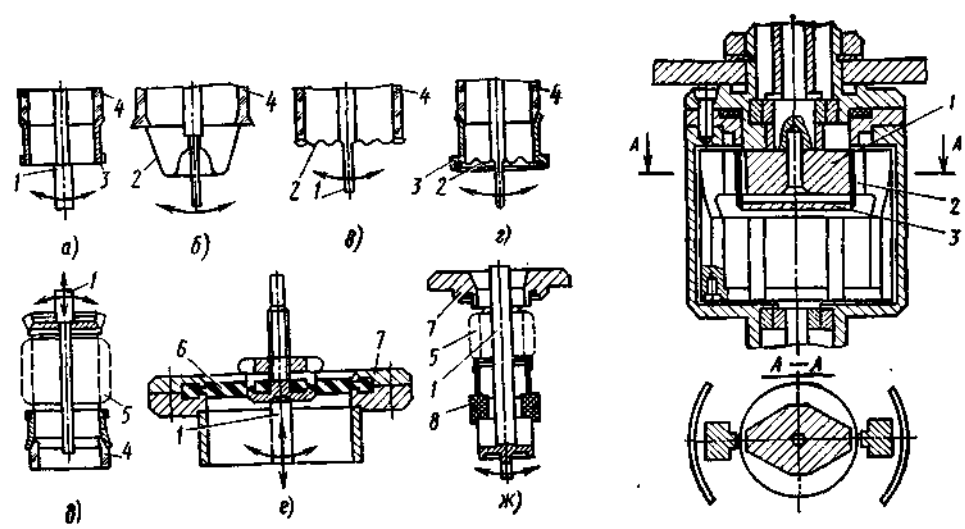
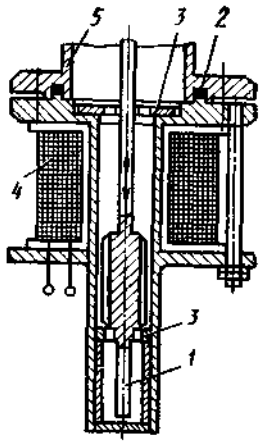



Рис. 2.6. Подвижные вводы для подачи электроэнергии:

*а—д* — неразборные; *е, ж* — разборные; *а, б* — покачивание электрода на угол 15...20°; *в, г* — покачивание и осевое перемещение; *д* — соединение сильфона со стеклянным корпусом прибора переходной трубкой из ковара; *е* — разборный ввод с резиновой мембраной для камер с давлением менее $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ Па; *ж* — подвижный токоввод (для камер с давлением менее $1{,}33 \cdot 10^{-7}$ Па); *1* — токоввод; *2* — металлическая мембрана; *3, 4* — трубки (*3* — металл, *4* — стекло); *5* — сильфон; *6* — резиновая мембрана; *7* — фланец; *8* — узел из порошкового материала

Рис. 2.7. Ввод вращения с магнитной связью



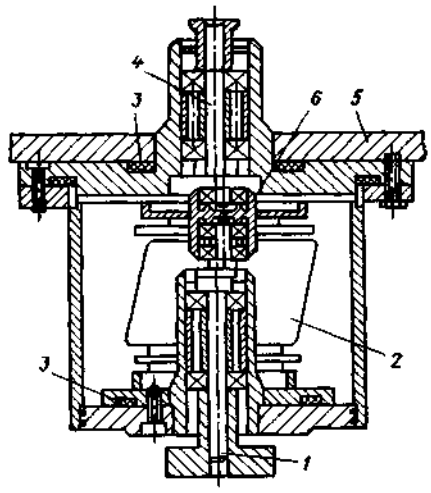




Рис. 2.8. Ввод поступательного перемещения с магнитной связью:
*1* — толкатель; *2* — уплотнение; *3* — втулки; *4* — электромагнит; *5* — вакуумная камера

Рис. 2.9. Вакуумный сильфонный ввод вращения

Магнитную связь применяют для передачи сравнительно небольших усилий (управление электрическими переключателями, приводами вращения и перемещения). Действие магнитного ввода вращения основано на вращении ферромагнитных материалов в вакуумной полости под действием магнита. Магнитный ввод вращения (рис. 2.7) передает движение следующим образом. При вращении нижнего вала поворачивается магнит *2* с двумя полюсными наконечниками. Последние вращаются вокруг тонкостенного цилиндра *3* (из коррозионно-стойкой стали), увлекая своим магнитным полем якорь *1*, который закреплен на валу, находящемся в вакуумной полости. Крутящий момент регулируют изменением зазора между якорем, цилиндром и магнитом.

Электромагнит *4* (рис. 2.8) ввода поступательного перемещения расположен с внешней стороны тонкостенного немагнитного цилиндра. Внутри цилиндра магнитной связью перемещается якорь, замыкающий магнитную цепь. Усилие от якоря передается механизму в вакуумной камере *5*.

Рассмотренные вводы используют в камерах с давлением не менее $1{,}33 \cdot 10^{-6}$ Па.

Для передачи значительных усилий служат вводы с механической связью. В этом случае для создания уплотнения используют резиновую или металлическую мембрану, сильфон. Недостаток вводов с резиновой мембраной — малая стойкость резины (до 100 циклов), а также сложность изготовления поверхностей стыка. Кроме того, применение резиновой мембраны ограничивает давление (до $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ Па) и предельную температуру (до 323 К).

Более надежны сильфонные уплотнения. На рис. 2.9 показан сильфонный ввод вращения. Герметичность соединения вакуумной камеры *5* с вводом вращения обеспечивает резиновое уплотнение *3*. Между входным *1* и выходным *4* валами эксцентрично расположена промежуточная муфта *6*, под действием которой сильфон *2* совершает колебания относительно неподвижного фланца.

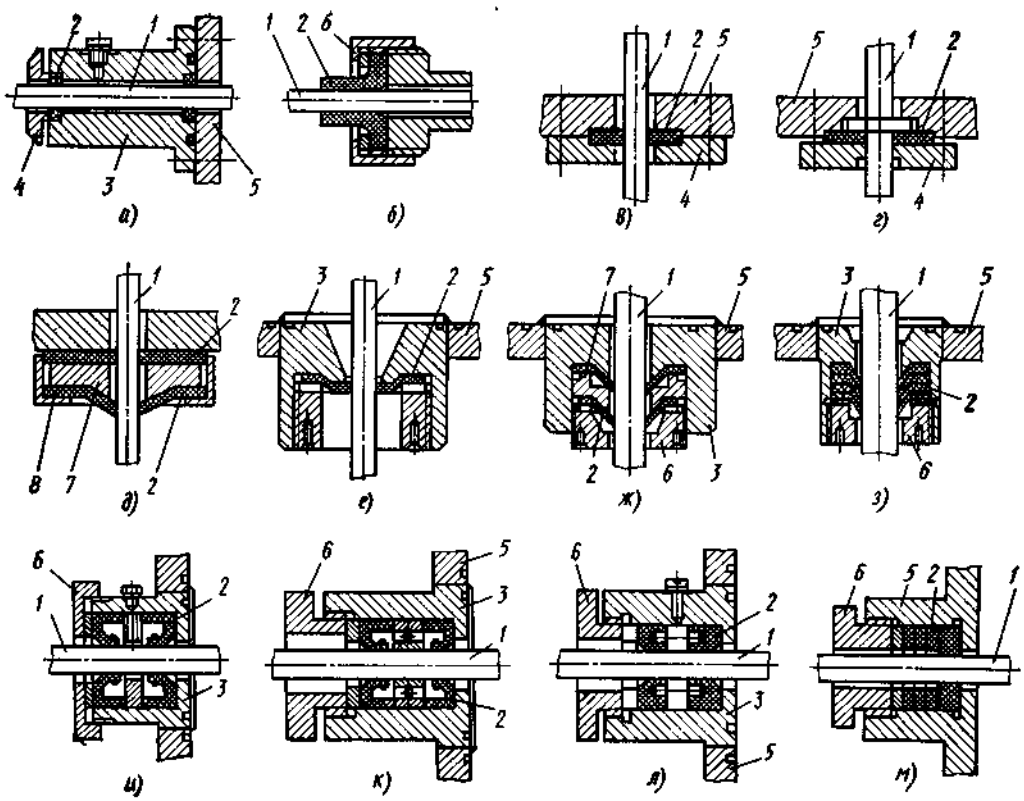


Рис. 2.10. Вакуумные вводы с твердым уплотнением на валу:
*1* — вал; *2* — уплотнение; *3* — корпус ввода; *4* — фланец; *5* — стенка камеры; *6* — гайка; *7* — вставка, *8* — крышка

Подшипники качения промежуточной муфты предотвращают скручивание сильфона.

Широко распространены уплотнения вводов вращения. Используют вводы с твердым (рис. 2.10) и жидкостным (рис. 2.11) уплотнениями. Максимальная температура эксплуатации вводов определяется характеристиками материала уплотнения.

Для передачи вращательного и поступательного движений используют уплотнения Вильсона. Между валом и фигурной стенкой корпуса

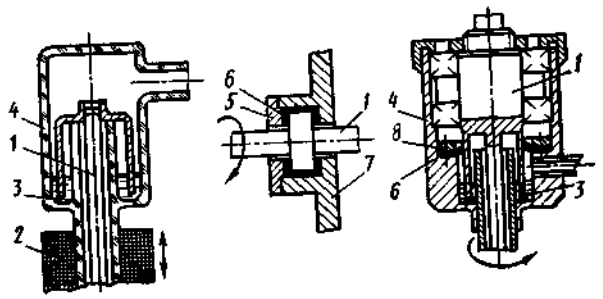


Рис. 2.11. Вакуумные вводы с жидкостным уплотнением на валу:
*1* — вал; *2* — электромагнит; *3* — уплотняющая жидкость; *4* — корпус ввода; *5* — фланец; *6* и *8* — уплотнения соответственно резиновое и металлическое; *7* — стенка камеры

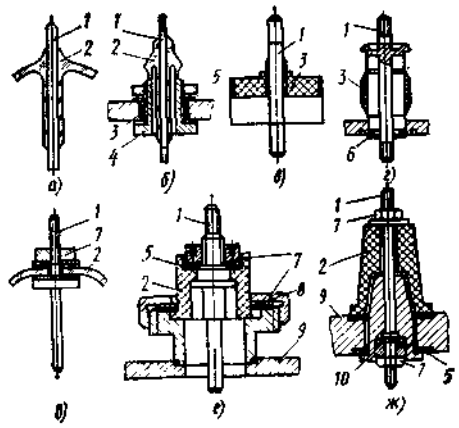


Рис. 2.12. Высоковольтные вакуумные вводы:

*а—г* — неразборные; *д—ж* — разборные; *1* — токоввод; *2* — изолятор; *3* — керамическое кольцо; *4* — втулка; *5, 10* — уплотнения (*5* — фторопласт, *10* — вакуумная резина); *6* — кольцо; *7* — гайка; *8* — шайба; *9* — корпус камеры

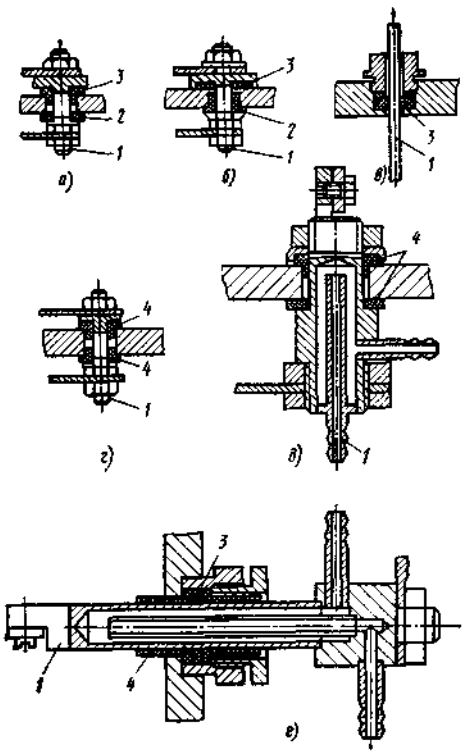


Рис. 2.13. Силовые вакуумные вводы:

*а—г* — неохлаждаемые; *д, е* — охлаждаемые; *1* — токоввод; *2* — кольцо (керамика); *3, 4* — уплотнения (*3* — резина вакуумная, *4* — фторопласт)

(рис. 2.10, *д—з*) имеется зазор, подбираемый таким образом, чтобы резиновые прокладки не могли попасть в него при затяжке. Герметичное уплотнение создается благодаря равномерному прижатию прокладок к валу под действием атмосферного давления.

Вводы вращения (рис. 2.10, *а, в, г, м*) применяют в вакуумных установках сравнительно редко из-за ненадежности в работе. В электронной микроскопии широко распространено уплотнение, показанное на рис. 2.10, *б*. Тщательная обработка вала и применение смазочного материала позволяет достигать высокой степени вакуума в откачиваемом сосуде.

В конструкциях с вращательным движением вала (рис. 2.10, *и—л*) используют манжетные вводы (первые два — для валов диаметром 20 ... 40 мм, последнее — для валов диаметром до 30 мм).

Более надежны в работе вводы с жидкостным уплотнением (см. рис. 2.11), причем в качестве уплотняющей жидкости обычно используют ртуть.

Для подвода электроэнергии применяют разборные и неразборные вводы. Площадь сечения токоввода определяют по плотности тока, мА/м$^2$: для меди 5 ... 8, для стали 2 ... 3, для алюминия 4 ... 5, для никеля 2 ... 4, для молибдена 3...4. По назначению электровводы делят на высоковольтные (рис. 2.12), силовые (рис. 2.13), слаботочные, высокочастотные. Наиболее надежны в работе вводы с керамической изоляцией.

Для измерения температуры объектов в вакууме используют термопары (рис. 2.14).

К коммутационной аппаратуре вакуумной системы относятся краны, затворы, клапаны, вентили, дроссели. В лабораторной практике широко применяют краны из стекла (угловые, проходные и трехходовые). Основные

детали крана — конусообразная пробка с отверстиями и муфта с патрубками для присоединения насоса и объекта откачки. Для плотного соединения поверхностей используют смазочный материал.

Наиболее распространены в вакуумной технике металлические вентили с уплотнениями из резины (фторопласта) или металла. Резиновые уплотнители (марки 7889, 9024) используют в вентилях, работающих при температуре до 373 К и давлении не ниже $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ Па. Уплотнители из резины марки 1015 наиболее износостойки, маслостойки и надежны в эксплуатации. Использование уплотнителей из фторопласта позволяет расширить диапазон применения вентилей с такими уплотнителями. На рис. 2.15 приведены схемы резиновых и фторопластовых уплотнений в металлических вентилях.

Для промышленных установок серийно выпускают вентили с ручным и автоматическим приводами. Усилие уплотнения вентиля создается винтовой парой, воздействующей на клапан и уплотняющей его по металлическому седлу. Привод вентиля с подвижным сильфонным уплотнением, смонтированным на фланце, представляет собой отдельный узел.

Для аварийного отключения различных элементов вакуумной установки предназначены эксцентриковые вентили. Клапан удерживается в верхнем положении ограничителем, служащим одновременно подвижным сердечником электромагнита. При прохождении электрического тока через обмотку электромагнита подвижный сердечник притягивается и опускает клапан, который под действием пружины прижимается к седлу. Открывают клапан вручную.

Широко распространены в отечественной практике высоковакуумные затворы с электромеханическим приводом (табл. 2.10, 2.11). Уплотнение в затворе создает тарельчатый клапан. В ранее выпускаемых затворах в открытом положении тарелка клапана располагалась вертикально, что при большом диаметре входного трубопровода требовало значительных площа-

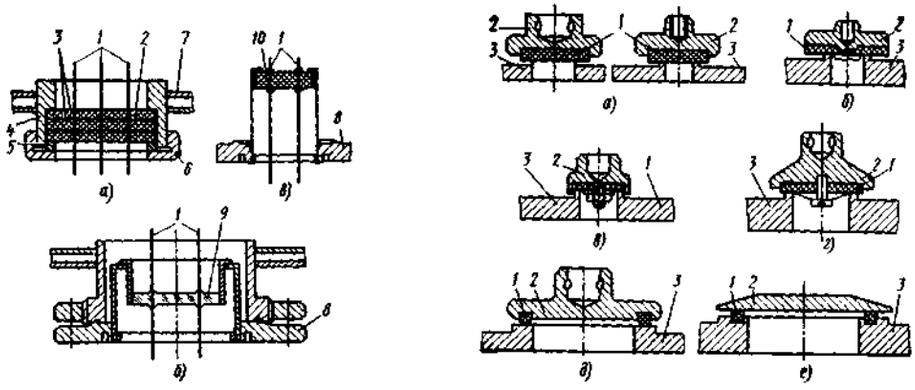



Рис. 2.14. Варианты ввода термопар через резиновое *(а)*, стеклянное *(б)* и керамическое *(в)* уплотнения:

*1* — термопары; *2* — вакуумная резина; *3* — фторопластовые диски; *4* — стакан; *5* — втулка; *6* — гайка; *7* — камера; *8* — фланец; *9* и *10* — заглушки (*9* — из стекла; *10* — из керамики)

Рис. 2.15. Варианты уплотнения вентилей с условным проходом до 30 мм *(а, б)*, до 100 мм *(в, г)* и более 100 мм *(д, е)*:

*1* — уплотнение (резина или фторопласт); *2* — крышка клапана; *3* — корпус запирающего устройства

Таблица 2.10

**Габаритные размеры и масса затворов типа ЗВЭ**

| Тип затвора | Габаритные размеры, мм | | | Масса, кг | Тип затвора | Габаритные размеры, мм | | | Масса, кг |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | длина | ширина | высота | | | длина | ширина | высота | |
| ЗВЭ100 | 500 | 310 | 140 | 19 | ЗВЭ250 | 710 | 520 | 210 | 50 |
| ЗВЭ160 | 590 | 370 | 150 | 25 | ЗВЭ400 | 1020 | 780 | 230 | 130 |

Таблица 2.11

**Присоединительные размеры затворов типа ЗВЭ**

| Тип затвора | Условный проход, мм | Присоединительные размеры, мм | | | Число резьбовых отверстий |
|---|---|---|---|---|---|
| | | расстояние между соединительными фланцами | диаметр окружности боковых отверстий | диаметр резьбовых отверстий | |
| ЗВЭ100 | 100 | 100 | 145 | М10 | 4 |
| ЗВЭ160 | 160 | 100 | 210 | М10 | 8 |
| ЗВЭ250 | 250 | 140 | 300 | М12 | 8 |
| ЗВЭ400 | 400 | 160 | 455 | М16 | 8 |

дей. Применяемые в настоящее время плоские маятниковые затворы лишены этого недостатка.

Для плавного регулирования давления в установке напуском воздуха или газа используют вакуумные натекатели. Для вакуумных камер с неагрессивной средой и допускаемым давлением $1{,}33\cdot10^{-2}$ Па используют натекатели Н1 и Н2 (рис. 2.16, табл. 2.12, 2.13).

Таблица 2.12

**Основные размеры натекателей**

| Натекатель | Объем камеры, м³ | Основные размеры, мм | | | | | Масса, кг |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $D_y$ | $D$ | $H$ | $L$ | $S$ | |
| Н1 | До 2 | 30 | 80 | 115 | 148 | 7 | 0,88 |
| Н2 | Св. 2 | 100 | 150 | 196 | 250 | 11 | 9,70 |

Таблица 2.13

**Основные параметры натекателей**

| Параметр | Значение параметра для натекателя | |
|---|---|---|
| | НВ-1 | НВ-2 |
| Диапазон давлений, Па | $1{,}3\cdot10...1{,}3\cdot10^{-4}$ | $1{,}3\cdot10^{-4}...1{,}3\cdot10^{-6}$ |
| Регулируемый поток газа при давлении на входе в натекатель $10^5$ Па, Вт (Па·м³/с) | $1{,}6\cdot10^{4}...1{,}6\cdot10^{-2}$ | $1{,}6\cdot10^{-2}...1{,}2\cdot10^{-6}$ |
| Поток газа через корпус, сварные швы и закрытый затвор, Вт, не более | $1{,}3\cdot10^{-7}$ | $6{,}6\cdot10^{-9}$ |
| Масса, кг | 0,9 | 1,1 |

Примечание. Перепад давлений не более $10^{-5}$ Па; время открытия не более 30 с; напряжение питания лампы не более 10 В; потребляемая мощность не более 75 Вт.

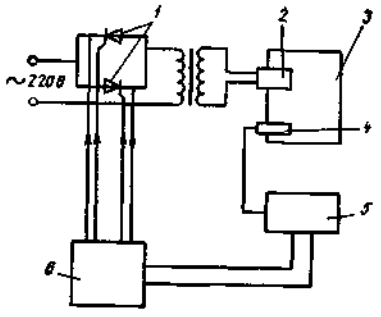



Рис. 2.17. Схема управления натекателем:
1 — тиристоры; 2 — натекатель; 3 — вакуумная камера; 4 — манометрический преобразователь; 5 — вакуумметр (ВИТ-3 для НВ-1; ВИ-14 для НВ-2); 6 — бесконтактный прецизионный регулятор температуры БПРТ-1

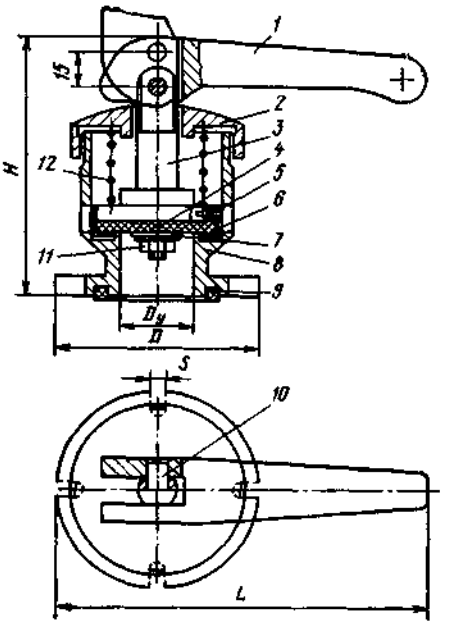



Рис. 2.16. Натекатель для вакуумной камеры:
1 — ручка; 2 — крышка; 3 — шток; 4 — прокладка; 5 — стопорный винт; 6 — обойма; 7 — шайба; 8 — корпус; 9 — уплотнение; 10 — рычаг; 11 — гайка; 12 — пружина

Для автоматического регулирования потока газа в вакуумную камеру при давлении 13 ... $1{,}3\cdot10^{-6}$ Па используют натекатели НВ-1 и НВ-2.

Схема управления натекателем приведена на рис. 2.17. Для регулирования потока газа камеру откачивают до предельного остаточного давления и открывают вентиль. При установившемся давлении включают натекатель и устанавливают последовательно различные значения рабочего давления, которое должен поддерживать натекатель. Необходимые значения рабочего давления задаются бесконтактным прецизионным регулятором температуры и вакуумметром. Регулируемый поток газа

$$Q = pS_{эфф}, \qquad (2.1)$$

где $p$ — установившееся равновесное давление; $S_{эфф}$ — эффективная быстрота откачки в сечении измерения давления.

Равновесным считают давление, которое в течение 3 ч изменяется не более чем на 10 %.

Для наблюдения за процессом металлизации в вакуумных камерах предусматривают смотровые окна. При давлении до $1{,}3\cdot10^{-3}$ ... $1{,}3\cdot10^{-4}$ Па широко используют смотровые окна с резиновыми уплотнителями. В высоковакуумных установках используют металлические уплотнители. Специальные экраны и зеркала обеспечивают возможность визуального наблюдения за процессом испарения.

## 2.3. Электрическая схема вакуумной установки

Электрооборудование вакуумной установки должно обеспечивать: электрическое питание и стабильную работу испарителя; работу установки в режимах прогрева, очистки и конденсации; контроль параметров технологического процесса; питание и управление вакуумным оборудованием.

В установках ионного осаждения обычно используют стандартное оборудование, применяемое для термического напыления. Специфика заключается в необходимости создания ускоряющего напряжения на подложке и регулирования давления в вакуумной камере напуском инертного газа. Схема установки ионного осаждения приведена на рис. 2.18. Необходимое давление в камере *11* создает стандартный откачной пост в зависимости от объема камеры. Внутри вакуумной камеры размещены электронно-лучевая пушка *6*, электромагнитная линза *7*, подложка *9* и медный водоохлаждаемый тигель *12*.

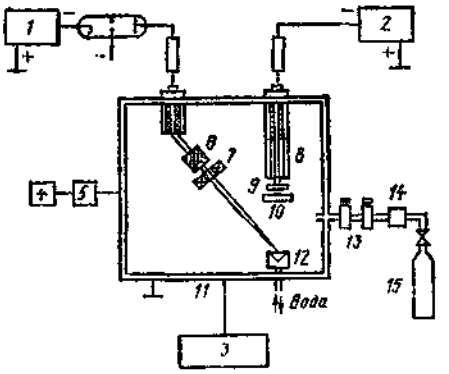



Рис. 2.18. Схема установки ионного осаждения:

*1* и *2* — источники питания пушки и подложки; *3* — блок управления; *4* — форвакуумный насос; *5* — высоковакуумный агрегат; *6* — катод электронно-лучевой пушки; *7* — электромагнитная линза; *8* — экран; *9* — подложка; *10* — заслонка; *11* — вакуумная камера; *12* — водоохлаждаемый тигель; *13* — натекатели; *14* — балластный объем; *15* — баллон с газом

Требуемое давление в камере поддерживается контролируемым напуском воздуха или инертного газа и непрерывной откачкой. Система напуска аргона в камеру состоит из баллона *15* с редуктором, балластного сосуда *14* и двух последовательно соединенных натекателей *13*. Такая система обеспечивает выравнивание давлений в баллоне и камере и точный легко регулируемый напуск газа.

Электрооборудование установки электродугового испарения включает стойки управления, высоковольтный выпрямитель и блок питания дуги. Электрооборудование обеспечивает электрическое питание и стабилизацию дугового разряда, стабилизацию катодного пятна электрической дуги на рабочей поверхности катода, автоматическое включение дуги при ее спонтанном исчезновении, работу установки в режимах прогрева, очистки и конденсации, контроль необходимых параметров технологического процесса (сила тока дуги, давление в рабочем объеме и др.), питание и управление вакуумным оборудованием. В схеме предусмотрены системы сигнализации и защиты электрических цепей.

В режиме очистки установка обеспечивает возбуждение и стабильное поддержание электрической дуги между катодом и анодом, стабилизацию катодного пятна на рабочей поверхности катода, а также высокий отрицательный потенциал на подложке. Возбуждение электроискрового разряда между катодом и анодом и управление движением катодных пятен на рабочих (испаряющихся) поверхностях катодов обеспечивают блоки управления испарителями, питание электродуговых разрядов — блоки питания, высоковольтный потенциал — высоковольтный выпрямитель. Установка снабжена блоком управления режимом очистки.

В режиме напыления обеспечиваются: возбуждение и стабильное поддержание электрической дуги между катодом и анодом, стабилизация катодного пятна электрической дуги на рабочей поверхности катода, высокие физико-механические свойства покрытий на обрабатываемом изделии, равномерность покрытия по всей поверхности изделия. Возбуждение дугового разряда между катодом и анодом, а также управление движением катодного пятна на рабочей (испаряющейся) поверхности катода обеспечивают блоки управления испарителей, питание дугового разряда — блоки питания, высокие физико-механические свойства покрытия — блок питания подлож-

ки; равномерность покрытия — поворотный механизм. Узел питания и управления электрооборудованием вакуумной системы агрегата включает блоки управления форвакуумным и диффузионным насосами и вакуумметр.

Вакуумные системы оборудуют автоматическими защитными устройствами. Например, если давление в вакуумной системе внезапно превысит предельно допускаемое (например, при аварии форвакуумного насоса или перегреве корпуса диффузионного насоса из-за недостаточного воздушного или водяного охлаждения), автоматически разрывается цепь накала манометрических термоэлектрических преобразователей и отключается диффузионный насос. В противном случае рабочая жидкость насоса может окислиться и выплеснуться из него.

Принцип работы электрических схем, отдельных узлов блоков и их функциональное назначение описаны в инструкциях по эксплуатации и паспортах конкретных установок. Там же указаны основные, наиболее часто встречающиеся причины выхода из строя отдельных блоков и методы их наладки. Работу электрической схемы вакуумной установки проверяют специалисты-наладчики в заводских условиях при сдаче установки в эксплуатацию, а также непосредственно на рабочем месте в ходе периодического профилактического ремонта.

## 2.4. Проверка вакуумной системы на герметичность

Надежность вакуумного оборудования при получении конденсационных покрытий и пленок, качество формируемых покрытий и воспроизводимость их функциональных характеристик определяются качеством сборки и наладки системы откачки, монтажа вакуумных соединений, токовводов и других элементов вакуумной установки. Параметром надежности вакуумной системы, контролируемым и проверяемым на этапе сборки и монтажа вакуумной установки, является герметичность. Вакуумные системы проверяют на герметичность регистрацией проходящих через неплотности пробных веществ. В вакуумных системах, подлежащих контролю, должен быть обеспечен доступ пробного газа ко всем поверхностям, отделяющим откачиваемый сосуд от атмосферы, сварным швам, разборным и неразборным уплотнениям, а также предусмотрена возможность свободного прохождения пробного газа к контролируемым участкам поверхности и от них к течеискателю. Сложные вакуумные системы необходимо секционировать в процессе течеискания для быстрого нахождения участка с течью.

Рассмотрим основные принципы наладки вакуумных систем, их проверки на герметичность.

Режим протекания газов через течи в вакуумных системах в зависимости от размеров и формы течи, природы перетекающего вещества, температуры и среднего давления в канале течи может быть молекулярным, вязкостным и молекулярно-вязкостным.

Для расчета потока можно использовать формулы:

молекулярное течение; канал круглого сечения

$$Q_{\text{м.к}} = \frac{2\pi r^3}{3l}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\,(p_2 - p_1) = \frac{2\pi r^3 \bar{v}}{3l}\,(p_2 - p_1); \qquad (2.2)$$

молекулярное течение; канал щелевидного сечения

$$Q_{\text{м.щ}} = \frac{2h\delta^2}{3l}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\,(p_2 - p_1) = \frac{2h\delta^2 \bar{v}}{3l}\,(p_2 - p_1); \qquad (2.3)$$

вязкостное течение; канал круглого сечения

$$Q_{в.к} = \frac{\pi r^4}{16\eta l}(p_2^2 - p_1^2); \quad (2.4)$$

вязкостное течение; канал щелевидного сечения

$$Q_{в.щ} = \frac{h\delta^3}{24\eta l}(p_2^2 - p_1^2); \quad (2.5)$$

молекулярно-вязкостное течение; каналы круглого и щелевидного сечений

$$Q = Q_в + Q_м. \quad (2.6)$$

В приведенных формулах: $Q$ — поток, Вт; $r$ — радиус канала круглого сечения, м; $\delta$ и $h$ — длина короткой и длинной сторон канала щелевидного сечения, м; $l$ — длина канала, м; $p_2$ и $p_1$ — давления на входе в канал и на выходе из него, Па; $\eta$ — динамическая вязкость перетекающего газа, Па·с; $M$ — молярная масса перетекающего газа, кг/моль; $R$ — универсальная газовая постоянная, кг·м²/с²; $T$ — абсолютная температура, К; $\bar{v}$ — средняя тепловая скорость движения молекул газа, м/с.

Поток через течь в условиях, отличных от нормальных:

при вязкостном режиме течения

$$B_в = Q_в \frac{\eta_п}{\eta_{воз}} \frac{p_2^2}{p_1^2 - p_2^2}; \quad (2.7)$$

при молекулярном режиме течения

$$B_м = Q_м \sqrt{\frac{M_п}{M_{воз}}} \frac{p_а}{p_1 - p_2}, \quad (2.8)$$

где $\eta_п$ и $\eta_{воз}$ — динамические вязкости соответственно произвольного газа и воздуха, Па·с; $p_а$ — атмосферное давление, Па; $M_п$ и $M_{воз}$ — молярные массы соответственно произвольного газа и воздуха, кг/моль.

Перед испытанием вакуумных систем и их элементов, длительное время хранящихся в атмосфере, необходима их подготовка к испытаниям, предусматривающая освобождение течей от влаги воздуха, так как течи склонны к перекрытию влагой воздуха. Для удаления воды из течей с объемным потоком газа менее $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ Вт необходим прогрев под вакуумом при температуре выше 643 К. Поверхности непрогреваемых вакуумных систем следует промывать летучей жидкостью с малым поверхностным натяжением, например ацетоном, с последующим прогревом. Из течей с потоком более указанного воду удаляют откачкой без прогрева.

Перед началом испытаний на герметичность оператор должен удалить с поверхности оборудования все загрязнения, которые могут препятствовать обнаружению течи. Поверхность должна быть тщательно промыта и обезжирена растворителями, рекомендуемыми для промывки вакуумных систем, а затем просушена для освобождения течей от растворителей.

В процессе обнаружения течи следует предусматривать возможность отличия сквозных течей из атмосферы от внутренних течей и газовыделений.

**Методы и приборы контроля герметичности.** Испытания на герметичность можно проводить манометрическим, масс-спектрометрическим, галогенным, катарометрическим, люминесцентным, цветным, пузырьковым методами, а также методом высокочастотного разряда. Способ и режим реа-

лизации метода испытаний необходимо выбирать с учетом конструктивных и технологических особенностей вакуумной системы, а также требований к ее герметичности. При этом следует учитывать, что течи могут исчезать и появляться с изменением температуры и других параметров; поэтому рекомендуется проводить испытания в условиях, приближенных к реальным. В частности, системы охлаждения следует окончательно проверять после охлаждения в вакуумной камере при подаче в систему пробного газа.

Для решения каждой конкретной задачи испытания проводят в два этапа: первый этап — предварительные испытания (оценка общей герметичности испытуемого объекта); второй этап — поиск течей после выявления негерметичности. Второй этап рекомендуется разбивать на два подэтапа: установление негерметичности участков вакуумной системы секционированием с поочередной подачей пробного газа в отдельные секции и уточнение места расположения течей (обдувом тонкой струей или использованием щупа).

После устранения выявленных течей повторяют часть цикла испытаний до тех пор, пока не будет установлено, что система герметична.

Основные методы контроля герметичности вакуумных систем, способы проведения испытаний и предназначенное для этих целей оборудование приведены в табл. 2.14.

Наиболее простой метод обнаружения течей — манометрический. При использовании этого метода не требуется специальное оборудование. Для регистрации течей можно применить любые манометрические преобразователи (или газоанализаторы), имеющиеся в системе, а также геттерно-ионные насосы.

Используя манометрический метод, можно определить суммарный объемный поток газа через течи в систему и обнаружить места течей. Сравнив показания вакуумметра с расчетными или полученными ранее, можно судить о наличии течей в системе. Суммарный объемный поток газа определяют следующим образом: отсоединяют испытуемую систему от средств откачки; через определенные промежутки времени снимают показания вакуумметров и строят график, аналогичный показанному линией *2* на рис. 2.19. Линия *2* характеризует зависимость давления от времени, определяемую суммарным объемным потоком газа от внутренних поверхностей системы и через течи. Суммарный поток определяют по углу наклона к оси $\tau$ касательной (линия *1*) к линии *2* в ее начальной точке, объемный поток газа через течь — по углу наклона к оси $\tau$ прямого участка линии *2*.

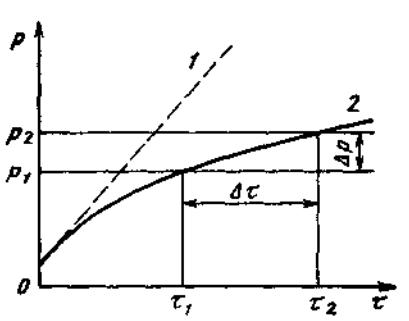



Рис. 2.19. Зависимость давления в изолированной вакуумной системе от времени

Для определения объемного потока газа необходимо:

установить момент времени $\tau$, когда начинается близкое к линейному изменение давления, т. е. устанавливается равновесный объемный поток газа и дальнейшее повышение давления в системе происходит только вследствие увеличения этого потока;

измерить давление $p_1$ в вакуумной камере, соответствующее моменту времени $\tau_1$;

через период времени $\Delta\tau$ измерить давление $p_2$, соответствующее моменту времени $\tau_2$;

определить изменение давления $\Delta p$

Таблица 214

**Методы определения течей для испытаний на герметичность**

| Метод контроля | Метод испытаний; приспособление | Этап контроля | Область применения |
|---|---|---|---|
| Манометрический | — | Предварительные испытания; поиск течей; заключительная проверка | Все виды испытаний вакуумных систем |
| Масс-спектрометрический | Вакуумные присоски | Поиск течей | Поиск течей в незамкнутых или газонаполненных элементах вакуумных систем |
| | Накопление в вакууме | Заключительная проверка | Контроль малогабаритных вакуумных систем и элементов |
| | Обдув; гелиевые чехлы или камеры | Предварительные испытания; поиск течей; заключительная проверка | Испытания непрерывно откачиваемых объектов |
| | Барокамеры | Предварительные испытания; заключительная проверка | Испытания элементов вакуумных систем под избыточным давлением |
| | Накопление пробного газа в атмосферном «чехле» | Предварительные испытания; поиск течей; заключительная проверка | Испытания газонаполненных или незамкнутых элементов при невозможности проведения вакуумных испытаний |
| | Щупы | Поиск течей; заключительная проверка | Поиск мест течей; использование способа накопления при атмосферном давлении |
| Катарометрический | — | Поиск течей | Контроль газонаполненных систем и элементов |
| Аммиачный | — | | |
| Галогенный | Течеискатель с атмосферным преобразователем | | |
| | Течеискатель | | Контроль вакуумных систем с низкими требованиями к степени герметичности |
| Высокочастотного разряда | — | Предварительные испытания; поиск течей | Контроль герметичности вакуумных систем со стеклянными элементами |
| Пузырьковый | — | Предварительные испытания | Контроль систем, выдерживающих избыточное давление |
| Люминесцентный; цветной | — | Поиск течей | Поиск мест течи. Определение структуры течей в элементах вакуумных систем |

за время наблюдения $\Delta\tau$ и определить суммарный объемный поток газа

$$Q = \Delta pV/\Delta\tau, \tag{2.9}$$

где $V$ — объем проверяемой системы, м$^3$.

При большом объемном потоке газа манометрический преобразователь целесообразно подключать через охлаждаемую ловушку. Это позволит повысить эффективность поглощения продуктов газовыделения и уменьшить время выхода на линейный участок характеристики (см. рис. 2.19). Место течи можно определить по изменению показаний вакуумметра при подаче на отдельные участки поверхности пробного вещества. Наибольшей чувствительностью к течи отличается вакуумметр парциального давления, показания которого зависят от рода газа. Предварительной градуировкой вакуумметра устанавливают его чувствительность по воздуху $k_{воз}$ и пробному газу $k_п$. Это обеспечивает возможность количественной оценки обнаруживаемых течей. Коэффициент чувствительности $k$ определяет число делений выходного прибора вакуумметра (или единиц, соответствующих одному делению) на единицу давления.

В протяженных газонаполненных трубках, находящихся в вакуумной камере (например, в трубках системы охлаждения, особенно подверженных разрушению при эксплуатации в условиях термоциклирования) место течи можно определить, если в продуваемый через них с определенной скоростью $v$ газ в момент времени $\tau$ ввести пробный газ. Расстояние $l$ от входа в трубку до места нарушения ее герметичности можно определить по времени $\tau_2$ появления сигнала о течи:

$$l = v(\tau_2 - \tau_1). \tag{2.10}$$

При испытании вакуумных систем жидкие пробные вещества рекомендуется применять лишь в тех случаях, когда требуется обнаруживать течи $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ Вт; в этом случае сигнал о наличии течи больше, чем при работе с пробным газом. При жестких требованиях к герметичности применение жидких пробных веществ связано с опасностью пропуска течей вследствие инерционности перемещения жидкости в капилляре или закупорки капилляра жидкостью или пылинками. Закупорка малых течей часто исключает возможность их последующего обнаружения более чувствительными методами.

Наиболее чувствителен и универсален масс-спектрометрический метод обнаружения течей, основанный на ионизации газов и паров с последующим разделением образовавшихся ионов в магнитных и электрических полях.

Выпускаемые отечественной промышленностью течеискатели типа ПТИ и СТИ настроены на регистрацию ионов гелия. Собственная откачная система позволяет градуировать их по потоку.

Различные объекты (по объему и рабочим характеристикам) предполагают разнообразие способов реализации масс-спектрометрического метода испытаний: обдувом, использованием гелиевых чехлов (камер), щупов, барокамер, вакуумных присосок, накоплением.

Перед началом испытаний необходимо отградуировать течеискатель при давлении испытаний. Масс-спектрометрический течеискатель градуируют с помощью диффузионной гелиевой течи типа «гелит» в соответствии с инструкцией по эксплуатации, прилагаемой к каждому образцу течи. В результате градуировки средства измерения определяют цену деления шкалы выходного прибора течеискателя:

$$S_Q = Q_{He}/(\alpha_{He} - \alpha_ф), \qquad (2.11)$$

где $Q_{He}$ — поток гелия от течи «гелит», Вт; $\alpha_{He}$ — установившийся сигнал течеискателя при измерении гелиевой течи, мВ; $\alpha_ф$ — сигнал течеискателя, обусловленный фоновым гелием, мВ.

Предельные возможности течеискателя характеризуются его пороговой чувствительностью, т. е. минимальным потоком пробного газа, регистрируемым течеискателем,

$$Q_{min} = 2\Delta\alpha_ф S_Q, \qquad (2.12)$$

где $\Delta\alpha_ф$ — амплитуда флуктуаций фонового сигнала.

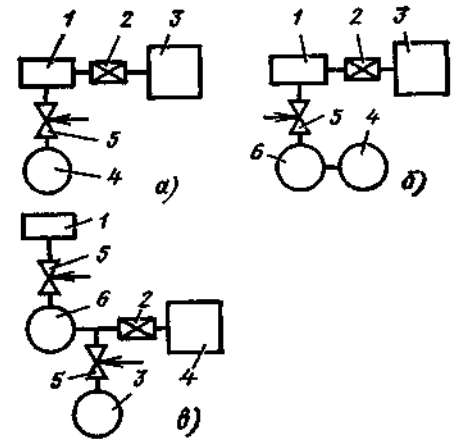



Рис. 2.20. Схемы испытаний на герметичность:

*1* — объект измерения; *2* — дроссельный клапан течеискателя; *3* — течеискатель; *4* — вспомогательный механический насос; *5* — клапан; *6* — пароструйный насос

Пороговая чувствительность, определяемая минимальным регистрируемым потоком гелия $Q_{min}$, зависит не только от чувствительности течеискателя, но и от характеристик испытуемой системы (ее объема, газовыделений, параметров применяемых насосов и др.). Чувствительность можно определить по формуле (2.12) при условии, что значение $S_Q$ определено при установке течи «гелит» на испытуемой системе в сечениях, расположенных как можно ближе к подлежащим проверке участкам.

Если суммарный газовый поток $Q_\Sigma$ натекания и газовыделений проверяемой системы велик и заведомо превышает максимально допустимый для течеискателя поток $Q_{доп}$, то чувствительность испытаний $Q_{min}$ определяется чувствительностью к концентрации гелия при максимально допустимом давлении в анализаторе течеискателя. При отсутствии отградуированной течи для испытуемого объекта чувствительность оценивают по уравнению

$$Q_{min} = \gamma_{min} Q_\Sigma, \qquad (2.13)$$

где $\gamma_{min} = Q_{min}/Q_{доп}$ — минимальная регистрируемая концентрация гелия в пропускаемом через течеискатель максимально допустимом потоке $Q_{доп}$.

Для выбранного режима работы течеискателя $Q_{доп} = \text{const}$. Суммарный газовый поток испытуемой системы $Q_\Sigma$ определяют либо по установившемуся давлению в системе при известной эффективной быстроте откачки $S_{эф}$, либо по изменению давления в изолированной от насоса системе (см. рис. 2.19). Для получения сигнала, близкого к равновесному, время $\tau$ подачи гелия на течь

$$3v/S_{эф} \geqslant \tau \geqslant v/S_{эф}. \qquad (2.14)$$

Вакуумные системы можно испытывать по различным схемам (рис. 2.20). Выбор схемы определяется значением $Q_\Sigma$, установленным предварительными расчетами или экспериментально.

По схеме, данной на рис. 2.20, *а*, испытывают элементы вакуумных систем, суммарный газовый поток которых не превышает предельно допустимого потока $Q_{доп}$ течеискателя. Вспомогательный механический насос отключается сразу после создания низкого вакуума в объекте и соединительных коммуникациях. Если суммарный газовый поток $Q_\Sigma$ проверяемого элемента

превышает предельно допустимый поток $Q_{доп}$ течеискателя, то испытания проводят с работающим механическим насосом. Дроссельный клапан *2* течеискателя открывается до получения максимально допустимого давления в анализаторе $p_{доп} = 0{,}02$ Па. Проверяемый элемент следует присоединять непосредственно к входному фланцу течеискателя либо использовать присоединительные трубки с достаточно высоким расходом по гелию (не менее $10^{-2}$ м³/с).

Схему, показанную на рис. 2.20, *б*, целесообразно использовать для объемов и элементов вакуумных систем с большими газовыделением и натеканием, а также при большом и нестабильном фоне, создаваемом механическим насосом (если этот фон не может быть устранен).

Схема, данная на рис. 2.20, *в*, обеспечивает наиболее высокую чувствительность испытаний при изменении объема вакуумных систем в широких пределах, при различных газовыделениях проверяемых объектов и системы в целом, а также при изменении длительности подачи гелия на печь. Эта схема обеспечивает возможность максимального отбора газа в течеискатель, минимальное время установления сигнала и наибольшую чувствительность испытаний.

До тех пор, пока через течеискатель проходит максимально допустимый поток, чувствительность испытаний не зависит от числа параллельных линий откачки и лимитируется суммарным газовым потоком испытуемой вакуумной системы. Наибольшая чувствительность достигается, когда весь газовый поток линии, к которой подсоединен течеискатель, не превышает максимально допустимый поток через течеискатель, а механический насос линии отключен. Для повышения чувствительности испытаний больших объемов можно сводить к минимуму объем форвакуумной линии, к которой присоединен течеискатель, либо использовать пароструйный насос с большой быстротой откачки.

Герметичность вакуумных систем можно определить с использованием масс-спектрометрических измерителей парциальных давлений, устанавливаемых параллельно с манометрическими преобразователями. Оценивают долю кислорода в остаточных газах системы. Места течей обнаруживают по изменению пиков масс-спектра, соответствующих выбранному пробному газу. В качестве пробных веществ целесообразно использовать аргон и гелий. Чувствительность таких испытаний невысока из-за большой быстроты откачки пароструйных насосов.

При испытании непрерывно откачиваемых вакуумных систем применяют способ обдува, а также используют гелиевые чехлы или камеры. Первый способ (обдува) используют при поиске мест течей, второй — для определения герметичности оболочки проверяемой системы или ее элемента, оперативного выявления негерметичных участков и течей сложной конфигурации. Гелиевые чехлы или камеры применяют для испытаний малогабаритных объектов. Точность определения объемного потока газа через течи этим способом значительно выше, чем способом обдува. Это объясняется разбавлением гелия воздухом при обдуве.

При проведении испытаний вакуумную часть течеискателя соединяют с испытуемой системой по одной из схем, приведенных на рис. 2.20.

Испытания по схеме, данной на рис. 2.20, *а*, проводят в следующем порядке: течеискатель готовят к работе согласно прилагаемой инструкции; вспомогательным насосом *4* откачивают объект *1* и все соединительные коммуникации; при достижении в системе давления не более 10 Па открывают дроссельный клапан *2* и устанавливают в течеискателе рабочее давление $p_{раб} \leqslant p_{доп}$; включают катод и приступают к поиску течей; по мере

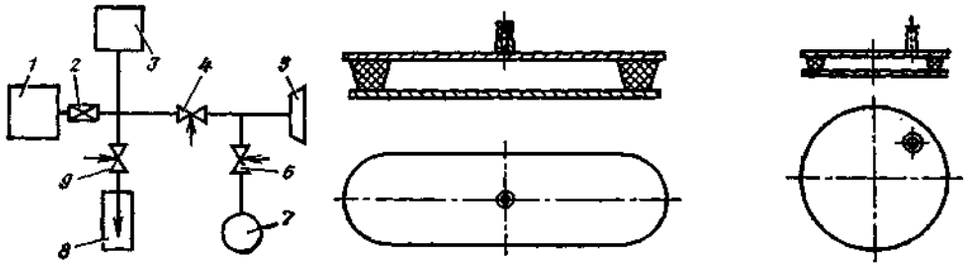



Рис. 2.21. Схема испытаний на герметичность с помощью вакуумных присосок:
*1* — течеискатель; *2* — дроссельный клапан течеискателя; *3* — манометрический преобразователь; *4, 6, 9* — клапаны; *5* — вакуумная присоска; *7* — вакуумный насос предварительного разрежения; *8* — течь «гелит»

Рис. 2.22. Типовые конструкции вакуумных присосок

обнаружения и устранения течей дроссельный клапан *2* полностью открывают, а затем перекрывают клапан *5* перед механическим насосом, если давление в течеискателе не начнет превышать предельно допустимое, при котором обеспечивается максимальная чувствительность испытаний.

Испытания по схемам, показанным на рис. 2.20, *б*, *в*, при подготовленном к работе течеискателе начинают с откачки механическим насосом *4* системы, включая патрубок, соединяющий ее с течеискателем. Если в системе удается создать давление меньше предельного остаточного давления пароструйного насоса *6*, он включается. Если включение пароструйного насоса невозможно, испытания проводят при откачке системы только механическим насосом; плавно открывают дроссельный клапан *2*, в системе течеискателя устанавливают рабочее давление, включают катод и приступают к поиску течей. Если после устранения течей понижение давления позволит включить пароструйный насос, следует его включить и продолжить испытания после достижения в системе предельного остаточного давления.

По мере обнаружения и устранения течей открывается дроссельный клапан *2*; если при полностью открытом дроссельном клапане в течеискателе *3* давление ниже рабочего, то для повышения чувствительности средства измерений по схеме рис. 2.20, *в* перекрывают механический насос системы, закрыв клапан *5*, и работают на более чувствительных шкалах течеискателя компенсацией фоновых сигналов.

При контроле герметичности листовых заготовок для вакуумных систем используют метод вакуумных присосок, устанавливаемых на проверяемые участки поверхности; к противоположной стороне этих участков подают гелий. Если проверке подвергают незамкнутые элементы (сварные швы), то гелий подают с помощью полиэтиленового чехла, наклеенного на поверхность липкой лентой. Схема испытаний с использованием присоски приведена на рис. 2.21. Присоски (рис. 2.22) представляют собой жесткие металлические пластины различной формы с резиновыми уплотнительными элементами.

Рекомендуется следующий порядок проведения испытаний с использованием присосок (см. рис. 2.21). По течи «гелит», установленной на входе течеискателя, определяют $S_Q$. Присоску устанавливают на заведомо герметичном участке поверхности. Открывают клапан *6* (при этом дроссельный клапан *2* открыт, клапан *4* закрыт), фиксируют время начала откачки. Присоску откачивают до давления не более 7 Па, перекрывают клапан *6* и открывают клапан *4*. Через заданное время после начала откачки присоски,

переуплотнив ее несколько раз, определяют дисковый сигнал $\alpha_ф$ и рассчитывают разброс фоновых сигналов $\Delta\alpha_ф$, а также чувствительность $Q_{min}$ по формуле (2.13). Затем присоску устанавливают на проверяемый участок, выполняют те же операции, что и при определении $\alpha_ф$, и фиксируют сигнал $\alpha$ течеискателя. Если $\alpha - \alpha_ф = (2 \ldots 3)\ \Delta\alpha_ф$, проверяемый участок следует считать герметичным в пределах чувствительности, определяемой $Q_{min}$.

Для проверки герметичности вакуумных систем, работающих под избыточным давлением, используют барокамеру и щуп (рис. 2.23). Испытуемый образец помещают в откачиваемую барокамеру и подают в образец гелий или смесь, содержащую гелий. Течеискатель присоединяют к барокамере как объект измерения (см. рис. 2.20). Порядок проведения испытаний аналогичен описанному. Значения $S_Q$ и $Q_{min}$ определяют по формулам (2.11) и (2.12).

Испытания способом щупа необходимо проводить в следующем порядке. Заполнить объект измерения гелием до максимально допустимого давления (для данного изделия); присоединить щуп *1* со шлангом *2* (или капиллярный зонд) ко входу течеискателя *5*; механическим насосом *6* через клапан *7* понизить давление в трубопроводах и шланге; клапан *7* оставить открытым; отрегулировать проводимость щупа так, чтобы поток откачиваемого им газа составлял 2 ... 5 мВт (поток регулировать можно по сигналу манометрического преобразователя на входе течеискателя; такому потоку соответствует давление 7 ... 30 Па). Затем следует открыть входной клапан течеискателя таким образом, чтобы давление в анализаторе составляло $10^{-2}$ Па, и проверить чувствительность средства измерений, поднеся всасывающее сопло щупа или свободный конец капиллярного зонда к диффузионной течи типа «гелит», закрытой пробкой с отверстием диаметром 0,1 ... 0,2 мм. Далее следует скомпенсировать фоновый сигнал для возможности работы в определенном диапазоне. Перемещая щуп вдоль поверхности объекта измерения, заполненного гелием или гелиевой смесью, нужно определить место течи. При приближении к месту течи поток газа, поглощаемого щупом, обогащается гелием, что индицируется течеискателем.

Герметичность всей системы или отдельной ее части можно контролировать заключением в замкнутый полиэтиленовый чехол и накоплением вытекающего через течи гелия в объеме чехла, содержащего атмосферный воздух. Степень герметичности определяют по увеличению доли гелия в чехле, измеряемой введением в него щупа в начале и в конце испытаний.

Этот способ основан на накоплении пробного газа, проникающего через течи в изолированный сосуд, и последующем перепуске накопленного гелия в течеискатель после откачки всех остальных газов адсорбционным насосом. Способ позволяет обнаружить течеискателем типа ПТИ потоки до $10^{-14}$ Вт. Испытания способом накопления проводят в следующем порядке (рис. 2.24): открывают клапаны *3*, *6*—*8*, *12* и откачивают всю установку форвакуумным насосом *11* (клапаны *2* и *7* закрыты). Закрыв клапан *12* и открыв клапан *2*,

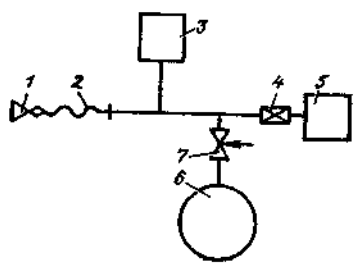



Рис. 2.23. Схема испытаний на герметичность щупа:

*1* — щуп; *2* — гибкий трубопровод; *3* — манометрический преобразователь; *4* — дроссельный клапан течеискателя; *5* — течеискатель; *6* — вакуумный насос предварительного разрежения; *7* — клапан

откачивают установку высоковакуумным насосом течеискателя или вспомогательным высоковакуумным насосом, если объем объекта измерения велик. Охлаждают адсорбционный насос жидким азотом. Закрывают клапан *3*, затем клапан *6* и производят накопление фонового гелия в элементах *5* в течение времени $\Delta\tau$. Затем закрывают клапан *2*, кратковременным открытием клапанов *6* перепускают накопленный газ в адсорбционный насос *9*, открывают клапан *2*, перепускают накопленный фоновый гелий в течеискатель *1*, зафиксировав максимальный сигнал $\alpha$ на ленте самопишущего потенциометра *10*, и закрывают клапан *2*. Затем надевают на изделие чехол (полиэтиленовый или резиновый) и заполняют его гелием. Выполняют те же операции, что и при определении $\alpha_ф$, и фиксируют максимальный сигнал течеискателя $\alpha$. Определив цену деления $S_q$ шкалы течеискателя по объему гелия с помощью гелиевой течи *4*, снимают показания.

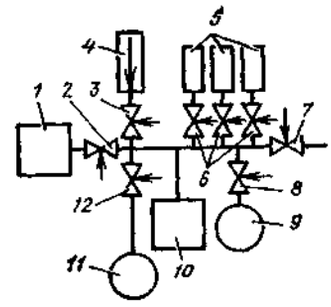


Рис. 2.24. Схема испытаний на герметичность способом накопления с применением вакуумного адсорбционного насоса

Цену деления течеискателя определяют по объему гелия с помощью гелиевой течи в следующем порядке:

накапливают гелий в течи (все клапаны установки закрыты);

открывают клапаны *6* и *8* и кратковременным открытием клапана *3* перепускают накопленный гелий в адсорбционный насос (клапаны *6* открыты для обеспечения идентичности условий испытаний и градуировки);

открывают клапан *2* и, перепустив накопленный гелий в течеискатель, регистрируют фоновый сигнал течеискателя от течи $\alpha_{He}$:

определяют цену деления шкалы выходного прибора течеискателя по объему гелия в системе испытания, Вт·с/мВ,

$$S_q = Q_{He}\,\Delta\tau/(\alpha_{He} - \alpha_ф). \qquad (2.15)$$

Широко распространены галогенные течеискатели. Галогенный метод основан на свойстве накаленной платины в присутствии галогенов или галогенсодержащих веществ (хладона, хлорида метила и др.) резко увеличивать эмиссию положительных ионов, что регистрируется течеискателем. Галогенные течеискатели снабжают преобразователями двух типов: вакуумным и атмосферным. Течеискатели с вакуумными преобразователями применяют для контроля вакуумных систем с относительно низкими требованиями к их герметичности, течеискатели с атмосферными преобразователями — для контроля газонаполненных систем, работающих в вакууме и допускающих увеличение давления галогенсодержащим газом.

При испытаниях галогенного течеискателя ГТИ-6 вакуумный преобразователь предпочтительно присоединять к высоковакуумной части системы. При таком расположении преобразователя точность результатов испытаний повышается. Нормальную работу вакуумного преобразователя на стороне высокого вакуума обеспечивают непрерывным обогащением среды кислородом в месте расположения преобразователя, для чего в вакуумном преобразователе течеискателя ГТИ-6 предусмотрен специальный источник кислорода.

Перед началом испытаний необходимо отградуировать течеискатель. Градуировку галогенных течеискателей с вакуумным преобразователем выполняют одним из двух способов: по изменению парциального давления хла-

дона, используемого при контроле герметичности, и по потоку пробного вещества через градуированную диафрагму.

Галогенные течеискатели с атмосферным преобразователем градуируют с помощью галогенной течи в соответствии с описанием и инструкцией по эксплуатации. При этом контроль герметичности систем проводят аналогично контролю способом щупа.

Помещение, в котором проводят испытания галогенным течеискателем, должно быть снабжено системой приточно-вытяжной вентиляции. Доля галогенов в атмосфере помещения не должна превышать $10^{-4}$ %.

Для обнаружения течей в газонаполненных системах применяют катарометрический метод. Катарометрический течеискатель реагирует на изменение теплопроводности газовой смеси при добавлении к воздуху пробных газов, существенно отличающихся по теплопроводности от воздуха. Ниже указана относительная теплопроводность некоторых газов (по отношению к теплопроводности воздуха):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 0,674 | $O_2$ | 1,015 |
| Ar | 0 674 | $CH_4$ | 1,318 |
| Хладон 12 | 7,300 | He | 6,040 |
| Хладон 22 | 9,300 | $H_2$ | 7,130 |

Испытания на герметичность катарометрическим методом проводят в следующем порядке: очищают и просушивают контролируемую поверхность; готовят к работе течеискатель; испытуемую систему заполняют пробным газом под избыточным давлением; преобразователь течеискателя перемещают вдоль контролируемой поверхности. Приближение его к месту течи сопровождается попаданием в течеискатель пробного газа и изменением теплопроводности газовой смеси. При этом меняются температура и электрическое сопротивление нагретой нити преобразователя, что регистрирует выходной прибор течеискателя.

Для контроля герметичности вакуумных систем, имеющих стеклянные элементы, применяют метод ВЧ-разряда (высокочастотного разряда). Метод основан на возбуждении ВЧ-разряда при давлении $10^3$ ... $10^{-1}$ Па. ВЧ-разряд в вакууме возбуждается при касании электродом течеискателя контролируемой стеклянной поверхности или металлического стержня, впаянного в стекло. Для обнаружения течи в стеклянных оболочках вакуумных систем электрод перемещают вдоль контролируемой поверхности откачанной вакуумной системы. При этом наблюдают за характером и цветом искрового разряда. Цвет свечения разряда зависит от состава газовой смеси; газовыделению соответствует серое свечение, натекание воздуха вызывает лилово-красное свечение. Если поток воздуха через течь заменить парами ацетона, бензина, эфира или диоксида углерода (углекислого газа), то цвет свечения изменится: вместо лилово-красного станет серым.

При отсутствии течей в стеклянной оболочке на конце электрода образуется пучок искр, направление которых не связано с какими-либо фиксированными точками контролируемой поверхности системы. Приближение электрода к месту течи формирует разряд в тонкий и яркий пучок, направленный в течь. Для исключения пробоя стеклянной поверхности искровым разрядом не следует останавливать электрод с ВЧ-разрядом над каким-либо участком стеклянной поверхности.

Для испытаний на герметичность отдельных элементов вакуумных систем под избыточным давлением можно использовать пузырьковый метод. Исследуемый объект смачивают мыльным раствором. Наличие течи определяют по появлению пузырьков на наружной поверхности объекта. Поток газа, вытекающий через течь,

Таблица 2.15

**Основные методы течеискателей, применяемых в электровакуумной технике**

| Тип течеискателя | Метод | Пороговая чувствительность по потоку пробного газа, Вт | Пробный газ | Параметры источника питания | Потребляемая мощность, Вт | Габаритные размеры, мм |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ПТИ-7М<br>ПТИ-10<br>СТИ-11 | Масс-спектрометрический | $5\cdot10^{-12}$<br>$5\cdot10^{-13}$<br>$5\cdot10^{-15}$ | Гелий | Трехфазная сеть 220/380 В; 50 Гц | 1100 | 600×780×1250<br>1470×675×620<br>1245×700×1325 |
| ГТИ-3А<br>БГТИ-5 | Галогенный | $2\cdot10^{-7}$<br>$7\cdot10^{-7}$ | Фреон и другие газы | 220 В; 50 Гц<br>12 аккумуляторов КНГК-10 | 230<br>— | 315×230×210<br>286×203×135 (зарядное устройство; 286×293×135 (измерительный блок) |
| ГТИ-6 | | $1\cdot10^{-7}$*1<br>$1\cdot10^{-9}$*2 | | 220 В; 50 Гц | 75 | 360×160×200 |
| ТП7-101 | Катарометрический | $2\cdot10^{-6}$ | Гелий, фреон, $CO_2$ | 127/220 В; 50 Гц | — | 124×162×78 (стабилизатор; 164×136×62 (преобразователь) |

*1 Атмосферный преобразователь.
*2 Вакуумный преобразователь.

$$Q = 0{,}4nd^3p_a/\Delta\tau, \qquad (2.16)$$

где $n$ — число пузырьков во время наблюдения; $d$ — диаметр пузырьков, мм; $\Delta\tau$ — время наблюдения, с.

Места течей можно определить аммиачным методом, основанным на химическом взаимодействии аммиака, проникающего через течи, с индикаторным веществом, нанесенным на контролируемую поверхность. Перед началом испытаний систему заполняют аммиачной водой под избыточным давлением. На участок поверхности с предполагаемой течью накладывают бинт, смоченный $Hg(NO_3)_2\cdot H_2O$ (ГОСТ 4520—78). Для повышения чувствительности испытаний применяют индикатор метиловый красный. Место течи определяют по образующимся на бинте пятнам. Минимальный обнаруживаемый через течь поток аммиака $10^{-8}$ Вт.

Для визуального наблюдения устья течей применяют люминесцентный и цветной методы. Испытания проводят в соответствии с ГОСТ 18442—80.

В табл. 2.15 приведены параметры течеискателей.

# Глава 3. ПОДГОТОВКА ИЗДЕЛИЙ И ВНУТРИКАМЕРНЫХ УСТРОЙСТВ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ

## 3.1. Общие технологические приемы очистки изделий перед металлизацией

Состояние поверхности перед нанесением покрытий определяет качество конденсированного слоя и многие функциональные характеристики покрытий, в частности адгезию. Процессы, происходящие на поверхности подложек при их хранении и непосредственно перед металлизацией, достаточно хорошо изучены. В практическом отношении наиболее важны процессы, определяющие энергетическое состояние поверхности, а также характер зарождения и роста конденсированных пленок, а в последующем — и свойства покрытий.

Независимо от свойств поверхности, на которой формируется металлическая пленка, для всех подложек идентичны процессы адсорбции атомов (ионов) испаряемого металла, образования центров скопления адсорбированных атомов и роста зародышей новой фазы до размеров, превышающих критические. Схематически модель роста металлической пленки рассмотрена в гл. 1. Количественным показателем зародышеобразования является критический размер зародыша $r_к$ — наименьший при данных условиях формирования конденсата размер устойчивого зародыша новой фазы, т. е. конденсирующегося металла (сплава). При сферическом зародыше

$$r_к = 2\sigma T_0/[q(T_0 - T)], \tag{3.1}$$

где $\sigma$ — поверхностное натяжение на границе кристалл — расплав, Дж/м$^2$; $T_0$ — температура кристаллизации, К; $T$ — температура расплава, К; $q$ — скрытая удельная теплота конденсации, Дж/м$^3$.

Энергетической характеристикой образования такого сферического зародыша является работа образования зародыша.

$$A_к = (1/3)\sigma S, \tag{3.2}$$

где $S$ — площадь поверхности зародыша (для сферического зародыша радиусом $r_к$ площадь $S = 4\pi r_к^2$).

Рассмотрим некоторые основные понятия, необходимые для дальнейшего анализа влияния состояния поверхности на характер формирования покрытий при вакуумной металлизации. Даже при рассмотрении такого простого случая, как зарождение новой фазы в расплаве, следует учитывать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. При вакуумной металлизации особое значение имеют взаимодействия на границе раздела следующих агрегатных состояний: газ—жидкость, газ—твердое тело и жидкость—твердое тело. Необходимое условие существования стабильной границы раздела между фазами — положительное значение свободной энергии образования поверхности раздела. В противном случае формирование границы меж-

Таблица 3.1

**Поверхностная энергия $E$ твердых кристаллических тел**

| Вещество[1] | $E$, мДж/м², при связи | | Вещество[1] | $E$, мДж/м², при связи | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ковалентной | ионной | | ковалентной | ионной |
| Алмаз (111) | 5650 | — | LiF (111) | — | 568 |
| Алмаз (100) | 9820 | — | LiF (100) | — | 142 |
| Аргон (111) | 43,2 | — | CaO (100) | — | 509...879 |
| Аргон (100) | 46,8 | — | | — | |

ду фазами энергетически невыгодно и новая фаза самопроизвольно не образуется.

Свободная энергия (поверхностная) соответствует работе, расходуемой на образование единицы площади поверхности твердого (жидкого) тела [1]. Поверхностная энергия твердого тела, например подложки, зависит от его строения, состава, технологии получения и хранения. Теоретически рассчитанные значения поверхностной энергии для некоторых кристаллических материалов при $T = 0$ приведены в табл. 3.1.

Для металлов теоретически поверхностная энергия

$$E = 56\,400\,(\rho/Z)^{4/3}, \tag{3.3}$$

где $\rho$ — плотность металла, кг/м³; $Z$ — атомный номер элемента.

Теоретические и экспериментальные значения поверхностной энергии сильно различаются. Для технолога, работающего в области вакуумной металлизации, важнейшая характеристика металлизируемой поверхности — экспериментальное значение поверхностной энергии, которое может служить критерием чистоты поверхности и степени подготовленности подложки к формированию на ее поверхности покрытия. Единственный общий метод оценки поверхностной энергии — полуэмпирический метод определения поверхностного натяжения твердого тела по поверхностному натяжению жидкости, нанесенной в виде капли на поверхность твердого тела. Такая капля *2*, нанесенная на поверхность *1* подложки, не растекается по ней, а контактирует с поверхностью под определенным углом $\theta$ (рис. 3.1). Условие равновесия капли жидкости на поверхности твердого тела имеет вид

$$\gamma_{ж.т} + \gamma_{ж.г}\cos\theta = \gamma_{т.г}, \tag{3.4}$$

где $\gamma_{ж.т}$, $\gamma_{ж.г}$ и $\gamma_{т.г}$ — поверхностные натяжения на границе соответственно жидкость — твердое тело, жидкость — газ и твердое тело—газ; $\theta$ — краевой угол смачивания поверхности жидкостью, определяемый экспериментально (см. гл. 5).

Таким образом, если на поверхности однотипных подложек нанести капли жидкости, то по изменению краевого угла смачивания можно оценить изменение состояния поверхности и, соответственно, оценить изменение поверхностной энергии — одного из критериев качества подготовки поверхности подложек перед металлизацией.

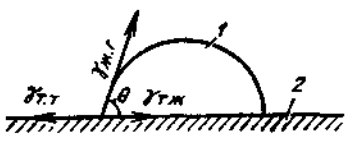



Рис. 3.1. Схема равновесия капли жидкости на поверхности твердого тела

Поскольку образование новой поверхности сопровождается увеличением энергии тела на величину $\sigma S$, рост новой фазы происходит только в том случае, если это энергетически выгодный процесс. Другими словами, прирост энергии за

счет образования новой поверхности должен компенсироваться уменьшением внутренней энергии системы в целом. Чем больше свободная поверхностная энергия тела, тем больше оно стремится уменьшить свою поверхность. Для жидкости это проявляется в образовании капли; при этом отношение площади поверхности к объему минимально. Для твердого тела силы упругости и жесткость связи между частицами тела превышают силы поверхностного натяжения. Тело имеет ту форму, которую ему придают в процессе обработки. Избыток энергии на поверхности твердого тела приводит в этом случае к адсорбции газов и паров из внешней среды, что проявляется в образовании на поверхности адсорбированной пленки. Очевидно, что атом испаренного металла, попавший на поверхность, не имеет возможности взаимодействовать непосредственно с атомами подложки; он взаимодействует с адсорбированной пленкой.

В общем случае состав и строение поверхностной пленки зависят от предыстории поверхности, т. е. от условий получения, хранения и транспортирования той или иной подложки. Для облегчения доступа атома испаряемого металла к поверхности необходимо удалить имеющуюся на ней пленку загрязнений и адсорбированные пленки, т. е. очистить поверхность. Вид очистки зависит от количества и состава поверхностных загрязнений. В соответствии с последовательностью и характером проведения очистки различают: грубую и тонкую механическую очистку; грубую и тонкую химическую очистку; термообработку на воздухе и в вакууме; тонкую очистку и активацию поверхности в вакууме с помощью раличных физических воздействий.

Механическая очистка заключается в удалении механических загрязнений: остатков окалины и ржавчины, крупных скоплений смазочного материала. Она состоит в обработке поверхности металлическими щетками, наждачной бумагой и протирании ветошью. Очистку этого вида применяют в основном при обработке поверхности металлических элементов вакуумной камеры, внутрикамерных устройств и приспособлений. Необходимость профилактического осмотра стенок камеры, вводов вращения, токовводов и деталей механических передач обусловлена образованием ржавчины, изнашиванием трущихся деталей и загрязнением металлических пар продуктами трения. Образование оксидов, загрязнение смазочного материала и изменение его состава в результате воздействия высоких температур приводит к нарушению четкости работы узлов и механизмов и может быть причиной нарушения процесса металлизации или получения бракованной продукции.

В соответствии с задачами производства оператору приходится на одной вакуумной установке проводить напыление металлов, полупроводников или сплавов с различными физико-химическими характеристиками и термодинамическими свойствами. При испарении веществ в вакууме пар конденсируемого вещества осаждается не только на поверхности металлизируемого изделия, но и на стенках камеры, деталях и узлах внутрикамерных устройств. По мере накопления отложений испаряемого вещества на стенках камеры и внутрикамерных устройств необходимо проводить их механическую очистку. При переходе на напыление нового материала очистка обязательна, поскольку ранее осажденные материалы в процессе металлизации могут загрязнять осаждаемую пленку и нарушать ее функциональные характеристики. Часто для сбора непроизводительно распыляемого материала (как правило, при напылении пленок благородных металлов) внутри камеры располагают дополнительные съемные экраны и специальные кассеты. В этих случаях перед механической очисткой камеры оператор должен

предварительно снять экраны и кассеты для сбора благородных металлов, осторожно отделить пленки от поверхности и сдать ответственному за сбор драгоценных металлов. Для отделения пленки от поверхности экрана его можно согнуть; при этом осажденная пленка растрескивается и свободно отделяется от поверхности экрана. Условия сбора и сдачи отходов благородных металлов строго оговорены и регламентированы соответствующими ТУ или приказами по предприятиям.

Грубую механическую очистку дополняют, как правило, механической обработкой поверхности, включающей шлифование и полирование поверхностей внутрикамерных устройств и металлических изделий с применением абразивных материалов (порошков, паст или суспензий, наждачной бумаги). В качестве связующего используют керамические наполнители, в качестве основы — твердые (шлифовальные круги, головки, бруски) или гибкие (ткань, бумага) материалы. Порошки изготовляют преимущественно из алмаза, граната, пемзы, песка или искусственных материалов (карбидов кремния, бора, титана и др.).

Внутрикамерные устройства следует подвергать механической очистке преимущественно вне камеры металлизации. В первую очередь это относится к разборным деталям и узлам внутрикамерных устройств, доступ к которым в камере металлизации затруднен и демонтаж которых не может нарушить работу механизма в целом. Например, для очистки токовводов достаточно разобрать и очистить крепления зажимов испарителя и защитные колпачки у основания токовводов. Токоввод можно очистить, не отсоединяя от корпуса вакуумной камеры, без нарушения вакуумного уплотнения. Для удаления пленки с поверхности электронно-лучевого испарителя необходимо разобрать катодный узел, заменить или зачистить его детали и после сборки выполнить наладку для восстановления исходной геометрии испарения. Механическая очистка узла непосредственно в камере может привести к полному выходу его из строя. Аналогичные рекомендации можно привести и по высоковольтным вводам, в которых в качестве изоляции используют хрупкую керамику или эпоксидную смолу. Металлические части высоковольтных вводов должны быть съемными, а керамические и другие изолирующие детали — защищены специальными колпачками из диэлектрика. В процессе очистки пленку с этих колпачков удобно удалять травлением в соответствующих растворителях; для оперативной подготовки камеры целесообразно использовать набор сменных колпачков и изоляторов.

Периодичность и последовательность механической очистки камеры и внутрикамерных устройств регламентируются инструкцией по эксплуатации установки и типовой картой процесса металлизации с указанием материалов для получения покрытий.

Особое внимание при проведении механической очистки необходимо уделять применению индивидуальных средств защиты персонала. Меры безопасности направлены на предотвращение попадания частиц металла и шлифовального порошка в дыхательные органы, на кожу и слизистую оболочку глаз оператора. Для обеспечения качественной очистки камеры следует применять отсасывающие устройства (например, пылесос), а труднодоступные места внутри камеры закрывать ветошью. По мере очистки отдельных деталей внутрикамерных приспособлений их поверхность закрывают безворсовой тканью. Последовательность операций по очистке вакуумной камеры и внутрикамерных устройств следующая: извлечение из камеры защитных экранов и съемных узлов; закрывание тканью резьбовых и неразъемных соединений; механическая очистка стенок камеры и удаление продуктов очистки ветошью или отсасывающим устройством; очистка несъем-

ных деталей и узлов (при этом оператор имеет доступ только к тому устройству или его части, с которой непосредственно работает; остальные части закрывают ветошью); размещение на рабочем столе оператора (желательно под вытяжкой) съемных деталей и узлов, разборка их на составные элементы и очистка (сначала механическая, затем химическая).

Для механической очистки оператор должен иметь защитную одежду (халат, шапочку, перчатки из грубой ткани, респиратор или марлевую повязку и очки). Рабочее место должно быть обеспечено набором металлических щеток и наждачной бумагой, шлифовальным порошком, ветошью, контейнером для сборки отходов и пылесосом.

### 3.2. Химическая подготовка поверхности

Химическая подготовка поверхности — следующий после механической очистки этап подготовки поверхности перед нанесением покрытий, а также очередной этап подготовки вакуумной камеры и внутрикамерных устройств перед процессом металлизации. Первый этап химической очистки — так называемая грубая химическая очистка — состоит в удалении с поверхности видимых слоев органических загрязнений: остатков масел, смазочных материалов, красителей, отпечатков пальцев и жировых пятен. При этом используют органические растворители — бензин, ацетон, тетрахлорид углерода, этиловый спирт и др. Характеристики некоторых наиболее часто применяемых растворителей и рекомендации по их применению приведены в табл. 3.2.

Характеристикой эффективности растворителя является способность образовывать растворы с другими веществами. Растворимость характеризуется максимальной концентрацией какого-либо вещества, способного раствориться в данном растворителе при определенных температуре и давлении, т. е. концентрацией насыщенного раствора данного вещества в данном растворителе. Для системы жидкость — твердое тело растворителем обычно является жидкий компонент, для системы жидкость — жидкость — компонент, находящийся в избытке по отношению к другим компонентам.

Растворители подразделяют на органические и неорганические. Важнейший неорганический растворитель — вода. Для технических целей важно знать такие характеристики растворителей, как плотность, вязкость, температура вспышки, предельно допустимая концентрация (ПДК), токсичность и др. Практически все органические растворители, применяемые для химической очистки поверхности, токсичны. При работе с ними следует тщательно соблюдать правила техники безопасности, не допускать попадания растворителя и его паров на кожу, слизистую оболочку, а также в дыхательные пути. Для этого необходимо использовать определенный набор средств индивидуальной защиты персонала (халат, шапка, перчатки резиновые и из безворсовой ткани), специальную химическую посуду и др. Обязательное условие — обеспечение рабочего места оператора, работающего с растворителями, системой принудительной вентиляции.

Для удаления продуктов очистки с поверхности обрабатываемых деталей и обеспечения качественного состояния поверхности после грубой химической очистки рекомендуется применять мягкие ткани типа бязи, миткали и др. Так, жировые загрязнения снимают с поверхности тканью или тампоном, смоченными в растворителе. В особо ответственных случаях очистку проводят в ультразвуковых ваннах с применением органических растворителей. Очистка такого типа, применяемая для подложек и изделий перед нанесением металлических покрытий, заключается в протирке поверх-

Таблица 3.2

**Характеристики некоторых органических растворителей, применяемых для химической очистки поверхности**

| Растворитель | Состав; свойства | Назначение |
|---|---|---|
| Бензин с низким октановым числом | Смесь углеводородов различного строения, преимущественно $C_4$—$H_{12}$; плотность 0,7...0,78 г/см³, температура кипения 308...468 К | Удаление грубых жировых загрязнений и первичная очистка вакуумной камеры и внутрикамерных устройств после механической обработки |
| Бензин с высоким октановым числом | Фракция бензина прямой перегонки; температура кипения 353...393 К, плотность 0,73 г/см³ | Повторная очистка поверхности после обработки бензином низкого качества |
| Изопропиловый спирт (изопропанол) | $CH_3$—CH—OH—$CH_3$; температура кипения 355,4 К, плотность 0,752 г/см³, температура вспышки 286 К, предельно допустимая концентрация в воздухе (ПДК) 980 мг/м³ | Удаление эфирных масел (заменитель этанола, этилового спирта) |
| Этиловый спирт (этанол) | $C_2H_5OH$; температура кипения 351,39 К, температура воспламенения 695,8 К, ПДК 1,0 г/м³; ректификат содержит 95,57% этанола по массе | Растворение лакокрасочных материалов |
| Ацетон | $CH_3COCH_3$; плотность 0,79 г/см³, температура кипения 329,24 К | Растворение перхлорвиниловых и полиакриловых лаков, ацетатов целлюлозы и др. |
| Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен) | $Cl_2C$-$CCl_2$; температура кипения 394 К, плотность 1,625 г/см³, ПДК 10 мг/м³ | Обезжиривание поверхности металлов |
| Тетрахлорид углерода (тетрахлорметан) | $CCl_4$; температура кипения 351,75 К, плотность 1,595 г/см³ | Очистка поверхности металлов и некоторых полимеров, например полистирола (в процессе обработки возможно травление поверхности) |
| Трихлорэтилен | CHCl—$CCl_2$; температура кипения 360 К, плотность 1,466 г/см³, температура вспышки 305 К, температура самовоспламенения 689 К, ПДК 10 мг/м³ | Обезжиривание поверхности металлов, удаление масел, жиров, воска |

ностей безворсовой тканью последовательно бензином, ацетоном и спиртом. Резиновые уплотнения крышки вакуумной камеры протирают спиртом.

Особо ответственные узлы внутрикамерных устройств рекомендуется извлекать из камеры, разбирать на составные элементы, подвергать механической очистке, а затем промывать последовательно в бензине, ацетоне и спирте. Обработанные детали раскладывают на чистой ткани, предусмотрев защиту от попадания частиц пыли и моющих веществ. Сборку следует выполнять очищенным инструментом, в перчатках из безворсовой ткани одноразового использования. Оператор при сборке должен быть в головном уборе (шапочка или косынка) и чистом халате; работы проводят, как правило, под вытяжкой.

Съемные детали рекомендуется очищать в специально оборудованных помещениях. Большая часть органических растворителей — горючие материалы; это определяет жесткие требования к соблюдению правил по-

Таблица 3.3

**Коэффициент трения $f$ стеклянных подложек после химической очистки**

| Способ очистки | Значения $f$ | | Способ очистки | Значения $f$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | статического | кинетического | | статического | кинетического |
| Очистка в парах изопропилового спирта | 0,50... 0,64 | 0,40... 0,62 | Промывка в моющем растворе, протирка бязью, очистка мелом и спиртом, протирка бязью | 0,33 | 0,27 |
| Очистка в парах трихлорэтилена | 0,39 | 0,31 | | | |
| Очистка в парах тетрахлорида углерода | 0,35 | 0,28 | Промывка в моющем растворе, очистка мелом и спиртом, протирка бязью, обработка пламенем газовой горелки | 0,41 | — |

жарной безопасности на рабочем месте. В помещении или вблизи рабочего места не должно быть открытого огня, электроприборов, открытых спиралей нагревательных приборов; помещение должно быть снабжено принудительной вентиляцией.

Обезжиривания в органических растворителях (грубая химическая очистка) часто недостаточно для обеспечения качественной подготовки поверхности подложки перед металлизацией. В этих случаях применяют тонкую химическую очистку в растворах неорганических кислот и щелочах, а также в парах органических растворителей. Для интенсификации процесса очистки используют ультразвуковые ванны; процесс очистки ведут, как правило, при повышенной температуре раствора.

Очистка поверхности кислотами основана на реакции превращения некоторых оксидов и жировых пленок в соединения, легко растворимые в воде. Разбавленные щелочные растворы растворяют жировые пленки, делая их смачиваемыми в воде. В процессе очистки на поверхности часто образуются нелетучие неорганические загрязнения, которые невозможно удалить прогревом в вакууме; пример — адсорбированный хром на поверхности стекла, очищенного в горячей смеси серной и хромовой кислот.

Эффективна тонкая химическая очистка в паровой фазе. Подложку помещают в закрытый контейнер с кипящим растворителем. Пар растворителя конденсируется на поверхности подложки, увеличивая скорость растворения поверхностных загрязнений. Отработанный раствор стекает по подложке в ванну (подложка наклонена по отношению к поверхности раздела пар—жидкость), а чистый пар воспроизводит процесс. Хорошие результаты дает очистка поверхности стекла в парах изопропилового спирта (температура кипения 355,4 К). Для удаления значительных поверхностных загрязнений (например, отпечатков пальцев) эффективна обработка ультразвуком низкой частоты.

Сравнительную эффективность очистки поверхности различными способами иллюстрируют данные табл. 3.3. Качество очистки оценивали по значениям коэффициента трения. Максимальный коэффициент трения и, соответственно, наибольшая степень очистки поверхности стекла отмечены после обезжиривания в парах изопропилового спирта.

При ультразвуковой очистке крупные жировые загрязнения удаляются вследствие интенсивного локального перемешивания под действием соз-

даваемых в растворителе ударных волн. Растворитель, насыщенный примесями, непрерывно удаляется с поверхности подложки; его заменяет свежий растворитель. Механические колебания, создаваемые в подложке, способствуют удалению макрозагрязнений чешуек металлов, пыли и др. Эффективность ультразвуковой очистки в основном определяется частотой колебаний; кроме того, влияют мощность излучения и температура растворителя. Поскольку ультразвуковая очистка позволяет удалять только крупные загрязнения, рекомендуется ее завершать обезжириванием в парах органических растворителей.

Ниже приведены типовые режимы очистки стеклянных и металлических подложек в органических и неорганических растворителях.

Для очистки подложек из боросиликатного стекла применяют полирование карбонатом кальция, травление в разбавленном NaOH, затем в HCl с последующей очисткой мелом и промывкой в моющем растворе, а затем в воде. Стекло и керамику промывают в концентрированной $HNO_3$, затем последовательно в концентрированном растворе NaOH, воде и спирте. Кварцевые подложки промывают в $CCl_3$, $K_2CrO_4$, деионизированной воде и $CH_3COCH_3$.

Процесс очистки стальных деталей включает электрохимическое обезжиривание в щелочном растворе (25 г/л NaOH, 30 г/л $Na_2CO_3$, 25 г/л $Na_3PO_4$) при $T = 343$ К, промывку последовательно в горячей и холодной воде, декапирование в 5%-ной $H_2SO_4$, затем в воде, нейтрализацию остатков кислоты в 5%-ном NaOH, промывку в воде, сушку горячим воздухом.

Алюминиевые детали обезжиривают в щелочном растворе (6,0 г/л NaOH, 7,0 г/л $Na_2CO_3$, 10,5 г/л жидкого стекла) при $T = 348$ К, подвергают травлению в смеси кислот (HF: $HNO_3 = 1 : 3$), нейтрализации в 0,5%-ном NaOH, промывают в дистиллированной воде и сушат.

Кроме очистки подложек и внутрикамерных устройств необходимо тщательно подготовить испаритель (тигель) и загружаемый металл. Для этого используют химическую очистку и термообработку.

Для химической очистки испарителя и испаряемого металла рекомендуют травление в следующих составах:

Al — разбавленная HCl и растворы щелочей;

Au — «царская водка» (смесь концентрированных $HNO_3$ и HCl при объемном отношении 1 : 3); смеси $H_2SO_4$ и $HNO_3$, $HNO_3$ и NaCl;

Fe — концентрированные $HNO_3$ и $H_2SO_4$;

V — концентрированные HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$, расплавы щелочей;

Bi — концентрированные $H_2SO_4$ и $HNO_3$;

Be — HCl, $H_2SO_4$, концентрированные щелочи;

Ge — «царская водка», $HNO_3$, $H_2O_2$, расплавы щелочей;

W — смесь HF и $HNO_3$;

Zr, Hf — нагретый раствор HF, концентрированная $H_2SO_4$, «царская водка»;

Cd — HCl, $H_2SO_4$, $HNO_3$;

Mg — разбавленные кислоты;

Ag — расплав KOH и $KNO_3$, концентрированные $HNO_3$, $H_2SO_4$, смесь KCN и $H_2O_2$;

Sn — кислоты, горячие растворы щелочей;

Si — щелочи, смесь HF и $HNO_3$;

Ni — разбавленные HCl, $H_2SO_4$ (медленное растворение) и $HNO_3$ (быстрое растворение), концентрированная $HNO_3$ (пассивация).

Рекомендуемые составы можно использовать для очистки внутрикамерных устройств и защитных смотровых стекол вакуумной камеры от пленки испаряемого металла.

Сушка очищенных подложек — важный этап их подготовки перед металлизацией. На этой стадии возможно повторное загрязнение поверхности подложки, если не принимать соответствующих мер предосторожности. Сушку необходимо проводить в паровом очистителе или в чистой печи горячим отфильтрованным воздухом или азотом. Посуда и кассеты, используемые при очистке и транспортировании подложек, должны быть абсолютно чистыми, а окружающая атмосфера — свободной от загрязнений, обычно присутствующих в воздухе. Рекомендуются буксы с избыточным давлением отфильтрованного воздуха.

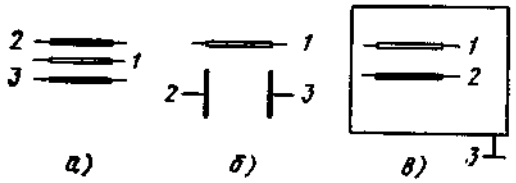
Последняя ступень при очистке — промывка в деионизированной воде, из которой подложку следует извлекать таким образом, чтобы на поверхности оставалось минимальное количество жидкости. Остающиеся на поверхности капли воды при высыхании образуют видимые пятна, изменяющие свойства формируемого покрытия; поэтому капли воды после промывки следует сдувать струей воздуха или удалять центрифугированием. Очистку подложки желательно проводить непосредственно перед помещением в вакуумную камеру, так как именно свежеочищенные поверхности обеспечивают наилучшее качество осаждаемой пленки.

Для хранения и транспортирования подложек рекомендуется использовать обеспыленные контейнеры или эксикаторы. Контейнер следует снабжать паспортом, в котором указаны дата очистки, номер серии образцов, режим очистки, исполнитель и получатель. Наличие этих данных исключает возможность использования подложек с превышенным сроком хранения, а в случае брака при металлизации — позволяет определить его причину, связанную с процессом предварительной подготовки подложек.

### 3.3. Электрофизические методы подготовки поверхности

Механические и химические методы подготовки поверхности применяют до помещения образцов в камеру металлизации. Подготовка поверхности после размещения образцов в камере характерна только для вакуумной металлизации; это — термообработка и электрофизическая обработка поверхности.

После помещения образцов в вакуумную камеру ее откачивают до высокого вакуума (давление порядка 0,013 Па); затем проводят цикл подготовки поверхности подложки в вакууме непосредственно перед нанесением покрытия. Термообработка представляет собой процесс нагрева поверхности (или всего объема) подложки до определенной температуры, выдержку при этой температуре, затем охлаждение до температуры конденсации испаряемого металла. В процессе нагрева и выдержки происходят окончательная очистка и обезгаживание поверхности. Цикл термообработки увеличивает продолжительность процесса получения покрытия в целом. Кроме того, термообработка в вакууме не всегда допустима из-за ограниченной термической устойчивости некоторых материалов подложек, например полимеров, полупроводниковых структур, нетермостойких композиций, а также изделий сложной геометрической формы. Для таких объектов нагрев до температуры, при которой формируется качественное покрытие, в частности обеспечивается надежное сцепление покрытия с подложкой, в принципе недопустим вследствие ухудшения свойств подложки.



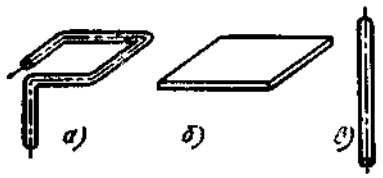




**Рис. 3.2. Варианты расположения электродов разряда и подложки:**
*1* — подложка; *2, 3* — электроды разряда

**Рис. 3.3. Типовые конструкции электродов тлеющего разряда:**
*а* — рамка из проволоки; *б* — пластина; *в* — стержень

Для исключения нагрева в процессе подготовки поверхности подложки перед осаждением покрытия применяют электрофизические методы обработки. Примеры обработки такого вида — очистка поверхности излучением импульсных ламп в высоком вакууме и очистка поверхности в тлеющем разряде на этапе откачки системы механическим насосом. При очистке полимерных материалов излучением импульсных ламп типа ИФП (ИФП-2000, ИФП-5000 и др.) происходит отрыв адсорбированных молекул с поверхности подложек; причем отрываются, как правило, два-три монослоя. При этом не происходит заметного разогрева поверхности подложек, адгезия пленок металлов существенно возрастает. В данном случае достигается сочетание высокотемпературного нагрева поверхности с низкой температурой в объеме подложки и прилежащих к ее поверхности слоях. Происходит как бы термоудар по поверхности, реализуется избирательная термообработка только одной поверхности.

Однако этому методу присущи и недостатки. Усиленное газовыделение при воздействии световых импульсов может привести к нарушению режима работы откачных устройств вакуумной системы, что, в свою очередь, определенным образом влияет на режим очистки. Для импульсных ламп необходимы мощные источники питания, системы охлаждения; лампы работают при высоком напряжении, что усложняет работу обслуживающего персонала.

Несомненными преимуществами перед различными видами электрофизической подготовки поверхности обладает тлеющий разряд. Это — один из видов несамостоятельного разряда в газах, возникающего между электродами при наличии определенной разности потенциалов. Варианты размещения электродов разряда и подложки в камере металлизации приведены на рис. 3.2. Электроды выполняют в виде пластины, рамки или стержня (рис. 3.3). Обычно электроды изготовляют из алюминия, так как он имеет низкий коэффициент распыления, высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии, хорошие механические характеристики, высокие теплопроводность и электрическую проводимость. При очистке диэлектриков электроды располагают таким образом, чтобы подложка находилась в пространстве между электродами (см. рис. 3.2, *а*) либо электроды размещают по одну сторону от подложки со стороны поверхности (рис. 3.2, *б*), подлежащей металлизации. При очистке металлических подложек электродом разряда (чаще всего, катодом) может служить сама подложка. Вторым электродом разряда является вакуумная камера, которая, как правило, заземлена (рис. 3.2, *в*). При питании от источника переменного тока анодом и катодом попеременно являются подложка и камера. Такая схема питания тлеющего разряда при обработке металлических подложек не оптимальна, поскольку услож-

няет конструкцию держателя подложки и схему питания. Этот недостаток особенно проявляется при обработке движущихся подложек.

Один из методов упрощения конструкции блока тлеющего разряда — ввод в камеру изолированного анода тлеющего разряда и заземление подложки вместе с камерой установки. При этом анод необходимо максимально приблизить к обрабатываемой поверхности, что способствует повышению интенсивности воздействия разряда на обрабатываемую поверхность и эффективности очистки поверхности. Некоторые простейшие схемы питания разряда приведены на рис. 3.4. В сосуде *1* размещены электроды разряда (анод *А* и катод *К*), а при питании от источника переменного тока — электроды *Э1* и *Э2*. Питание разряда возможно и от источника постоянного тока. В этом случае, как и в случае выпрямленного тока, при обработке металлических подложек они являются катодом. Если используют схемы питания с изолированным анодом, подложки вместе с камерой заземляют. В противном случае подложку (катод) изолируют от камеры и от держателя и на подложку подают отрицательный потенциал.

Основные процессы, обеспечивающие горение тлеющего разряда, происходят в катодных частях разряда и на самом катоде. Структура тлеющего разряда, а также распределение плотностей зарядов и токов приведены на рис. 3.5. Тлеющий разряд не может существовать без катодных областей. При изменении положения катода в пространстве относительно стенок камеры или второго электрода катодные области разряда перемещаются вместе с ним, не изменяя своей структуры. Положительный столб разряда, напротив, не является существенной частью разряда. Если приближать анод к катоду, сокращается область положительного столба. Анодная область не является необходимой для горения разряда: отдельные части катодной

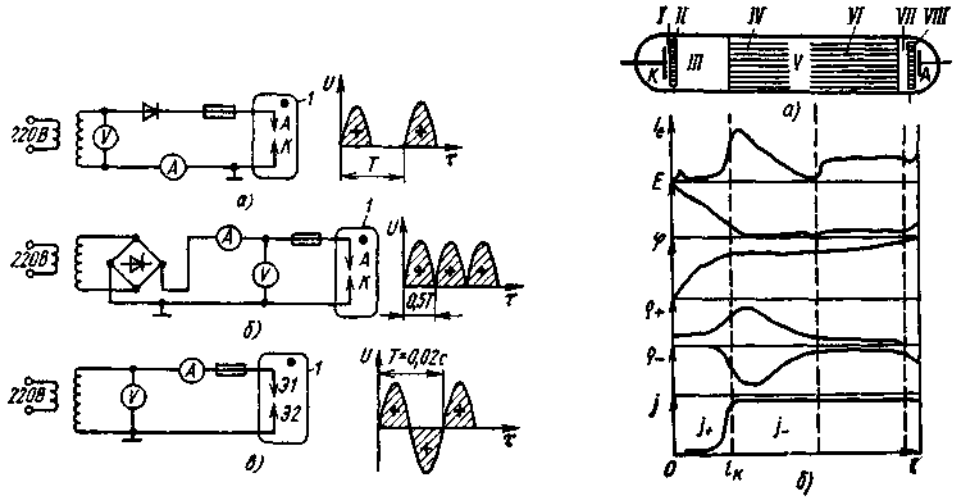



Рис. 3.4. Принципиальные схемы питания тлеющего разряда:

*а* — с заземленным катодом (однополупериодное выпрямление); *б* — с заземленным катодом (двухполупериодное выпрямление); *в* — с одним заземленным электродом (переменный ток промышленной частоты)

Рис. 3.5. Структура тлеющего разряда (*а*) и кривые (*б*) распределения силы излучения $I_e$, напряженности $E$, потенциала $\varphi$, плотностей зарядов $\rho_+$ и $\rho_-$ положительных ионов и электронов и соответствующих плотностей тока $j_+$ и $j_-$:

*I*, *III*, *V* и *VII* — соответственно астоново, катодное, фарадеево и анодное темные пространства; *II* и *VIII* — соответственно катодный и анодный светящиеся слои; *IV* и *VI* — зоны свечения соответственно отрицательного катодного и положительного анодного; *А* и *К* — анод и катод разряда

Таблица 3.4

**Катодное падение потенциала $U_к$ в нормальном тлеющем разряде в различных газах**

| Материал катода | $U_к$, В | | | | | | Материал катода | $U_к$, В | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Воздух | Ar | He | $N_2$ | $O_2$ | $NH_3$ | | Воздух | Ar | He | $N_2$ | $O_2$ | $NH_3$ |
| Al | 229 | 100 | 140 | 180 | 311 | — | Fe | 269 | 165 | 150 | 215 | 290 | — |
| Ag | 280 | 130 | 162 | 233 | — | — | Pt | 277 | 131 | 165 | 216 | 364 | 370 |
| Cu | 370 | 130 | 177 | 208 | — | 385 | Mg | 224 | 119 | 125 | 188 | 310 | — |

области являются переходными участками между положительным столбом разряда и металлическим анодом.

Физические процессы, происходящие в катодных областях разряда, можно описать следующим образом. При бомбардировке катода ионами, ускоренными сильным электрическим полем вблизи катода, и быстрыми атомами, обладающими высокой кинетической энергией вследствие присущего плазме разряда эффекта перезарядки, катод испускает электроны. Эмиссия электронов происходит также вследствие фотоэффекта, возникающего благодаря излучению атомов в разряде. Эти электроны, ускоряясь в направлении к аноду, приобретают энергию, достаточную для ионизации атомов газа. Новые электроны, возникающие при ионизации газа, ускоряются полем, а положительные ионы перемещаются к катоду, бомбардируют его поверхность и вызывают эмиссию новых электронов. Если при ионизации газа в катодных частях разряда каждый испускаемый катодом электрон производит столько актов ионизации и возбуждения атомов, что в результате катод испускает новый электрон, то поддерживается равновесие поступающих в катодное пространство и уходящих из него зарядов, т. е. происходит самоподдерживающийся процесс и разряд не зависит от посторонних источников ионизации. Достаточно внешнего электрического поля для горения, т. е. разряд становится самостоятельным. Нормальное горение разряда обеспечивается только в случае, если выполняются регенерации заряженных частиц, т. е. существуют катодные части разряда. Этим объясняется минимальное расстояние между катодом и анодом при данном давлении остаточных газов в вакуумной камере; это расстояние зависит также от рода газа и материала электрода. Влияние стенок камеры, в которой происходят обработка и металлизация, сказывается в меньшей степени.

Таким образом, в нормальном тлеющем разряде катодное падение потенциала $U_к$ и напряжение горения разряда $U_р$ определяются родом газа и материалом катода. В табл. 3.4 приведены значения $U_к$ для различных газов и материалов катода.

Важное значение имеет состояние поверхности электрода. При испарении металла его пары осаждаются не только на подложке, но и на электродах разряда (или на одном электроде). Для обеспечения нормального режима работы блока питания тлеющего разряда после каждого цикла металлизации следует контролировать состояние поверхности электрода, изолятора высоковольтного ввода разряда и при необходимости подвергать их очистке. Желательно изготовлять электрод съёмным, а ввод разряда закрывать колпачком из фторопласта или керамики. Типовая конструкция высоковольтного ввода тлеющего разряда приведена на рис. 3.6. Для обеспечения максимальной плотности тока на катоде в зоне обработки необходимо изолиро-

вать нерабочую часть электрода разряда. По мере запыления изолирующая лента из фторопласта (рис. 3.7) теряет свои изолирующие свойства. Периодически ее нужно заменять. Порядок действий оператора при этом следующий. Электрод отвинчивают от ввода, снимают запыленную ленту, наматывают чистую ленту, после чего электрод закрепляют снова на вводе. Для очистки от напыленной пленки керамического колпачка *4* отсоединяют электрод разряда с помощью винта *3* и снимают колпачок. Поверхность колпачка протравливают в растворе щелочи или кислоты. После очистки колпачка, изолирующей ленты и поверхности самого электрода систему снова монтируют на вводе разряда и считают подготовленной к дальнейшей работе.

При наличии вращающихся деталей и перемещении подложек в процессе очистки в разряде необходимо до закрытия камеры и подключения источника питания убедиться в отсутствии возможности контакта электрода с заземленными деталями внутри камеры. Для этого после загрузки камеры и установки электрода разряда необходимо включить все приводы перемещения внутренних узлов камеры и проконтролировать отсутствие касания между электродом и деталями приводов. Только после этого можно закрывать камеру и начинать процесс откачки.

Важная характеристика процесса очистки в тлеющем разряде — расстояние между электродом и обрабатываемой поверхностью. Экспериментально установлено, что очистка подложек из диэлектрических и полупроводниковых материалов наиболее эффективна при их размещении в зоне *IV* отрицательного свечения тлеющего разряда (см. рис. 3.5). В связи с этим необходимо размещать рабочий электрод на таком расстоянии от подложки, чтобы она находилась в зоне *IV*, точнее, в начале этой зоны ближе к границе темного катодного пространства *III*. Это расстояние непосредственно за-

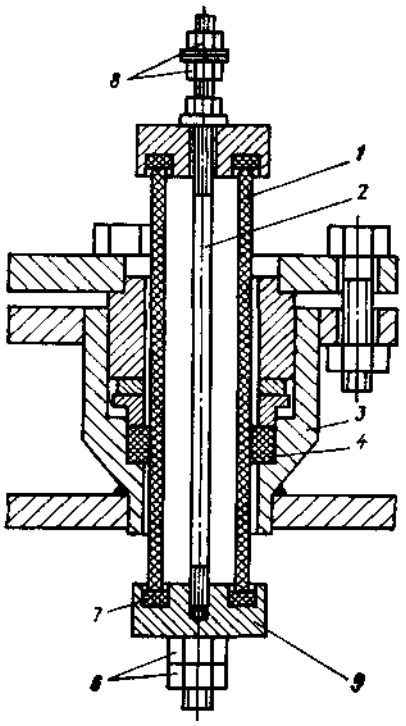



Рис. 3.6. Высоковольтный ввод тлеющего разряда для плазменной очистки в камере металлизации:

*1* — фарфоровая трубка; *2* — шпилька; *3* — корпус ввода; *4, 7* — резиновые кольца; *5* — колпачок; *6* — гайки крепления электрода в камере; *8* — гайки крепления высоковольтного кабеля

Рис. 3.7. Электрод разряда для очистки плоских подложек:

*1* — съемный электрод из алюминиевой проволоки; *2* — изолятор (фторопластовая лента); *3* — винт крепления электрода; *4* — съемный керамический колпачок

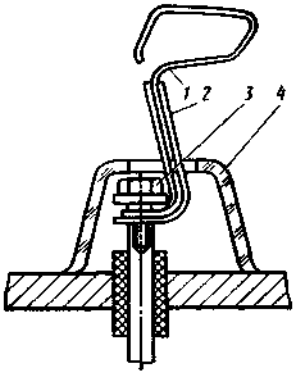


Таблица 3.5

**Произведение $l_к p$ для нормального тлеющего разряда в различных газах**

| Материал катода | $l_к p \cdot 1{,}33$, м·Па | | | | | Материал катода | $l_к p \cdot 1{,}33$, м·Па | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Воздух | Ar | He | $N_2$ | $O_2$ | | Воздух | Ar | He | $C_2$ | $O_2$ |
| Al | 0,25 | 0,29 | 1,32 | 0,31 | 0,24 | Cu | 0,23 | — | — | — | — |
| Fe | 0,52 | 0,33 | 1,30 | 0,42 | 0,31 | Mg | — | — | 1,45 | 0,35 | 0,25 |

висит от ширины $l_к$ темного катодного пространства, которая в свою очередь определяется условиями горения разряда. Для нормального горения установлены значения произведения давления $p$ на ширну $l_к$ зоны темного катодного пространства. Это произведение зависит от материала катода и состава газа (табл. 3.5).

Если необходимо определить, на каком расстоянии от диэлектрической подложки необходимо разместить электрод тлеющего разряда из алюминия при давлении разряда $p = 26{,}6$ Па в остаточной атмосфере воздуха, то по табл. 3.5 рассчитывают $l_к p = 0{,}25 \cdot 1{,}33$ м·Па; следовательно, электрод нужно разместить на расстоянии от подложки

$$l \geqslant l_к = 0{,}25 \cdot 1{,}33/26{,}6 = 1{,}25 \cdot 10^{-2} \text{ м}. \qquad (3.5)$$

Аналогично для аргона:

$$l \geqslant l_к = 0{,}29 \cdot 1{,}33/26{,}6 = 1{,}45 \cdot 10^{-2} \text{ м}. \qquad (3.6)$$

В аномальном тлеющем разряде, который обычно используют для очистки и активации поверхности подложек перед нанесением покрытий, произведение $pl_к$ уменьшается с увеличением $U_к$.

Поскольку обработку в тлеющем разряде выполняют в камере металлизации на стадии предварительной откачки, перед обработкой подложек целесообразна очистка стенок камеры и внутрикамерных устройств и приспособлений для обезгаживания их поверхности. Для этого, независимо от схемы питания разряда блока очистки подложек, камеру необходимо обеспечивать узлом так называемой катодной очистки, либо переключая изолированный катод в режим изолированного анода для очистки заземленной камеры, либо вводя в камеру дополнительный высоковольтный электрод, выполняющий функцию анода катодной очистки камеры. В любом случае поверхность подложек обрабатывают после катодной очистки стенок камеры и внутрикамерных устройств.

Очистка подложек из диэлектриков наиболее эффективна при кратковременном (3 ... 7 с) воздействии плазмы тлеющего разряда при плотности тока 2,0 ... 4,0 А/м². Такой режим позволяет удалить хемосорбированную воду и тонкие поверхностные загрязнения без разогрева глубинных слоев подложки. Особенно эффективна плазменная очистка для оксидных подложек при нанесении на их поверхность металлов с высокой удельной энергией образования оксида (табл. 3.6).

Очистка в плазме тлеющего разряда после грубой химической очистки подложек позволяет получить адгезию покрытий, сравнимую с когезионной прочностью подложек. При этом отпадает необходимость в предварительном нагреве подложек. Эффект очистки можно объяснить созданием на поверхности оксидных подложек активных центров адсорбции и адгезии и инициированием химического взаимодействия между материалом пленки и оксидом подложки. В частности, возможен процесс окисления атомов испаряемого

Таблица 3.6

**Удельная энергия образования оксидов некоторых металлов**

| Элемент | $T_и$, К | Оксид | Энергия образования 1 моля оксида $E \cdot 0{,}24$, кДж | Элемент | $T_и$, К | Оксид | Энергия образования 1 моля оксида $E \cdot 0{,}24$, кДж |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ca | 878 | CaO | 304 | Nb | 2873 | $Nb_2O_5$ | 185 |
| Mg | 717 | MgO | 292 | Cr | 1478 | $Cr_2O_3$ | 182 |
| Hf | 2495 | $HfO_2$ | 266 | V | 2161 | $V_2O_5$ | 175 |
| Al | 1269 | $Al_2O_3$ | 262 | In | 1225 | $In_2O_3$ | 148 |
| Zr | 2274 | $ZrO_2$ | 258 | Fe | 1720 | $Fe_2O_3$ | 133 |
| Ti | 1819 | $TiO_2$ | 218 | Mo | 2806 | $MoO_2$ | 130 |
| Si | 1615 | $SiO_2$ | 208 | Ge | 1524 | $GeO_2$ | 128 |
| Ta | 3343 | $Ta_2O_5$ | 200 | | | | |

металла кислородом подложки с образованием промежуточного слоя оксида.

При конденсации благородных металлов, а также металлов с низкой удельной энергией образования оксида на подложки из неорганических оксидсодержащих диэлектриков необходимы тонкая химическая очистка и термообработка для обеспечения надежной адгезии пленки к подложке. Эти операции нужны и при нанесении покрытий на металлические подложки.

Таким образом, назначение очистки подложек перед металлизацией в вакууме сводится не только к удалению поверхностных загрязнений, но и к модификации свойств поверхности в направлении повышения ее адсорбционной и адгезионной активности, т. е. к созданию на поверхности подложки активных центров адсорбции и адгезии атомов металла, а также к упрочнению поверхности. При очистке поверхности в тлеющем разряде ее активность по отношению к парам металла сохраняется и после разгерметизации камеры; перед металлизацией такие подложки можно хранить на воздухе некоторое время. При повторной откачке камеры и напылении без очистки адгезия полученных пленок достаточно высока. Это — важное технологическое преимущество, так как позволяет проводить подготовку поверхности крупногабаритных подложек в отдельной камере с последующим транспортированием их по воздуху в камеру металлизации.

### 3.4. Термообработка подложек в вакууме

Обычно после химической очистки, промывки в дистиллированной воде и сушки подложка поступает в камеру металлизации. При этом возможно повторное загрязнение поверхности вследствие адсорбции молекул различных веществ из окружающего воздуха. Недостатком химической подготовки поверхности является также и то, что эта обработка в принципе не обеспечивает удаление физически адсорбированной влаги, тем более хемосорбированной. Физически адсорбированная влага выделяется в процессе откачки уже при комнатной температуре, а хемосорбированную влагу можно удалить только прогревом подложек в вакууме при высокой температуре. Например, для получения атомарно чистой поверхности кремния требуется нагреть подложку до температуры 1573 К и выше. Удаление хемосорбированной воды с поверхности диоксида кремния начинается при температуре 723 ... 823 К; гидроксильный слой хемосорбированной воды других оксидов начинает нарушаться при температуре 623 К.

При нагреве в вакууме происходят интенсивное обезгаживание поверхности и перевод остаточных жировых загрязнений в летучие продукты с последующей эвакуацией их из камеры при откачке. Особенно эффективен нагрев как технологический прием для металлических подложек вследствие их высокой теплопроводности (пластины быстро нагреваются и остывают). Нагрев диэлектрических подложек позволяет существенно улучшить свойства получаемых пленок, однако является, как уже отмечено, наиболее длительной стадией всего цикла нанесения покрытия.

Большей частью подложки нагреваются в вакууме при контактировании с плоским металлическим нагревателем. Равномерность нагрева подложки определяется плотностью прилегания образца к нагревателю. Контроль температуры нагрева подложки затруднен из-за различия температур нагревателя и поверхности подложки; последняя характеристика практически не поддается прямому измерению. Для материалов с низкой теплопроводностью, например для ситалла, стекла и подобных им материалов, разность температур внешней и внутренней поверхностей подложки может достигать 50 ... 100 К. Особенно велика эта разность при высоких температуре и скорости нагрева. При температуре внутренней стороны подложки (обращенной к нагревателю) 1123 К температура наружной поверхности не превышает 873 К. Для уменьшения этой разности температур (регистрируют, как правило, температуру на внутренней границе подложки) необходимо либо уменьшать скорость нагрева, либо выдерживать подложку при постоянном подводе теплоты к нагревателю в течение длительного времени. Параметры режима нагрева и отжига определяют опытным путем при отработке технологии металлизации изделия конкретного вида.

Один из методов стабилизации температуры поверхности подложки и повышения точности и достоверности измерения фактической температуры поверхности — применение термостабилизированного нагревателя (рис. 3.8). Плоскопараллельная металлическая пластина *1* изготовлена из материала с высокой теплопроводностью (сталь, медь). В пластине выполнен ряд сквозных отверстий различного диаметра — для медной трубки *2* охлаждения водой и для керамических трубок *4*, в которые вставлена спираль нагревателя *3*. Регулируя скорость подачи теплоты (силу тока нагревателя) и скорость теплоотвода (подачи воды), можно с большой точностью стабилизировать температуру нагревателя и, соответственно, температуру металлизируемой подложки. Одно из преимуществ такого нагревателя — возможность использования не только для стабилизированного нагрева, но и для

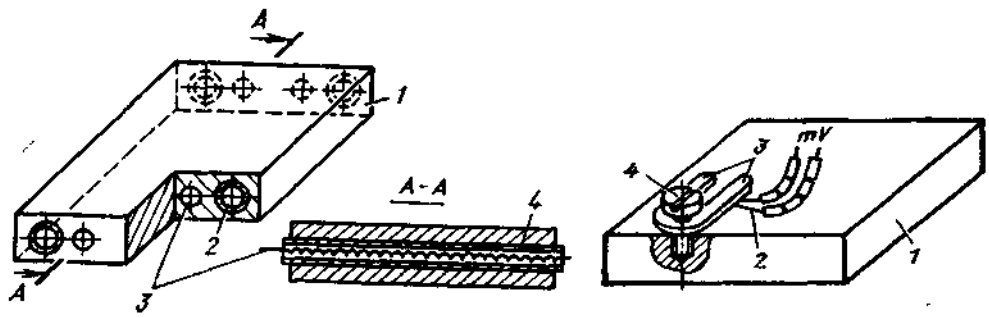



Рис. 3. 8. Термостабилизированный нагреватель для плоских подложек

Рис. 3.9. Схема размещения термопары на нагревателе:
*1* — нагреватель; *2* — термопара; *3* — прижимная пластинка; *4* — прижимной винт

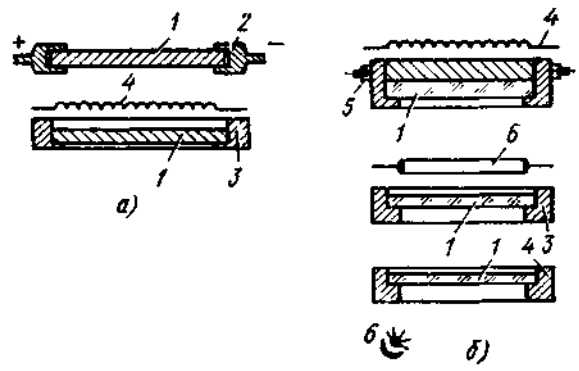



Рис. 3.10. Варианты расположения металлической (*а*) и диэлектрической (*б*) подложек и нагревательного элемента при отжиге в вакууме:

*1* — подложка; *2* — токоввод; *3* — рамка-держатель; *4* — нагреватель; *5* — зажимной винт; *6* — лампа-нагреватель

охлаждения подложки при необходимости поддержания пониженной температуры конденсации.

Одна или несколько термопар служат для контроля температурного режима конденсации. Обычно они прижаты к наружной поверхности нагревателя пластинкой *3* (рис. 3.9). Конструктивные варианты нагрева подложек приведены на рис. 3.10. Нагрев подложки может быть прямой (резистивный нагрев металлической подложки при пропускании через нее электрического тока), с помощью излучателя, размещенного со стороны рабочей поверхности или с тыльной стороны подложки, косвенный теплопередачей от массивного нагревательного элемента. При металлизации вращающихся подложек предпочтителен нагрев теплоизлучением. Для этого используют мощные нагревательные лампы, работающие как в непрерывном, так и в импульсном режиме. Для контроля температуры движущихся подложек обычно используют терморезисторы, размещенные на таком расстоянии от подложки, при котором достигается равенство температур на подложке и на терморезисторе (это расстояние определяют экспериментально при отработке режима металлизации).

При определении оптимального температурного режима металлизации часто необходимо определить зависимость адгезии пленок или качество очистки подложки от температуры ее нагрева. В этом случае используют так называемые термоградиентные подложки (преимущественно металлические). Типичная конструкция такой подложки приведена на рис. 3.11. Переменное сечение металлической подложки определяет неравномерное распределение плотности тока $i = I_{общ}/(ld)$, где $I_{общ}$ — сила тока во внешней цепи, $l$ и $d$ — ширина и толщина подложки. Соответственно, количества теплоты, выделяющейся в элементарных объемах разных сечений положки, различные. В областях присоединения подложки к держателям температура снижается вследствие интенсивного теплоотвода. Используя такую подложку в одном цикле металлизации, можно получать покрытия при различных температурах конденсации.

Последовательность проведения операций получения покрытий следующая. На подложке в точках *1*, *2*, ..., *7* размещают термопары через равные расстояния. При подаче напряжения питания на поверхности подложки создается стационарный температурный режим. Последовательным переключением термопар определяют температуру отдельных участков поверх-

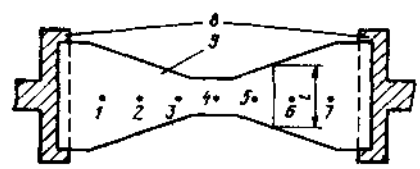



Рис. 3.11. Термоградиентная металлическая подложка для определения оптимальной температуры нагрева при нанесении покрытий на металлы:

*1*—*7* — точки присоединения термопар; *8* — массивные токовводы из меди; *9* — подложка

Таблица 3.7

**Скорость газовыделения металлов при комнатной температуре**

| Металл | Состояние поверхности, вид обработки | Время откачки, ч | Скорость газовыделения после откачки, Па/(м²·с) |
|---|---|---|---|
| Сталь углеродистая обыкновенного качества | Неполированная, слегка покрытая ржавчиной | 8 | $2{,}6\cdot10^{-5}$ |
| | Полированная | | $2{,}6\cdot10^{-6}$ |
| | Со следами механической обработки | | $2{,}6\cdot10^{-6}$ |
| Сталь коррозионно-стойкая | Обезжиренная в парах спирта | 5 | $11{,}7\cdot10^{-6}$ |
| | То же | | $2{,}6\cdot10^{-7}$ |
| | Прогретая до $T=573$ К | 24 | $2{,}6\cdot10^{-9}$ |
| | Химически очищенная | 12 | $1{,}3\cdot10^{-9}$ |
| | Прогретая до $T=673$ К | 16 | $3{,}9\cdot10^{-11}$ |
| | Прогретая до $T=1273$ К | 3 | $1{,}3\cdot10^{-14}$ |
| Алюминий | Полированная | 5 | $9{,}1\cdot10^{-7}$ |
| | Обезжиренная в спирте | 24 | $1{,}9\cdot10^{-7}$ |
| | Прогретая до $T=673$ К | 16 | $2{,}6\cdot10^{-11}$ |

ности. Сигнал с термопар подается на вход измерительного прибора (например, потенциометра ПП-63). Зафиксировав температуру отдельных участков подложки, проводят напыление пленки или извлекают подложку без напыления, если задача исследования состоит в определении влияния температуры на степень очистки поверхности. Зная температуры отдельных участков, идентифицируют измеряемые характеристики в соответствии с конкретной температурой. Применение термоградиентных подложек позволяет существенно сократить число циклов откачки или металлизации для получения необходимой информации, используемой в дальнейшем при оптимизации процесса нанесения покрытий.

В процессе работы вакуумной установки на стенках камеры и на поверхности внутрикамерных устройств осаждаются пары металла, которые окисляются и становятся объектами интенсивного газопоглощения из окружающей среды. При достаточно большом объеме камеры эти слои интенсивно выделяют адсорбированные газы, особенно при откачке и включении испарительных устройств. Интенсивное газовыделение может привести к срыву режима работы откачной системы, например, в магнитном электроразрядном насосе — к короткому замыканию. Приведенные в табл. 3.7 данные о скорости газовыделения различных металлов позволяют оценить вклад, вносимый в атмосферу остаточных газов стенками вакуумной камеры. Углеродистая сталь, из которой обычно изготовляются внутрикамерные устройства, характеризуется сравнительно высокими скоростями газовыделения. При подготовке установки к работе необходимо учитывать также влияние качества поверхности. В частности, поверхность со следами ржавчины резко уменьшает скорость откачки, отличается большим газовыделением.

Таким образом, подготовка поверхности камеры и внутрикамерных устройств должна включать не только удаление органических загрязнений ржавчины, но и придание поверхности соответствующего профиля шероховатости (полирование), удаление остатков металла и высокотемпературный отжиг в вакууме. Сталь, медь, никель и алюминий адсорбируют главным образом пары воды со скоростью порядка 1,3 ($10^{-5}$ ... $10^{-8}$) Па/(м²·с). Химическая очистка позволяет уменьшить газовыделение при нагреве в вакууме почти на порядок. Если химическая очистка сопровождается травлением

поверхности, в результате чего последняя становится гладкой и блестящей, то скорость газовыделения можно уменьшить еще на порядок.

Загрязнение очищенной поверхности пылью, попадание в камеру влажного воздуха или касание поверхности камеры руками без перчаток увеличивают скорость газовыделения и соответственно снижают производительность установки. В современных вакуумных установках перед напылением предусмотрен прогрев стенок камеры горячей водой (такое конструктивное решение предусмотрено, например, в установках типа «Булат»). Горячая вода циркулирует в рубашке камеры. Нагревание стенок вакуумной камеры снижает адсорбцию водяного пара из окружающей среды на этапе загрузки и выгрузки образцов из камеры; это способствует уменьшению продолжительности цикла откачки камеры перед очередным циклом металлизации.

Прогрев подложек и стенок камеры следует проводить в высоком вакууме; в противном случае возможно окисление прогреваемых поверхностей и увеличение их газопоглощения. Прогрев позволяет уменьшить давление при постоянной скорости откачки. Обычно температура прогрева не превышает 573 ... 673 К. Прогрев при более высоких температурах предусмотрен на специальных установках, предназначенных для научных целей.

Экспериментально установлена зависимость прочности сцепления покрытий, наносимых на стальную подложку, от ее температуры. Ниже указаны рекомендуемые температуры $T$ нагрева стальной полосы в вакууме при давлении 0,065 Па для подготовки поверхности перед нанесением покрытия из различных металлов:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Металл* . . . . . | Zn; Ti | Cd | Zn—Al |
| *T*, К . . . . . | 773 | 743 | 673...773 |

С уменьшением давления температуру нагрева можно снизить до 100 ... 150 К, что связано с облегчением газовыделения при меньшем давлении в камере.

При обезгаживании стеклянных подложек методом прогрева в вакууме температура нагрева ограничена, как правило, температурой размягчения стекла. Для стекол некоторых марок эта температура приближается к 673 К. Неглазурованную керамику отжигают перед металлизацией при температуре 1273 К; атомарно чистая поверхность кремния может быть получена при температуре нагрева 1553 К. Обычные стекла и глазурованную керамику прогревают при температуре 623 ... 723 К.

Если позволяет геометрия поверхности металлизируемого изделия, очистку можно проводить в газовоздушном пламени. В этом случае органические загрязнения окисляются до легколетучих фракций, физически и химически адсорбированная вода выделяется вследствие передачи адсорбированным частицам энергии, выделяющейся при рекомбинации ионизированных частиц пламени. Применение подготовки поверхности такого вида связано с определенными сложностями. Это объясняется тем, что при высокой температуре пламени возможно коробление или расплавление поверхности подложки, а при неправильном подборе газовой смеси — неполное сгорание органических загрязнений и, соответственно, осаждение сажи на поверхности подложки.

При осаждении металлов с пониженной температурой плавления и высоким давлением насыщенных паров при температуре испарения возможно реиспарение их атомов при высокой температуре подложки. В этом случае температура конденсации металла должна быть существенно ниже темпера-

туры нагрева подложки. После проведения процесса очистки подложки нагревом температура подложки снижается до такой величины, при которой обеспечивается качественное сцепление покрытия с подложкой, а реиспарение атомов уменьшается незначительно.

Таким образом, термообработка поверхности подложки в вакууме и прогрев камеры металлизации позволяет удалить с их поверхности практически все летучие продукты, остающиеся после механической и химической обработки. Этот вид подготовки поверхности — наиболее продолжительный процесс из всех прочих видов подготовки поверхности и существенно увеличивает себестоимость продукции вследствие снижения производительности процесса металлизации в целом и резкого увеличения его энергоемкости. В то же время в ряде случаев термообработка в вакууме является единственным возможным способом получения качественных покрытий и обеспечения стабильного процесса нанесения покрытий.

### 3.5. Контроль качества очистки поверхности подложек

Оператор вакуумных установок должен уметь оценить качество подготовки поверхности подложек после очистки различных видов. Некоторые типовые методы контроля качества подготовки поверхности, которые могут быть легко реализованы в производственных условиях, указаны в табл. 3.8.

Методы, основанные на анализе смачиваемости поверхности, можно использовать для выявления гидрофобных загрязнений на гидрофильных подложках. Примеси, имеющие такое же сродство к воде, как и материал подложки, невозможно обнаружить этими методами. Для измерения краевого угла смачивания используют простое устройство (рис. 3.12), основными частями которого являются лимб *5* и зрительная труба от теодолита, штатив, капельница *4* с краном, предметный столик *2*. Образец помещают на предметный столик рабочей поверхностью вверх. Регулировочными винтами образец устанавливают строго горизонтально. После этого на его поверхность помещают каплю воды. Перемещением образца в горизонтальной плоскости каплю подводят под перекрестие окуляра зрительной трубы. Перекрестие окуляра совмещают с точкой, в которой сходятся три фазы — воздух, жидкость и твердое тело. Поворачивая вертикальную ось перекрестия окуляра до положения, соответствующего касательной линии к поверхности капли в точке раздела фаз, отсчитывают краевой угол смачивания $\theta_1$ по показаниям шкалы лимба. Затем перемещают предметный столик на противоположный край капли и повторно определяют краевой угол смачивания. В той же точке определяют угол $\theta_2$. Искомый угол смачивания $\theta_0 = 0{,}5\,(\theta_1 + \theta_2)$.

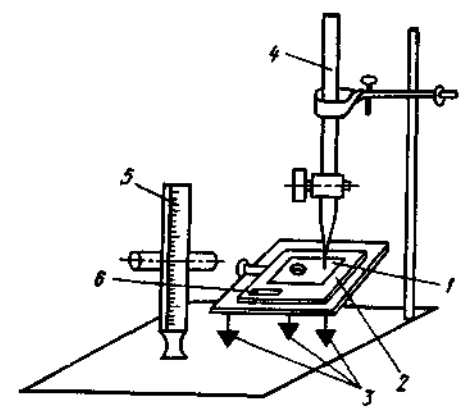



Рис. 3.12. Прибор для измерения краевого угла смачивания при контроле качества очистки:

*1* — подложка, *2* — предметный столик; *3* — регулировочные винты; *4* — капельница; *5* — измерительная шкала; *6* — уровень для проверки отклонения от горизонтальности подложки

Другой способ определения краевого угла смачивания заключается в том, что исследуемый образец помещают на столик на фоне светлого экрана. Со стороны, противоположной экрану, размещают подсвечивающее устройство таким

Таблица 3.8

**Методы контроля чистоты поверхности [18]**

| Метод контроля | Реализация метода | Чувствительность метода |
|---|---|---|
| Применение «черных фигур дыхания» | Поверхности, свободные от гидрофобного загрязнения, конденсируют гладкую зеркальную пленку с малым коэффициентом отражения. Водяная пленка имеет меньший коэффициент преломления, чем стекло, и создает просветляющее покрытие. По мере испарения толщина пленки уменьшается и начинается интерференция. Углы смачивания в «черных фигурах от дыхания» приближаются к нулю, в то время как на менее чистых участках поверхности они заметно больше. Такие водяные пленки называют «серыми фигурами от дыхания». Чистое стекло, показывающее черные фигуры от дыхания, имеет аномально высокий коэффициент трения | — |
| Контроль распылением | Сухую поверхность подложки выдерживают в мелкой водяной пыли. На загрязненной поверхности мелкие капельки собираются в большую каплю, в то время как на чистой поверхности остается мелкая водяная пыль | 0,1 монослоя |
| Контроль на разрыв водяной пленки | Чистую подложку медленно вынимают из сосуда с чистой водой; на чистой поверхности остается сплошная пленка, на загрязненных участках сплошность пленки нарушена | 1 монослой |
| Измерение коэффициента трения | Сопротивление скольжению металлического или стеклянного объекта по поверхности подложки зависит от чистоты последней. Критерием может служить угол наклона подложки, при котором объект начинает скользить по наклонной поверхности | 0,5 монослоя |
| Измерение угла смачивания | Угол между касательной к капле воды и поверхностью подложки — количественный критерий чистоты поверхности. На абсолютно чистой поверхности угол смачивания равен нулю (гидрофильная поверхность). На полностью несмачиваемых поверхностях капля воды имеет сферическую поверхность с углом смачивания 180° (гидрофобная поверхность) | — |
| Измерение коэффициента адгезии индия | Степень чистоты поверхности контролируют измерением коэффициента адгезии образца индия к данной поверхности. Коэффициент определяют как отношение силы отрыва, требующейся для нарушения адгезии, к силе связи. Коэффициент меняется от 0 для грязных поверхностей до 2 для чистых. Применение метода одинаково эффективно для гидрофильных и гидрофобных поверхностей Коэффициент адгезии свежесколотого кремния к тщательно очищенному стеклу порядка 2 | 0,5 монослоя |
| Измерение адгезии пленок | Адгезия металлических пленок к поверхности зависит от чистоты поверхности. Однако малая адгезия не всегда свидетельствует о наличии поверхностных загрязнений | — |

Продолжение табл. 3.8

| Метод контроля | Реализация метода | Метод контроля метода |
|---|---|---|
| Применение флюоресцентных красок | Некоторые поверхностные загрязнения, например масла, адсорбируют флюоресцентные краски. Краски могут быть добавлены к таким веществам, как фоторезисторы. Загрязнения этого типа четко фиксируются при облучении поверхности ультрафиолетовым светом | 1 монослой |
| Метод бокового свечения | Если стекло освещено с одного края, то значительная часть световых лучей проходит к противоположному краю. Остальная часть отражается от поверхности. Поверхностные загрязнения, которые мешают отражению от поверхности, часто обнаруживают в виде светлых площадок на чистой поверхности темного фона | Несколько монослоев |
| Смачивание струей воды | Если слегка наклоненную подложку поместить под струю воды, то чистая поверхность равномерно смачивается. На загрязненной поверхности вода собирается в капли и пленка воды неоднородна. При этом краевой угол смачивания порядка 30° | — |
| Контроль эмиссионных характеристик | Коэффициенты эмиссии электронов поверхности, покрытой слоем оксида, и поверхности чистого металла отличаются. Об очищении поверхности может свидетельствовать приближение коэффициента электронной эмиссии поверхности к значению для соответствующего чистого металла | — |
| Эллипсометрия поверхности | Измеряют толщину и показатель преломления поверхностной пленки при использовании поляризованного света. По их значениям судят о степени чистоты поверхности | — |

образом, чтобы на экране было теневое изображение капли на подложке. Карандашом обводят контур изображения капли и границу поверхности подложки. Искомый угол смачивания определяют с использованием угломерного приспособления (например, транспортира) с двух сторон изображения капли и вычисляют среднее значение краевого угла смачивания. Этот метод отличается простотой при достаточно высокой точности измерений. В качестве примера в табл. 3.9 и 3.10 приведены данные, отражающие изменение краевого угла смачивания при различных видах подготовки поверхности металлов и полимерных материалов. Угол смачивания определяли при помощи устройства, показанного на рис. 3.12.

Таблица 3.9

**Краевой угол θ смачивания водой поверхности металлических подложек**

| Материал подложки | Исходное значение θ, ° | θ, °, после | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | грубой химической очистки | тонкой химической очистки | термообработки | обработки в тлеющем разряде |
| Al | 65 | 65 | 48 | 22 | 20 |
| Cu | 72 | 72 | 46 | 28 | 27 |
| Ag | 60 | 60 | 51 | 14 | 16 |

Таблица 3.10

**Краевой угол θ смачивания водой поверхности полимерных подложек после обработки**

| Материал подложки | Исходное значение θ, ° | θ, °, после обработки | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | в тлеющем разряде | электронной бомбардировкой | в пламени газовой горелки | рентгеновским излучением |
| Полистирол | 60 | Растекание | 65 | 28 | 65 |
| Полиэтилен | 80 | | 77 | 57 | 65 |
| Полиимид | 65 | | 63 | 22 | 70 |
| Фторопласт | 96 | 42 | 96 | 40 | 70 |

Равновесный краевой угол смачивания — одна из важнейших характеристик состояния поверхности. Уравнение, позволяющее определить равновесный краевой угол смачивания, можно вывести различными способами. Для гладких однородных недеформируемых подложек справедливо уравнение Юнга [9]. Поверхности реальных подложек, как правило, не соответствуют идеальной модели: они отличаются параметрами шероховатости, пористостью, наличием микротрещин, неоднородностью химического состава. Так, если подложка имеет определенную шероховатость, то определяемый экспериментально краевой угол смачивания $\theta_m$ описывается уравнением

$$\cos\theta_m = k\cos\theta_0, \tag{3.7}$$

где $k$ — коэффициент шероховатости подложки, определяемый как отношение фактической площади поверхности с учетом впадин и выступов к площади ее проекции на горизонтальную плоскость ($k > 1$); $\theta_0$ — краевой угол смачивания для гладкой поверхности.

Коэффициент шероховатости $k$ зависит от качества обработки поверхности. Например, для шлифованных металлов — алюминия, бронзы, некоторых марок стали и чугуна $k = 1{,}005$. Для полимерных подложек коэффициент шероховатости определяется в основном качеством внутренней поверхности пресс-формы, режимом последующей термообработки и видом механической обработки поверхности. Для грубодисперсных структур, волокновых и пористых материалов коэффициент шероховатости может быть значительно больше, чем для шлифованных металлов. Влияние параметров шероховатости на смачиваемость может привести к ложному выводу о состоянии поверхности подложки. Так, если при соответствующей очистке увеличиваются параметры шероховатости поверхности и, соответственно, коэффициент $k$, то при неизменном $\theta_0$, характеризующем поверхностную энергию гладкой поверхности, экспериментальное значение $\theta_m$ уменьшается. Соответственно, выполняется неравенство $\cos\theta_m > \cos\theta_0$. Кажущееся увеличение угла смачивания обусловлено не возрастанием степени чистоты поверхности подложки, а изменением параметров ее шероховатости. Это обстоятельство необходимо учитывать при сравнении эффективности различных видов предварительной подготовки поверхности и выборе оптимального режима очистки. Для контроля и оценки параметров шероховатости поверхности используют так называемый метод щупа. При помощи профилографа-профилометра можно оценить параметры шероховатости поверхности подложек из металлов, сплавов, неметаллов и различных покрытий без повреждения их поверхности. Действие прибора основано на принципе ощупывания исследуемой поверхности алмазной иглой с малым радиусом за-

кругления; механические колебания иглы преобразуются в электрические сигналы, которые подаются на вход самопишущего устройства, фиксирующего состояние поверхности на диаграммной ленте.

В отдельных случаях параметры шероховатости поверхности подложки не влияют на краевой угол смачивания; это соответствует $\theta \approx 90°$. На практике подобный случай наблюдают при помещении капли воды на поверхность коррозионно-стойкой стали — при изменении параметров шероховатости подложки экспериментально определяемые значения краевого угла смачивания практически не меняются.

Таким образом, механическая обработка поверхности влияет на регистрируемые значения краевого угла смачивания. Так, для стекла и базальта $\cos\theta$ после шлифования (числитель) и полирования (знаменатель) соответственно равен 0,65/0,29 и 0,41/0,33.

Важное преимущество метода оценки качества очистки поверхности по краевому углу смачивания — возможность определения равномерности обработки поверхности. Это особенно важно при оценке качества подготовки поверхности подложек большой площади и изделий сложной геометрической формы. Метод является количественным, позволяет объективно оценить влияние режима подготовки поверхности и выбрать оптимальные параметры режима очистки.

Качество подготовки поверхности методом краевого угла смачивания можно оценить непосредственно в вакуумной камере. В этом случае применяют метод размещения на поверхности подложки капли расплавленного металла. Методика достаточно сложна, и ее применяют в основном при научных исследованиях.

Рассмотренные методы подготовки поверхности подложек и вакуумного оборудования перед металлизацией входят в перечень основных работ, выполняемых операторами 3—6-го разрядов при обслуживании установок, подготовке и проведении процесса нанесения покрытия. При выполнении работ, связанных с подготовкой подложек и установки, оператор должен соблюдать правила техники безопасности и пожарной безопасности при работе с ядовитыми и легко воспламеняющимися веществами, строго соблюдать последовательность операций и режимы очистки подложки в соответствии с технологической картой конкретного процесса.

# Глава 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ

## 4.1. Нанесение износостойких покрытий методом ионного напыления

В отечественной промышленности метод ионного напыления широко применяют для повышения стойкости инструмента и деталей нанесением покрытий из карбидов, нитридов, оксидов и их аналогов (карбонитридов, оксинитридов и др.).

Метод ионного напыления отличается от обычного вакуумного осаждения тем, что пары осаждаемого металла или сплава ионизируются в плазме тлеющего разряда, поддерживаемого между испарителем (анодом) и подложкой (катодом). Для нагрева металла используют стандартные методы: резистивный, электронным лучом, высокочастотным индуктором и др. Пары металла, попадая в плазму тлеющего разряда, ионизируются и в виде ионов попадают на подложку. Плазма тлеющего разряда возбуждается в среде инертного газа (гелия, аргона, криптона) при сравнительно высоком давлении — порядка 0,1 ... 1,0 Па. Электрическое поле между катодом и анодом ускоряет ионы металла и способствует их осаждению на подложке с большей энергией, чем это происходит при обычном вакуумном напылении. Наряду с ионами на подложке конденсируются нейтральные частицы и атомы испаряемого вещества.

На стадии очистки подложка служит распыляемым катодом тлеющего разряда и подвергается бомбардировке положительными ионами инертного газа, а также воздействию ультрафиолетовых лучей из области анодного столба тлеющего разряда. При осаждении покрытия ускоряющее напряжение на подложке составляет обычно 1 ... 5 кВ, давление в вакуумной камере — 0,1 ... 1,0 Па. При таком давлении атомы испаренного вещества не движутся прямолинейно, а рассеиваются в результате многочисленных столкновений между собой и с молекулами остаточных газов. В отличие от обычного вакуумного напыления при ионном осаждении возможно осаждение покрытий с высокой равномерностью по толщине на поверхности деталей сложной конфигурации.

Сочетание ионной бомбардировки подложки до начала осаждения покрытия и в процессе осаждения, рассеяние паров металла и высокая кинетическая энергия конденсирующихся частиц определяют основные преимущества метода ионного осаждения — отличную адгезию покрытий к подложкам без предварительной термической подготовки и возможность нанесения покрытий на детали различной геометрической формы.

Форма подложки существенно влияет на эффективность ионной бомбардировки и скорость конденсации покрытия. В сквозных отверстиях и углублениях вторичные электроны хорошо улавливаются и образуется область плазмы высокой плотности. Это приводит к повышенному локальному разо-

греву и обеспечивает улучшенную очистку от загрязнений. Одновременно усиливается распыление формируемого конденсата. Углы и острия являются областями с высокой напряженностью электрического поля, в которых ионная бомбардировка особенно интенсивна. Это необходимо учитывать при выборе параметров очистки для исключения возможного оплавления отдельных участков изделия.

После очистки подложки ионной бомбардировкой наносят покрытие (собственно ионное осаждение).

Источники ионов можно условно объединить в следующие группы:

плазма самостоятельного тлеющего разряда между испарителем и подложкой;

плазма несамостоятельного разряда, инициируемого с использованием дополнительных катодов (испускающих электроны), а также магнитного поля, дополнительных ВЧ-электродов и др.; применяя плазмотрон со скрещенными электрическими и магнитными полями, можно более чем на порядок уменьшить давление в вакуумной камере при одновременном увеличении плотности ионного тока в несколько раз;

автономные источники;

источники паров, частично ионизирующие пары испаряемого вещества (электронно-лучевые и ионные пушки, планарный магнетрон с испарением из жидкой фазы).

Применяют следующие технологические процессы промышленной реализации метода ионного осаждения: ионное осаждение с применением плазмы, ионное осаждение (метод Мэттокса), химически активное ионное осаждение, ионное осаждение при пониженном давлении, химически активное ионное осаждение при пониженном давлении, тлеющий разряд с полым катодом, химически активное ионное осаждение при помощи разряда с полым катодом, активированное (химически активное) осаждение, распыление при пониженном давлении с применением плазмы, ионное нитрирование и ионное науглероживание поверхности, ВЧ-ионное осаждение, групповое ионное осаждение, ионное осаждение методом диффузии из газовой фазы; распыление с применением плазмы — распыление, химически активное распыление, ВЧ-распыление, химически активное ВЧ-распыление, распыление при низких температурах, распыление при помощи разряда с полым катодом, распыление из жидкой фазы, ионное распыление.

Существует несколько теорий распыления, основные из которых — теория химического взаимодействия при распылении и образовании пленки и импульсная теория. В соответствии с этими теориями ион, внедряясь в материал мишени, сталкивается с системами атомов, которые, смещаясь из занимаемого положения и взаимодействуя с соседними атомами, обусловливают вторичные смещения атомов. Этот процесс многократно повторяется, и цепочка таких смещений может достигнуть поверхности. Если энергия при этом достаточно высока, то поверхностные атомы могут покинуть кристаллическую решетку — реализуется процесс распыления.

Ионное распыление реализуют на практике различными способами; схемы наиболее типичных из них приведены на рис. 4.1. Самая простая схема распыления на постоянном токе (диодная) состоит из двух электродов, помещенных в вакуумную камеру (рис. 4.1, *а*). На катоде помещен материал, подлежащий распылению, — мишень *3*. На другом электроде *2* или отдельно от него установлена подложка. Давление в вакуумной камере определяется свойствами распыляемого материала. Для того, чтобы распыляемый материал не взаимодействовал с остаточным кислородом или азотом, систему предварительно откачивают до давления порядка $10^{-4}$ Па. После откач-

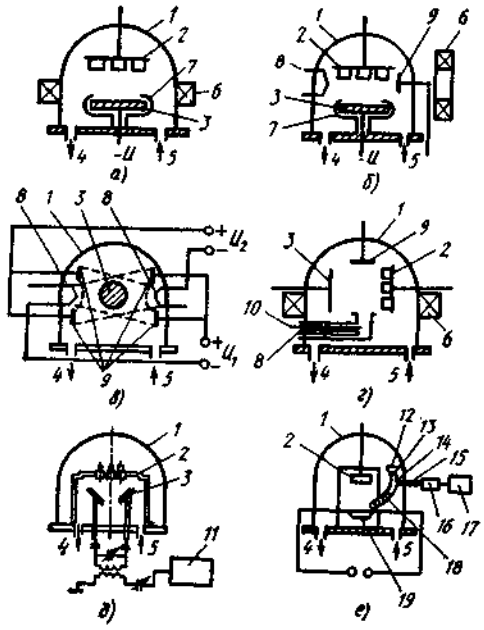


Рис. 4.1. Схемы ионного распыления:

*1* — колпак; *2* — подложка; *3* — мишень; *4* — трубопровод к вакуумным насосам; *5* — трубопровод инертного газа; *6* — магнитная катушка; *7* — экран; *8* — нагреваемый катод; *9* — основной анод; *10* — дополнительный анод; *11* — ВЧ-генератор; *12* — чашка с порошком; *13* — сетка; *14* — порошковый питатель; *15* — вакуумный подвижный ввод; *16* — генератор колебаний; *17* — электродвигатель; *18* — система водяного охлаждения; *19* — нагреваемая лодочка

ки вакуумную систему заполняют инертным газом (например, аргоном) до давления 1,3 ... 13,3 Па. После создания необходимого рабочего давления на электрод с мишенью подают отрицательный потенциал ($10^3$ ... $10^4$ В), в результате создается лавинообразная газовая плазма. Характерные недостатки этой системы — значительная доля примесей в рабочем газе, низкий коэффициент осаждения распыляемых частиц, неравномерная концентрация плазмы.

Для уменьшения рабочего давления и стабилизации процесса образования плазмы применяют магнитное поле. Длина пути электронов между электродами при наличии магнитного поля значительно возрастает, что увеличивает вероятность их столкновения с атомами инертного газа. Чем меньше доля остаточных газов в камере и расстояние между мишенью и подложкой, тем больше коэффициент осаждения распыляемого материала, энергия поступающих на подложку частиц и соответственно адгезия. В результате возрастает скорость формирования покрытия и улучшаются его свойства.

Поскольку в диодных системах нет накаливаемого катода, их удобно применять для осаждения полимерных пленок из мономеров (например, фторопластовых пленок) в плазме тлеющего разряда. Целесообразно использовать диодные схемы для распыления материалов в среде активного газа при необходимости получения пленок соединений, например оксидов или нитридов (реактивное распыление).

Более распространена триодная система распыления (на постоянном токе) с накаливаемым катодом из вольфрама (рис. 4.1, *б*). Поскольку катод эмиттирует электроны, разряд между катодом и анодом возникает при сравнительно низком напряжении. В зоне между катодом и анодом помещена мишень, имеющая отрицательный потенциал. Система работает при давлении до $10^{-1}$ Па. Применение магнитного поля позволяет дополнительно снизить рабочее давление в вакуумной камере.

Недостаток системы — неравномерность концентрации ионов в области между катодом и анодом. Это приводит к тому, что участки мишени, расположенные ближе к аноду или катоду, распыляются несколько больше, что приводит к получению покрытия неравномерной толщины. Из-за наличия термокатода в системе нельзя проводить реактивное распыление в среде таких активных газов, как кислород.

В двойной триодной схеме распыления (рис. 4.1, *в*) источники питания независимы. В схеме образуется перекрещивающийся разряд, при котором почти исключена неравномерность концентрации плазмы.

Наименее загрязненные газовыми включениями покрытия можно получать при использовании тетродной схемы (рис. 4.1, *г*). Система имеет дополнительный анод, который может быть выполнен в виде сетки. Он способствует ионизации газовой плазмы, что позволяет снизить давление в вакуумной камере до $5 \cdot 10^{-2}$ Па.

В технологии изготовления тонких пленок или покрытий из диэлектриков и полупроводников применяют системы ВЧ-распыления (рис. 4.1, *д*). Система представляет собой два электрода, между которыми при наложении ВЧ-напряжения возникает ВЧ-разряд, распыляющий оба электрода. В некоторых системах используют сочетание разряда на постоянном токе с ВЧ-разрядом; первый служит для образования плазмы, второй — для распыления мишени. Такой принцип реализован на установке ИОН-1В.

В принципе, любая из описанных систем может работать с использованием ВЧ-разряда. ВЧ-поле можно применять также и для напыления токопроводящих материалов.

По технике проведения процесса ионное осаждение в принципе не отличается от обычного термического напыления, особенно с использованием резистивно нагреваемых испарителей. После пропускания через камеру инертного газа и проведения ионной очистки металл в испарителе доводят до температуры плавления и испарения, включают ионизирующие источники и проводят процесс напыления. Резистивный нагрев успешно применяют для ионного осаждения различных металлов и сплавов с низкой и средней температурой плавления.

Для испарения больших масс вещества, а также тугоплавких материалов (металлов, сплавов, оксидов) обычно используют электронно-лучевые испарители. Применение электронно-лучевых испарителей с накаливаемыми катодами невозможно в установках ионного осаждения обычного конструктивного решения. Это обусловлено тем, что для длительной и стабильной работы катода пушки необходимо давление $10^{-2} \ldots 10^{-4}$ Па, а процесс ионного осаждения осуществляют обычно при давлении 0,1 ... 6,0 Па. В связи с этим используют дифференциальную откачку зоны катодного узла и зоны напыления; установка имеет два объема, разъединенных проводящей перегородкой с небольшим отверстием. Диаметр отверстия можно изменять в зависимости от формы электронного луча.

Эффективный метод нагрева испаряемого материала в установках ионного осаждения — применение газоразрядных пушек с полым катодом. Преимущество таких испарителей состоит в отсутствии накаливаемых нитей из тугоплавких металлов. Газоразрядные пушки могут работать при давлении, необходимом для зажигания тлеющего разряда.

Для одновременного испарения и ионизации вещества используют так называемые ионные пушки. В этом случае отпадает необходимость в использовании инертных газов, процесс происходит при давлении порядка $10^{-4}$ Па. Конструктивно испаритель выполнен следующим образом (рис. 4.1, *е*). Внутри катушки, к которой подведено ВЧ-напряжение, размещен индукционно нагреваемый тигель. Между катушкой и тиглем установлен экран из оксида алюминия, который является «прозрачным» для высокой частоты, но уменьшает тепловые потери. Использование такого испарителя позволяет получать ионные покрытия из Al, Cu, Si, $SiO_2$, $Si_3N_4$, $Al_2O_3$ и многих других материалов.

Одна из разновидностей метода ионного осаждения — электродуговое испарение (рис. 4.2). Для получения покрытия твердое вещество (катод) *6* испаряют в вакууме под действием низковольтной электрической дуги постоянного тока. При испарении в вакуумной камере *1* образуется высоко-

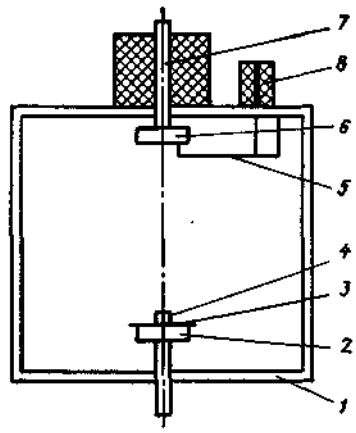



Рис. 4.2. Схема аппарата ионного осаждения с электродуговым испарителем

ионизированная плазма испаренного вещества. Между катодом *6* и электродом *2* создается регулируемая разность потенциалов. В электрическом поле заряженные частицы плазмы ускоряются до достижения энергии, пропорциональной разности потенциалов, и устремляются к подложке *3*, образуя на поверхности обрабатываемой детали *4* плотное и равномерное по толщине покрытие.

Процесс формирования покрытия можно условно разделить на три стадии. Первая стадия — формирование плазменного потока частиц испаряемого вещества; при этом электрод *5*, управляемый катушкой *8*, зажигает дугу, и начинается процесс распыления материала катода. Для локализации плазменного потока предназначена фокусирующая магнитная катушка *7*.

Вторая стадия — ионная бомбардировка или ионная очистка поверхности — играет очень важную роль в процессе формирования покрытия. На этой стадии между катодом и подложкой создается высокое напряжение (1,2 ... 1,5 кВ), заряженные частицы плазмы (ионизированные атомы испаренного вещества, электроны, конгломераты частиц) приобретают большую энергию и с высокой скоростью устремляются к подложке, бомбардируя ее поверхность. В результате такой бомбардировки в высоком вакууме происходят физическая и химическая очистка поверхности изделия, значительный разогрев поверхностного слоя изделия, а основная масса образца остается относительно холодной. Это, в свою очередь, приводит к появлению значительных напряжений сжатия, способствующих залечиванию поверхностных микротрещин и улучшению рабочих характеристик поверхности. Наконец, бомбардировка приводит к схватыванию частиц напыляемого вещества очищенной и разогретой поверхностью, т. е. образуется тончайшая прослойка между подложкой и покрытием. Длительность ионной бомбардировки определяется теплофизическими свойствами обрабатываемого материала.

Третья стадия — непосредственно нанесение покрытия заданной толщины на обработанную поверхность — осуществляется при небольшом напряжении между катодом и подложкой (не более 200 В). Напыление чистого металла реализуют в вакууме. Если необходимо получить соединение на поверхности подложки, то процесс напыления осуществляют в контролируемой атмосфере легирующего газа. В течение процесса нанесения покрытия его поверхность периодически подвергают кратковременной ионной очистке для поддержания необходимой температуры изделия. Время конденсации покрытия зависит от некоторых параметров процесса, но в основном регламентируется требуемой толщиной покрытия. Для перехода от одного напыляемого материала к другому заменяют внутренний стержень катода; дополнительная переналадка системы не требуется.

На базе описанного метода налажен серийный выпуск отечественных установок «Булат», «Пуск», «Юнион» и др. Ниже приведены их технические характеристики:

**Техническая характеристика установки «Булат-3Т»**

| | |
|---|---|
| Площадь поверхности напыления под одним испарителем, м² | 0,02 |
| Скорость осаждения пленки на расстоянии 270 мм от испарителя, мкм/мин . . . . . | До 0,8 |

| | |
|---|---|
| Рабочее давление в камере, Па | $7 \cdot 10^{-1} ... 7 \cdot 10^{-3}$ |
| Время откачки камеры насосами НВР-5Д, мин: | |
| до давления 1 Па | 20...25 |
| до давления $7 \cdot 10^{-3}$ Па | 30—45 |
| Потребляемая мощность, кВт, в режиме: | |
| прогрева | 50 |
| очистки | 30 |
| напыления | 20 |
| Частота вращения шпинделя поворотного устройства, $мин^{-1}$ | 8 |
| Расход технической воды при давлении в водопроводной сети 250 кПа, $м^3/ч$ | 1 |
| Габаритные размеры, м: | |
| выпрямителя высоковольтного | 0,65×0,5×1,84 |
| блока питания | 1,115×1,3×0,82 |
| установки | 2,17×1,95×2,16 |
| Масса, кг | 2000 |

**Техническая характеристика установки «Юнион»**

| | |
|---|---|
| Предельное давление в рабочей камере, Па | $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ |
| Время достижения рабочего давления ($1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па), мин | 20 |
| Число позиций для загрузки инструмента (фрезы диаметром 30 мм) | 60 |
| Частота вращения инструмента, $мин^{-1}$ | 8 |
| Максимальная мощность, потребляемая установкой в установившемся режиме, кВт | 60 |
| Расход воды, $м^3/ч$: | |
| холодной | 1,2 |
| горячей | 0,3 |
| Давление воды, кПа | 300...500 |
| Расход сжатого воздуха, $м^3/ч$ | 300...500 |
| Расход жидкого азота в сосуде Дьюара (в установившемся режиме), $м^3/ч$ | 0,002 |
| Габаритные размеры м | 3,0×2,5×2,41 |
| Масса установки, кг | 3000 |

**Техническая характеристика установки «Пуск»**

| | |
|---|---|
| Предельное давление, Па | $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ |
| Число изделий, одновременно обрабатываемых в одной камере (твердосплавные пластины или метчики М10) | 135 |
| Площадь поверхности, нагреваемой в одной камере, $м^2$ | 0,5 |
| Продолжительность цикла нанесения покрытия, мин | 20...30 |
| Скорость нанесения покрытия (на примере нитрида титана), мкм/мин | 0,8...1,0 |

Параметры процесса нанесения, в первую очередь температура конденсации и скорость нанесения, определяют свойства покрытий. Температуру конденсации, которая зависит в основном от свойств материала подложки (детали), поддерживают постоянной в течение всего процесса нанесения покрытия. Скорость конденсации покрытия определяется плотностью ионного тока и энергией конденсирующихся частиц; в стандартных технологических процессах она колеблется в пределах 5 .. 10 нм/с. Требуемый эффект очистки и температурный режим конденсации обеспечивают подбором параметров тлеющего разряда (род газа, ускоряющее напряжение на подложке, плотность ионного тока) и времени обработки.

Рассмотрим некоторые особенности процесса нанесения износостойких покрытий типа нитридов на установках «Булат». Нанесение покрытий на инструмент типа твердосплавных пластин (Т15К6, Т5К10 и др.) не требует строгого соблюдения температурного режима конденсации. В довольно широком интервале температур (623 ... 973 К) возможно получение качественных покрытий с хорошей адгезией к подложке. При этом механические

характеристики основы практически не меняются. При нанесении покрытий на изделия из некоторых инструментальных сталей необходимо учитывать температурные ограничения, связанные с возможными изменениями физико-механических свойств основы. Например, при нанесении покрытий на сталь Р6М5 температура подложки не должна превышать 723 К. Это определяет дополнительные требования к выбору параметров очистки перед нанесением покрытий.

Применение такой технологии нанесения покрытий не всегда эффективно для изделий с низкой температурой отпуска, а также при повышенных требованиях к состоянию поверхности изделия. Авторы рекомендуют следующий режим подготовки изделий перед осаждением покрытий из нитрида титана: обработка в тлеющем разряде в аргоне при давлении порядка 1 Па (длительность обработки определяют визуально и заканчивают с исчезновением микродуг на поверхности изделия); ионная очистка в аргоне при давлении 0,1 ... 0,2 Па; осаждение покрытий в азоте при давлении 0,1 ... 0,2 Па. Такая схема очистки и осаждения покрытий обеспечивает эффективную подготовку поверхности перед осаждением покрытия (увеличивается энергия ионов газа и уменьшается время очистки), стабилизацию режима горения электрической дуги при высоком давлении (уменьшается вероятность пробоя в процессе ионной очистки) и повышение качества покрытия благодаря уменьшению разности температурных коэффициентов линейного расширения материала основы и покрытия.

В табл. 4.1 приведены некоторые примеры практического использования пленок карбида титана. Покрытиями на основе карбидов повышают стойкость изделий из инструментальной стали, работоспособность режущего инструмента и др. Возможность регулирования цвета и высокая твердость покрытий позволяют использовать их как декоративные (табл. 4.2).

Методами активированного реактивного напыления и реактивного ионного осаждения можно получать износостойкие покрытия TiN, TiO, карбидов.

Инструмент или детали, подлежащие упрочнению методом КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой), располагают в вакуумной камере на

Таблица 4.1

**Примеры применения пленок карбида титана**

| Функциональное назначение покрытия | Изделие | Примеры освоенной продукции |
|---|---|---|
| Повышение износостойкости | Режущие инструменты | Резцы, пластинки резцов, сверла, метчики, концевые фрезы, червячные фрезы, пилы |
| | Детали механизмов | Валы, направляющие пальцы печатных машин, штампы, цилиндры, зубчатые передачи |
| | Детали машин текстильного производства | Веретена, направляющие |
| | Ножи | Ножи для резки стали, бумаги, разрезные ножи для ткани, дисковые ножи для древесины |
| Повышение стойкости к окислению | | Формовочные шпильки (литье под давлением) |
| Стабилизация функциональных параметров | Детали акустической аппаратуры | Резонансные пластины |

Таблица 4.2

**Условия получения и свойства покрытий нитрида титана (активированное реактивное напыление)**

| Температура подложки, К | Давление азота, Па | Толщина покрытия, мкм | Твердость ГПа (при нагрузке на индентор), 0,25 Н | Цвет покрытия | Покрытие |
|---|---|---|---|---|---|
| 773 | 7,8 | 12 | 19 | Белый | $Ti_2N$ |
| | 13,3 | 17 | 13 | Бледно-золотистый | $TiN+Ti_2N$ |
| | 7,8 | 12 | 17 | | $Ti_2N+Ti_3N$ |
| 523 | 20,0 | 13 | 19 | Золотистый | TiN |
| | 18,0 | 12 | 10 | | TiN |
| | 20,0 | 17 | 6 | Темно-золотистый | TiN |
| 423 | 7,8 | 17 | 15 | Золотистый | TiN |

Примечание. Покрытия получены с использованием энергии электронного луча мощностью 2 кВт.

поворотном столике таким образом, чтобы покрываемые поверхности были перпендикулярны направлению плазменного потока. Рабочие поверхности должны быть тщательно подготовлены механическим способом. Качество механической подготовки поверхности нерабочих поверхностей не имеет значения, однако грубые поверхностные загрязнения (окалина, ржавчина) не допускаются. Эти дефекты должны быть устранены при подготовке изделий перед металлизацией.

Износостойкость инструмента является сложной функцией параметров режима резания, характеристик применяемых СОЖ (смазочно-охлаждающие жидкости), свойств материала инструмента и обрабатываемого материала и др. Естественно, что для каждой конкретной операции нецелесообразна разработка индивидуального покрытия. Однако для ряда операций, близких по условиям металлообработки, или для операций, имеющих значительный удельный вес в программе выпуска данного предприятия, эффективны разработка специальных покрытий и определение соответствующих параметров режима резания.

Из методов нанесения износостойких покрытий наиболее перспективен метод КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой), обеспечивающий существенное повышение износостойкости инструмента и деталей. Однако в настоящее время промышленностью освоены и успешно применяются только покрытия из карбида и нитрида титана и в значительно меньшей степени — их модификации; покрытия других типов — в стадии лабораторных исследований.

Успешное решение задач по разработке испарительных устройств новых типов, конструированию внутрикамерных приспособлений, созданию новых установок для снижения температуры конденсации покрытий и расширению номенклатуры обрабатываемых изделий позволит существенно повысить эффективность метода ионного напыления.

## 4.2. Нанесение защитных покрытий методом термического напыления

Техника получения защитных покрытий этим методом достаточно проста, но имеет специфические особенности в отличие от техники получения износостойких покрытий. В зависимости от применяемого оборудования,

особенностей конструктивного решения внутрикамерных устройств, применяемого способа нагрева испаряемого материала (резистивный или электронно-лучевой) оператор должен выполнить ряд последовательных операций по подготовке установки к работе и установлению оптимального режима испарения и конденсации. Существуют общие требования, выполнение которых обеспечивает получение качественных защитных покрытий. К ним относятся: взаимное расположение испарителя и приемной поверхности (подложки), подготовка испаряемого материала и установление оптимального режима испарения, обеспечение требуемого температурного режима конденсации.

**Взаимное расположение испарителя и подложки.** Правильный выбор геометрии испарения (взаимного расположения испаряющей и приемной поверхностей с учетом размеров испарителя и подложки) обеспечивает получение покрытий с заданной равномерностью распределения толщины вдоль поверхности подложки. Обеспечение равнотолщинности защитных покрытий— одно из основных требований, предъявляемых к технике ведения процесса металлизации. Равномерность толщины покрытий определяется не только геометрией испарения, но и давлением остаточных газов в камере, особенно в интервале 0,13 ... 0,65 Па. Уменьшение давления до значения 0,065 Па и менее обеспечивает исключение влияния этого параметра на характер распределения испаренных атомов и молекул в пространстве над испарителем и на характер распределения толщины покрытия вдоль поверхности подложки.

Не рекомендуется располагать приемную поверхность близко к испарителю, поскольку при нагревании и плавлении материала в испарителе на поверхность подложки попадают капли расплавленного металла. Не оправдано и значительное удаление приемной поверхности от испарителя из-за резкого уменьшения коэффициента использования паров. Рекомендуемое в практике нанесения защитных покрытий расстояние между испарителем и подложкой — 0,05 ... 0,5 м.

**Подготовка испаряемого материала.** Для получения качественных защитных покрытий необходимо выполнить ряд последовательных операций по подготовке испаряемого материала, обеспечивающих возможность ведения процесса металлизации в оптимальном технологическом режиме. Характер испарения зависит от многих факторов, главные из которых — масса испаряемого вещества, размеры и форма частиц исходного материала, температура испарения, смачиваемость поверхности испарителя расплавленным материалом, чистота испаряемого материала.

После выбора оператором материала и конструкции испарителя для испарения конкретного материала (см. гл. 1) и подготовки внутрикамерных устройств (см. гл. 2) можно приступать непосредственно к ведению процесса нанесения покрытий. В испаритель (тигель) помещают испаряемый материал, камеру откачивают до давления порядка 0,013 Па и начинают процесс нагрева и расплавления материала в испарителе. Питание на испаритель подают постепенно для обеспечения обезгаживания поверхности испарителя. Эту операцию выполняют при температуре несколько ниже температуры плавления испаряемого вещества. Если испаряемое вещество имеет низкую температуру плавления и испарения (Pb, Zn, Cd, Sn, Bi и др.), обезгаживание испарителя необходимо проводить до его загрузки испаряемым веществом.

После обезгаживания испарителя (критерий оценки — стабилизация давления в вакуумной камере по показаниям вакуумметра) оператор проводит плавление вещества в испарителе и обезгаживание расплава. Эту операцию выполняют для удаления из расплава различных газовых включений.

Процессы обезгаживания поверхности испарителя, расплавленного вещества и его дистилляцию следует проводить при закрытой заслонке подложки для исключения загрязнения поверхности металлизируемой детали на этапе выполнения подготовительных операций.

**Обеспечение требуемого температурного режима конденсации.** Эта операция — наиболее важная во всей технологической схеме процесса нанесения защитных покрытий, поскольку обеспечивает формирование конденсата с требуемыми функциональными характеристиками, в частности защитными. Температурный режим конденсации определяет адгезию покрытий, структуру и пористость осажденных слоев, которые, в свою очередь, являются определяющими параметрами защитных вакуумных покрытий [13, 18].

Как правило, указанные параметры определяются спецификой формирования первоначально сконденсированных слоев; поэтому для формирования качественных защитных покрытий необходимо создать оптимальные условия формирования первичных слоев, которые во многом определят характер и закономерности роста всего покрытия. В подавляющем большинстве случаев эти условия обеспечивают предварительным нагревом металлизируемой поверхности до определенной температуры. Принципиально можно реализовать следующие варианты нагрева поверхности:

пропусканием тока через металлизируемое изделие (тонкие листы и полосы);

косвенным нагревом от вспомогательного нагревателя (любые поверхности);

индукционным способом (массивные изделия из металла с сильно развитой поверхностью или изделия сложной формы);

электронным лучом, сканирующим вдоль металлизируемой поверхности (лабораторные исследования; промышленные установки металлизации рулонных метериалов);

электронной или ионной бомбардировкой (практически все промышленные установки укомплектованы блоками ионной очистки и нагрева поверхности подложки).

После достижения требуемого температурного режима осаждения покрытия оператор устанавливает оптимальный технологический режим испарения, открывает заслонку и проводит процесс нанесения покрытия.

В ходе процесса оператор постоянно контролирует температурный режим конденсации. При этом необходимо учитывать следующее. Тепловые эффекты конденсации выражаются, прежде всего, в том, что в процессе нанесения покрытия происходит дополнительный разогрев поверхности металлизируемого изделия (подложки) вследствие выделения скрытой теплоты конденсации и излучения от испарителя [18]. Дополнительный разогрев может приводить к повышению температуры (на несколько сотен градусов), определяемому термодинамическими свойствами испаряемого материала, излучательными характеристиками испарителя и теплопроводностью подложки и подложкодержателя.

Оператору установки необходимо учитывать, что неизбежный нагрев поверхности конденсации является одним из наиболее существенных ограничений интенсификации процесса нанесения покрытий. Недопустимо увеличивать скорость конденсации, площадь поверхности испарения, температуры испарения и предварительного нагрева выше пределов, указанных в технологической карте металлизации конкретной продукции.

Следует отметить, что тепловые эффекты конденсации не всегда отрицательно влияют на характер формирования и защитные свойства покрытий.

Таблица 4.3

**Параметры нанесения, свойства и области применения защитных вакуумных покрытий**

| Материалы покрытия (подложки) | $T_к$, К | $v_к$, мкм/мин | Толщина покрытия, мкм | Рекомендуемые области применения защитных покрытий |
|---|---|---|---|---|
| Алюминий (сталь) | 473...723 | 0,2...6,0 | 2...5 | Сухая атмосфера |
| | | | Более 6 | Влажная атмосфера, атмосфера с примесью диоксида серы; тропический климат |
| | 413...733 | — | — | |
| | 393...733 | 0,2...6,0 | Более 20 | Высокая температура (973 К) |
| | 733...773 | — | Более 10 | |
| | 473...673 | 4...6 | 2,5...8,0 | Пищевые среды (консервная тара) |
| | | | 0,5...1,0 | То же (тара с лаковым покрытием) |
| | 413...733 | До 6 | 5...15 | Водные растворы в присутствии ионов хлора |
| Алюминий (магниевые сплавы) | 553...613 | | 50...80 | Атмосферная коррозия (длительное время); декоративные покрытия |
| | 573 | | Более 40 | Дехлорированные жидкие среды (дистиллированная вода) |
| | 553...613 | 1,0 | 30...80 | Среды, содержащие ионы хлора; с увеличением толщины от 40 до 80 мкм защитно-декоративные показатели улучшаются |
| Титан (сталь) | 633...1123 | 5—6 | 20...25 | Среды, содержащие ионы хлора (беспористые покрытия) |
| | 1323...1463 | | Более 12 | Хлорсодержащие среды |
| | Выше 873 | 2...6 | 30...40 | Пищевые среды |
| | | | До 15...20 | То же (тара с лаковым покрытием) |
| Цинк (сталь) | 373...393 (с предварительным прогревом стали) | 10...20 | 20...25 | Атмосферная коррозия |
| | | 10...15 | — | Хлорсодержащие среды |
| | | 10...15 | 20 | Атмосфера с примесью диоксида серы |
| Свинец (сталь) | 523...833 | 1...2 | 10...50 | Защита от коррозии при температуре окружающей среды до 313 К |
| Кадмий (сталь) | 343...373 | 8...10 | 20 | Атмосферная коррозия |
| | | 1,7...17,0 | | Среды хлорсодержащие с примесью диоксида серы |
| Медь (сталь) | 693...1000 | 2...10 | 5...50 | Влажная тропическая атмосфера |
| | | 4...6 | 20...30 | Морская атмосфера |
| | | 4...10 | 20...50 | Хлорсодержащие среды (беспористые покрытия) |

Продолжение табл. 4.3

| Материалы покрытия (подложки) | $T_к$, К | $v_к$, мкм/мин | Толщина покрытия, мкм | Рекомендуемые области применения защитных покрытий |
|---|---|---|---|---|
| Хром (сталь) | 773...823 | 1...2 | 15...18 | Морская атмосфера и атмосфера с примесью диоксида серы |
| | | | 5...25 | Влажная тропическая атмосфера без агрессивных составляющих |
| | | | 15...20 | Морская атмосфера приэкваториальной Атлантики |
| | | | 15 | Хлорсодержащие жидкие среды |
| | | | 15...20 | Атмосфера северных морей |
| Медь—цинк (сталь) | 523...573 | 2...6 | 5...50 | Влажная тропическая атмосфера агрессивных составляющих |
| | | | Более 20 | Морская тропическая атмосфера |
| Железо—хром (сталь)—вакуумные покрытия | 1073...1273 | 3...10 | Более 25...30 | Хлорсодержащие жидкие среды |
| | | | 20 и более | Атмосфера морская и промышленная, хлорсодержащие жидкие среды, модельные и натуральные пищевые среды |
| | | | 5...50 | Влажная тропическая атмосфера без агрессивных составляющих |
| Олово—свинец (сталь) | 383...403 | 5...20 | 10...20 | Влажная тропическая атмосфера без агрессивных составляющих |
| | | | 20...25 | Камера солевого тумана, морская тропическая атмосфера |
| | | | 15...20 | Жидкие хлорсодержащие среды, атмосфера с примесью диоксида серы |
| Железо—хром (сталь)—ионные покрытия | 603...733 | 5...20 | — | Промышленная влажная тропическая атмосфера жидкие хлорсодержащие среды |
| | | | Более 40 | Водные растворы солей неорганических кислот, имитирующих продукты деятельности организма человека |
| | | | Более 30 (беспористые) | Водные растворы серной, азотной и соляной кислот различной концентрации |

Продолжение табл. 4.3

| Материалы покрытия (подложки) | $T_к$, К | $v_к$, мкм/мин | Толщина покрытия, мкм | Рекомендуемые области применения защитных покрытий |
|---|---|---|---|---|
| Сплав Fe—Cr—Al—Y (жаростойкие сплавы) | — | — | 75...120 | Высокотемпературная коррозия |
| Олово—цинк и олово—кадмий (сталь) | 383...473 | — | 15...25 (с подслоем олова 1,0...1,5 мкм) | Морская субтропическая и тропическая атмосфера |
| | | | 15...25 | Камера солевого тумана и 3%-ный раствор NaCl |
| Железо—никель—хром (сплав на основе титана) | — | — | 5...20 | Жидкий кислород |

Примечание. $T_к$ и $v_к$ — температура и скорость конденсации покрытий.

Так, при нанесении покрытий из титана, меди, феррохрома, коррозионностойкой стали, хрома, никеля и других тугоплавких металлов и сплавов на сталь тепловые эффекты конденсации весьма незначительно влияют на свойства покрытий. Более строгий контроль необходим при нанесении на сталь алюминиевых покрытий [17], поскольку при возрастании температуры подложки свыше 733 К образуются соединения типа $Fe_2Al_5$, резко ухудшающие адгезию покрытий.

Еще более высокие требования к стабилизации температурного режима конденсации предъявляют при получении покрытий из свинца, цинка и кадмия на стали. Повышение температуры конденсации этих металлов приводит к изменению коэффициента конденсации, а при достижении некоторой температуры подложки — к прекращению конденсации.

Результаты исследований в области испарения и конденсации металлов в вакууме не позволяют конкретизировать рекомендации по оптимальным температурным режимам нанесения защитных покрытий. Имеющиеся в литературе сведения по режимам нанесения защитных покрытий систематизированы в табл. 4.3. Эти данные можно использовать для последующего уточнения и доработки применительно к решению конкретных задач по нанесению защитных вакуумных покрытий.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство, связанное с температурным режимом металлизации. Изменение температурного режима металлизации может влиять не только на свойства формируемого покрытия, но и на свойства металлизируемой продукции; как правило, это влияние отрицательно. Так, возможны изменение механических свойств (твердости, пластичности) материала основы металлических изделий, необратимые фазовые переходы и деструкция при металлизации полимерных материалов [18]. В этих случаях соблюдение температурного режима конденсации — обязательное условие процесса нанесения покрытий.

В табл. 4.3 систематизированы научные и производственные данные в области нанесения защитных вакуумных покрытий, полученные в лаборатории вакуумных покрытий ОТИПП им. М. В. Ломоносова (г. Одесса). При отработке технологических параметров процесса получения новых покрытий оператор установок может использовать приведенные рекомендации в качестве исходных для сокращения этапа поиска и выбора оптимальных параметров режимов нанесения покрытий с требуемыми свойствами.

## 4.3. Функциональные покрытия для изделий электронной техники

Технические приемы получения тонких пленок для нужд электронной техники имеют особенности, отличающие их от техники ведения процесса получения износостойких и защитных покрытий. Это обусловлено, прежде всего, назначением конденсированных систем, требованиями к толщине, структуре и свойствам пленок, а также конструктивными особенностями вакуумных установок, предназначенных для реализации соответствующих технологических процессов. Из-за отсутствия систематизированной информации о свойствах тонкопленочных систем данного назначения целесообразно рассмотреть как основные области применения конкретных пленок, так и некоторые функциональные характеристики наиболее широко используемых тонкопленочных элементов.

**Материалы для функциональных покрытий.** Методами тонкопленочной технологии создают различные функциональные элементы изделий электронной техники: резистивные слои и контактные элементы дискретных резисторов, контакты, соединения и пассивные элементы интегральных схем, электроды электровакуумных приборов. Особенности техники получения таких слоев обусловлены требованиями к изделиям в целом, а также выбором материалов для их изготовления. Например, резистивные слои должны иметь удельное электрическое сопротивление порядка 1 ... 20 мкОм·м, достаточно низкий температурный коэффициент сопротивления (менее $1 \cdot 10^{-4}$ 1/К), стабильные характеристики в течение всего срока эксплуатации в условиях работы прибора или устройства данного типа.

Резистивные слои изготовляют из чистых металлов (Ta, Ti, Hf, Mo, W, Re, Cr), а также из некоторых сплавов (нихром) и соединений типа нитридов, карбидов, силицидов и дисилицидов.

Выбор метода и режима нанесения пленок определяется термодинамическими свойствами и технологическими особенностями испарения и конденсации конкретных материалов. Так, танталовые пленки получают преимущественно катодным распылением. Удельное электрическое сопротивление пленок может меняться от 0,25 до 50 мкОм·м в зависимости от структуры. Низкоомные пленки имеют объемно центрированную α-структуру, а высокоомные — тетрагональную, причем плотность высокоомных пленок значительно меньше. Температурный коэффициент сопротивления $\alpha$ для низкоомных пленок на порядок выше, чем для высокоомных, и составляет $10^{-3}$ 1/К.

Пленки рения с поверхностным электрическим сопротивлением порядка $10^3$ Ом/мм$^2$ можно получать термовакуумным или электронно-лучевым испарением с конденсацией на подложках, нагретых до определенной температуры. Для стабилизации свойств пленки часто подвергают выравнивающему отжигу при температуре около 773 К. Поверхностное сопротивление пленок, осажденных при температуре порядка 723 К, $5 \cdot 10^3$ Ом/мм$^2$, $\alpha = -2 \cdot 10^{-4}$ 1/К. При снижении температуры конденсации пленки рения имеют отрицательные значения ТКС. Отжиг уменьшает электросопротивление пленок на 15 ... 20 %.

Особый интерес представляют пленки хрома, отличающиеся высокой адгезией к диэлектрическим подложкам, функциональной совместимостью с любыми электропроводными материалами, а также технологичностью получения.

Необходимость получения пленок с заданными эксплуатационными характеристиками обусловила переход от однокомпонентных систем к многокомпонентным — сплавам и соединениям. Для получения стабильных по

электрическим параметрам пленок с низким коэффициентом $\alpha$ рекомендуется использовать многокомпонентные металлические системы, содержащие по крайней мере один переходный металл (Cr, Ni, Ti и др.).

Рассмотрим практические примеры применения многокомпонентных систем в пленочных элементах электронной техники. Для получения резистивных слоев широко используют нихром. Нихромовые пленки, как правило, наносят методом термического испарения из резистивно нагреваемых испарителей с последующей конденсацией паров на подложки при температуре порядка 473 ... 573 К. Электрофизические свойства пленок можно регулировать, изменяя концентрацию хрома в исходной навеске. Так, при массовой доле хрома в исходной навеске 20 и 90 % поверхностное электросопротивление составляет соответственно 5 и $10^3$ Ом/мм$^2$. Изменением давления остаточных газов в камере и скорости напыления можно управлять процессом окисления пленок в ходе напыления, а следовательно, и электрофизическими свойствами пленок. По структуре нихромовые пленки представляют собой изолированные зерна никеля, расположенные внутри кристаллической решетки оксида хрома.

Другой наиболее типичный пример многокомпонентных систем, применяемых в тонкопленочной технологии, — керметы (смесь металла и оксида). Известны примеры промышленного использования высокоомных резисторов из таких композиций, как Cr — SiO, Si — $SiO_2$, Al — $Al_2O_3$, Au — $Ta_2O_5$, Au — $SiO_2$, NiCr — $SiO_2$ и др. Эти композиции в виде высокоомных резистивных слоев, имеющие, как правило, отрицательный коэффициент $\alpha$, наносят на подогретые (523 ...573 К) подложки. Для повышения стабильности керметных пленок рекомендуется длительный отжиг при температуре 673 ... 873 К, предпочтительно в защитной атмосфере (аргоне, гелии, криптоне). Свежеосажденные пленки аморфны; после термообработки в их структуре появляется кристаллическая фаза. В табл. 4.4 приведены данные по изменению электрических свойств пленок Cr — SiO различных составов после отжига при $T$ = 673 К в течение 1 ч в среде аргона.

Указанные композиции не отвечают в полной мере требованиям, предъявляемым к материалам тонкопленочных резистивных слоев: высокая стабильность в широком диапазоне рабочих температур при воздействии различных факторов (электродиффузия, химическое взаимодействие с агрессивными средами), контактное взаимодействие с различными элементами микросхем, включая подложку, и др. Наиболее устойчивы к воздействию этих факторов соединения с прочными связями, например, соединения металлов с кремнием — силициды и дисилициды, используемые для создания резистивных слоев. В табл. 4.5 приведены свойства некоторых дисилицидов переходных металлов.

Таблица 4.4

**Электрические свойства пленок Cr—SiO**

| Молярная доля SiO, % | $\rho_{эл}\cdot10^6$, Ом·м | | $\alpha\cdot10^4$, 1/К | | Молярная доля SiO, % | $\rho_{эл}\cdot10^6$, Ом·м | | $\alpha\cdot10^4$, 1/К | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | до отжига | после отжига | до отжига | после отжига | | до отжига | после отжига | до отжига | после отжига |
| 0 | 150 | 100 | — 80 | —120 | 30 | 1100 | 570 | —180 | 0 |
| 10 | 450 | 390 | —220 | —300 | 40 | 3500 | 1000 | —310 | +100 |
| 20 | 530 | 380 | —110 | — 70 | 50 | 8000 | 6000 | —750 | + 40 |

Таблица 45

**Электрофизические свойства пленок дисилицидов переходных металлов [6]**

| Дисилицид | Температура плавления, К | $\rho_{эл} \cdot 10^8$, Ом·м | $\alpha \cdot 10^4$, 1/К | Дисилицид | Температура плавления, К | $\rho_{эл} \cdot 10^8$, Ом·м | $\alpha \cdot 10^4$, 1/К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $TiSi_2$ | 1500 | 11,61 | 6,3 | $MnSi_2$ | 1175 | 1666 | — |
| $TaSi_2$ | 2200 | 42...52 | 1,0 | $ReSi_2$ | 1980 | $7 \cdot 10^3$ | — |
| $CrSi_2$ | 1460 | 914...1818 | 2,93 | $FeSi_2$ | 1243 | $10 \cdot 10^6$ | — |
| $MoSi_2$ | 2020 | 21,6 | 14,90 | $CoSi_2$ | 1326 | 18 | — |
| $WSi_2$ | 2160 | 16,7 | 15,90 | $NiSi_2$ | 972 | 35,8 | — |

Перспективный метод получения пленок силицидов и дисилицидов металлов — ионно-плазменное распыление мишеней (включая ВЧ-распыление и магнетронное напыление). Эти методы получения пленок обеспечивают наиболее равномерное распределение компонентов по толщине покрытия и вдоль поверхности подложки, а также исключают диффузионную миграцию атомов вдоль поверхности. Последнее обусловливает стабильность работы пленочного элемента.

Для изготовления пленочных резисторов наряду с нихромом и силицидами применяют нитриды переходных металлов. Эти материалы обладают высокой структурной и фазовой стабильностью, определяющей стабильность электрических свойств в широком интервале температур. Основное преимущество пленок нитридов переходных металлов — технологичность получения резистивных пленок с заданными свойствами. Меняя состав газов в напылительной камере, можно получать как низкоомные, так и высокоомные резистивные пленки (табл. 4.6). Термостойкость резистивных пленок характеризуется следующими показателями: изменение электросопротивления не превышает 3 ... 5 % при кратковременном (30 ... 200 мин) при $T = 873$ К и длительном (более 100 ч) отжиге в вакууме или в защитной атмосфере при $T = 673 \ldots 723$ К.

Пленки нитридов переходных металлов можно получать электронно-лучевым испарением и ионно-плазменным осаждением на подогреваемые и неподогреваемые подложки, обработанные в плазме тлеющего разряда.

Для создания функциональных покрытий высокой проводимости (контактные площадки, соединения интегральных схем, электроды электровакуумных приборов и др.) используют благородные металлы — серебро, золото, платину и их сплавы. Эти металлы наиболее полно удовлетворяют следующим требованиям: высокая электрическая проводимость, коррозионная стойкость, устойчивость к переносу электронов, контактному взаимодействию, многократному термоциклированию, удовлетворительная адгезия

Таблица 4.6

**Электрические свойства пленок нитридов некоторых переходных металлов**

| Нитрид | $\rho_{эл} \cdot 10^8$, Ом·м, для образца | | $\alpha \cdot 10^4$, 1/К для образца | | Нитрид | $\rho_{эл} \cdot 10^8$, Ом·м для образца | | $\alpha \cdot 10^4$, 1/К, для образца | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | массивного | пленочного | массивного | пленочного | | массивного | пленочного | массивного | пленочного |
| TiN | 27...$10^3$ | 180 | 2,48 | 1,30 | TaN | 128 | 213 | 0,10 | 0,15 |
| VN | 85 | 110 | 1,70 | 0,90 | CrN | 640 | $8,6 \cdot 10^7$ | — | 82 |
| NbN | 40...200 | 245 | 3,10 | 2,80 | NiN | 2,8...$10^3$ | 16...18 | — | — |

к различным подложкам. Кроме того, эти материалы технологичны с точки зрения напыления в вакууме различными методами, обеспечивают точность и воспроизводимость эксплуатационных параметров. К недостаткам благородных металлов следует отнести дефицитность и высокую стоимость, недостаточную адгезию к диэлектрическим подложкам. Для увеличения адгезии покрытий из благородных металлов к диэлектрикам используют подслой из легкоокисляющихся материалов (например, Mn, Cr). В тонкопленочных элементах изделий электронной техники благородные металлы полностью или частично заменяют такими материалами, как алюминий, никель, медь и их сплавы.

Алюминий — наиболее широко используемый материал для создания соединений интегральных схем. Он имеет хорошую адгезию к Si и $SiO_2$, легко обеспечивает внешние соединения, образует хорошие омические контакты с Si, работает при плотности электрического тока более $10^5$ А/см$^2$ при $T = 423$ К. Недостаток — склонность к атмосферной коррозии. Пленки из алюминия наносят термическим или электронно-лучевым испарением в вакууме с конденсацией на подогреваемые подложки. В настоящее время разработаны и рекомендованы для промышленного использования режимы предварительной подготовки поверхности подложек в тлеющем разряде (см. гл. 2), что позволяет существенно расширить класс материалов для использования в виде подложек и сократить технологический цикл получения тонкопленочных элементов.

Оптимальными качествами с точки зрения стоимости, технологичности и электрофизических характеристик обладает медь. Однако в технологии микросхем чистую медь практически не используют, так как она имеет низкую коррозионную стойкость и плохую адгезию к большей части подложек из диэлектрических материалов. Один из методов расширения возможностей применения медных пленочных элементов — адгезионное легирование. Для улучшения адгезии пленок меди к подложкам из стекла и ситалла чаще всего используют марганец. Пленки системы Cu — Mn наносят на подложки из неорганических диэлектриков, нагретые до температуры 573 ... 623 К со скоростью порядка 0,3 мкм/мин. Диапазон толщин пленок, используемых в качестве пленочных элементов 0,02...1,4 мкм. Благодаря эффекту фракционирования (см. гл. 6) при полном испарении конечных навесок сплавов электрофизические свойства пленок практически не завися от содержания Mn в исходной навеске (табл. 4.7).

Для повышения устойчивости пленок системы Cu — Mn к термическим воздействиям, а также к атмосферной коррозии вводят легирующие добавки Ni, Ti, Ge, Sn. Эти добавки благодаря низкой летучести испаряются в завершающей стадии испарения и формируются в наружных слоях конденсата. Пленки такого типа используют для изготовления низкоомных пленочных резисторов. Техника осаждения двухкомпонентных пленок системы Cu — Mn и трехкомпонентных сплавов (см. табл. 4.8) идентична.

Для изготовления тонкопленочных проводников и контактных площадок микросхем широко применяют медный сплав, содержащий Ni, Mn и Ti (массовые доли соответственно 5; 2 и 0,1 %). Его преимущества — технологичность напыления, низкая стоимость компонентов и недефицитность. Пленки этого сплава, наряду с высокой проводимостью, обладают хорошими адгезионными свойствами и удовлетворительными коррозионно-электрохимическими характеристиками. Марганец способствует повышению адгезии пленок к подложкам, никель — повышению допустимой температуры кратковременного нагрева на воздухе, титан — улучшению свариваемости пленок. Удельное сопротивление пленок этого сплава составляет (3,6 ...

Таблица 47

**Электрофизические свойства массивных и пленочных образцов сплавов Cu—Mn и их аналогов**

| Массовые доли легирующих добавок испаряемого сплава, % | $\rho_{эл} \cdot 10^8$ Ом·м | | $\alpha \cdot 10^3$, 1/К, в интервале температур, К | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 298...373 | 77...298 | 298...398 |
| | Массивный образец | Пленочный образец | Массивный образец | Пленочный образец | |
| Медь М1 | 1,707 | 1,8 | 3,95 | 3,0 | 3,8 |
| 1,0Mn | 4,992 | 2,5 | 1,16 | 2,0 | 1,5 |
| 10,0Mn | 32,57 | 3,0 | —0,01 | — | — |
| 15,0Mn | 51,06 | 3,2 | —0,05 | 0,5 | 3,5 |
| 20,0Mn | 68,74 | 4,3 | —0,01 | 0,8 | 3,0 |
| 25,0Mn | 86,92 | 4,5 | 0 | 0,6 | 2,8 |
| 30,0Mn | 92,34 | 4,6 | 0 | 0,5 | 3,2 |
| 22,5Mn; 0,16 Ti | 66,31 | 21,0 | —0,13 | 0,65...1,0 | 0,2 |
| 22,5Mn; 0,40Ti | 64,61 | 22,1 | —0,47 | 0,85 | 0,21 |
| 22,0Mn; 0,83Ti | 62,07 | 22,2 | —0,63 | 0,80 | 0,22 |
| 23,0Mn; 1,18Ti | 59,50 | 25,3 | —0,41 | 0,40 | 0,22 |
| 21,5Mn; 1,70Ti | 56,00 | 26,2 | 0,89 | 0,60 | 0,20 |
| 34,8Mn; 0,10Ti | 99,73 | 25,2 | —0,08 | 0,85 | 0,21 |
| 31,7Mn; 0,30Ti | 99,33 | 25,2 | 0,30 | 0,75 | 0,22 |
| 30,6Mn; 1,00Ti | 95,48 | 28,3 | —4,74 | 0,66 | 0,32 |
| 29,1Mn; 1,50Ti | 92,43 | 28,5 | —1,15 | 0,73 | 0,27 |
| 34,7Mn; 1,80Ti | 80,75 | 30,3 | —0,89 | 0,30 | 0,21 |
| 0,5Mn; 0,5Ni | 4,10 | 2,8 | 1,55 | 7,5 | 2,0 |
| 0,5Mn; 1,8Ni | 5,80 | 3,2 | 1,11 | 5,5 | 1,5 |
| 0,6Mn; 5,0Ni | 9,46 | 4,2 | — | 3,0 | 0,9 |
| 0,5Mn; 19,5Ni | 27,66 | 7,2 | —0,29 | 4,0 | 0,3 |
| 0,5Mn; 30,0Ni | 36,16 | 7,5 | —0,11 | 4,5 | 0,3 |
| 0,5Mn; 48,0Ni | 51,00 | 11,0 | —0,25 | 4,5 | 0,25 |
| 0,5 Mn; 70,0Ni | 39,50 | 11,2 | 1,78 | 8,0 | 2,0 |
| 0,98Mn; 0,98Ni | 6,12 | 3,4 | 0,98 | 6,5 | 1,5 |
| 1,06Mn; 1,74Ni | 7,47 | 3,5 | 0,86 | 3,0 | 1,2 |
| 1,04Mn; 4,17Ni | 11,34 | 4,4 | 0,064 | 1,0 | 0,5 |
| 1,06Mn; 19,40Ni | 27,54 | 10,0 | 0,20 | 3,5 | 0,3 |
| 1,00Mn; 30,00Ni | 35,80 | 10,1 | — | 2,5 | 0,1 |
| 1,08Mn; 47,8Ni | 50,9 | 12,3 | —0,42 | 3,0 | 0,3 |
| 1,0Mn; 70,0Ni | 40,5 | 12,5 | 2,33 | 13,0 | 2,5 |
| 2,0Mn; 2,0Sn | 12,0 | 6,6 | 1,5 | — | 0,6 |
| 2,0Mn; 5,0Sn | 15,0 | 8,2 | 0,8 | — | 0,6 |
| 2,0Mn; 10,0Sn | 16,3 | 10,1 | 0,7 | — | 0,4 |
| 2,0Mn; 1,6Ge | 19,2 | 7,3 | 1,4 | — | 0,3 |
| 2,0Mn; 3,0Ge | 22,0 | 10,5 | 1,2 | — | 0,3 |
| 2,0Mn; 5,0Ge | 24,3 | 10,3 | 1,1 | — | 0,3 |

4,0)$10^{-8}$Ом·м; изменение сопротивления при выдержке в течение 500 ч при температуре 398 К не превышает 1 %. Прочность сцепления пленок, МПа: с ситаллом 6, поликором 5, танталом 12, $Ta_2O_5$ — 12, $SiO_2$ — 7. Для улучшения термостабильности пленочных контактов при сохранении удовлетворительных свариваемости и адгезии к подложке дополнительно легируют данный сплав палладием (до 5 %) — табл. 4.8.

Указанные в табл. 4.8 сплавы характеризуются резким различием термодинамических свойств компонентов. Это позволяет обеспечить требуемые эксплуатационные параметры слоев — адгезию введением хрома и марганца, испаряющихся на начальных стадиях; коррозионную стойкость, паяемость и другие поверхностные свойства введением труднолетучих ком-

Таблица 4.8

**Сравнительные характеристики конденсированных пленок (толщиной 1,5 мкм), полученных из нелегированного и легированного палладием сплава Cu—Ni—Mn—Ti**

| Характеристика | Значение характеристики для пленки сплава | | Характеристика | Значение характеристики для пленки сплава | |
|---|---|---|---|---|---|
| | нелегированного | легированного | | нелегированного | легированного |
| Поверхностное сопротивление, Ом/мм² | 0,03 | 0,05 | при $T=573$ К в течение 3 ч | 15,0 | 3,0 |
| Термостабильность, %: при $T=473$ К в течение 100 ч | 5,0 | 1,5 | Усилие отрыва[1], кН: до отжига | 1,1...2,2 | 1,1...1,3 |
| | | | после отжига (3 ч при $T=573...623$ К) | 0,5...0,6 | 1,000—1100 |

[1] Характеризует свариваемость.

понентов (никеля, титана и др.). Промежуточный слой, состоящий в основном из меди, определяет низкое удельное сопротивление пленки в целом. Сильно фракционирующие сплавы можно наносить только на неподвижные подложки, что является определенным ограничением их практического использования.

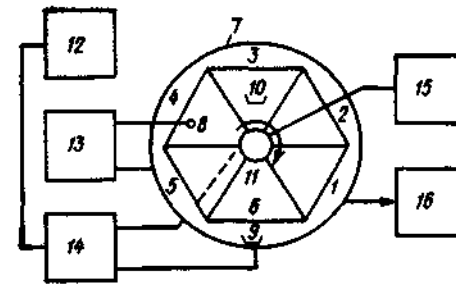
Для увеличения производительности промышленных установок используют внутрикамерные устройства и приспособления, позволяющие металлизировать одновременно большое число образцов — так называемые устройства барабанного или карусельного типов. Применение однокомпонентных систем в этих случаях не вызывает технологических трудностей. При переходе на многокомпонентные системы следует учитывать эффект фракционирования, т. е. различие составов паровой фазы, и соответственно конденсата, на различных стадиях испарения конечной навески. В этих случаях следует использовать слабо фракционирующие сплавы. К таким системам относятся бинарные сплавы, для компонентов которых справедливо соотношение $f_1 p_1^0 M_1^{-0,5} = f_2 p_2^0 M_2^{-0,5}$, где $f_1$ и $f_2$ — коэффициенты активности компонентов; $p_1^0$ и $p_2^0$ — давления паров чистых компонентов; $M_1$ и $M_2$ — молекулярные массы компонентов. Примерами сплавов со слабо выраженным фракционированием являются системы Ag — Cu, Cu — Sn, Au — Ni и др.

С точки зрения требований, предъявляемых к материалам для получения функциональных покрытий высокой проводимости в промышленных установках барабанного или карусельного типов, особый интерес представляет сплав Cu—Sn. Тонкие (до 1 мкм) пленки этого сплава можно получать термическим испарением с последующей конденсацией на подложки из гетинакса и стеклотекстолита, предварительно обработанные в тлеющем разряде. Температура подложек в процессе напыления 323 ...343 К.

При металлизации изделий в установках барабанного типа (рис. 4.3) подложки неоднократно входят в зону напыления в течение полного цикла испарения конечной навески. При напылении многокомпонентных материалов следует учитывать распределение состава по толщине многослойной композиции. Сплав с массовой долей Sn до 60% обеспечивает получение идентичных по составу слоев; однородность состава слоя в пределах 2...5%. Слои однородны по фазовому составу и включают η-фазу $Cu_6Sn_5$.

Рис. 4.3. Схема промышленной вакуумной установки барабанного типа с внутрикамерным устройством:

*1—6* — кассеты для крепления образцов; *7* — камера; *8* — электрод тлеющего разряда; *9, 10* — испарители; *11* — ввод вращения кассет; *12* — блок управления; *13* — блок тлеющего разряда; *14* — блок питания испарителей; *15* — блок управления барабаном; *16* — система откачки камеры




Сплавы системы Cu — Sn позволяют получать на неподогреваемых подложках пленки с удельным сопротивлением (2 ... 4) $10^{-8}$ Ом·м в зависимости от состава исходной навески. Зависимость $\rho_{эл} = f(c_{Sn})$ (где $c_{Sn}$ — массовая доля олова) немонотонная; максимум $\rho_{эл}$ соответствует 38 ... 42 % Sn. Пленки медно-оловянных сплавов устойчивы к воздействию коррозионно-активных сред, в частности к агрессивным газовым средам, а также к истиранию. Эти пленки рекомендуют для изготовления контактных площадок переменных непроволочных композиционных резисторов, эксплуатируемых без дополнительной защиты от воздействия окружающей среды [13].

Для изготовления контактных площадок керметных резисторов, токопроводящие элементы которых выполнены из термостойкой керамики, следует использовать слаболегированные сплавы системы Cu — Sn с добавками Ni, Cr, Ti, Co и Al, а также сплавы системы Cu—Cr, легированные Ni, Ti и Al. Электрофизические характеристики пленок этих сплавов, полученных на диэлектрических подложках при температуре конденсации 573 К, приведены в табл. 4.9.

Сплавы Cu — Cr — Ni и Cu — Cr — Ti рекомендуют для создания пленочных электродов электровакуумных приборов. Наряду с высокой проводимостью и стабильностью при воздействии высоких температур и коррозионных сред пленки этих сплавов характеризуются низким стабильным

Таблица 4.9

**Электрофизические свойства пленок для контактных площадок керметных резисторов**

| Массовые доли легирующих компонентов, % | $\rho_{эл} \cdot 10^8$, Ом·м | $\alpha \cdot 10^5$, 1/К | | $R_s^*$, Ом/мм² |
|---|---|---|---|---|
| | | 293...373 | 293...473 | |
| 12,0Sn; 4,1Cr | 23,05 | 0,40 | 0,55 | 0,126 |
| 7,2Sn; 1,25Cr | 12,05 | 0,58 | 0,71 | 0,086 |
| 12,5Sn; 7,5Cr; 2,8Ti | 22,10 | 0,37 | 0,88 | 0,117 |
| 10,8Sn; 2,4Cr; 7,45Ti | 17,33 | 0,36 | 0,68 | 0,104 |
| 9,7Sn; 2,4Cr; 4,0Ni | 17,36 | 0,40 | 0,53 | 0,124 |
| 11,6Sn; 6,3Cr; 3,8Ni | 16,80 | —0,02 | 0,28 | 0,119 |
| 8,0Sn; 3,6Al | 18,85 | 0,54 | 0,65 | 0,109 |
| 12,5Sn; 3,0Al; 6,2Ni | 21,75 | 0,37 | 0,88 | 0,142 |
| 8,8Sn; 1,9Al; 1,9Ni | 20,00 | 0,21 | 0,54 | 0,122 |
| 10,6Sn; 2,7Al; 3,8Ti | 18,15 | —0,05 | 0,43 | 0,111 |
| 11,5Sn; 3,4Al; 6,5Ti | 22,00 | 0,49 | 0,70 | 0,143 |
| 4,65Cr; 6,0Ni | 6,07 | 1,30 | 1,39 | 0,040 |
| 2,7Cr; 4,5Al | 3,05 | 1,45 | 1,42 | 0,016 |
| 4,3Cr; 0,6Ti | 7,34 | 0,64 | 0,56 | 0,012 |
| 3,1Cr; 5,0Ti | 7,35 | 0,80 | 0,58 | 0,014 |

* Поверхностное электрическое сопротивление.

коэффициентом вторичной электронной эмиссии. Для изготовления электродов с пониженным коэффициентом вторичной электронной эмиссии следует использовать сплав на основе меди, включающий дополнительно хром и титан в определенном соотношении. Электрические и эмиссионные характеристики пленок сплавов этой системы приведены в табл. 4.10—4.12.

Значение коэффициента вторичной электронной эмиссии отожженных пленок имеет весьма существенное значение, поскольку его увеличение приводит к резкому ухудшению параметров приборов. Применение пленочных электродов систем, указанных в табл. 4.10, обеспечивает низкие стабильные значения коэффициента вторичной электронной эмиссии в иссле-

Таблица 4.10

**Электрические характеристики антидинатронных покрытий для электродов электровакуумных приборов**

| Массовые доли легирующих компонентов, % | $\rho_{эл} \cdot 10^8$, Ом·м | | $R_s$, Ом/мм² | | Массовые доли легирующих компонентов, % | $\rho_{эл} \cdot 10^8$, Ом·м | | $R_s$, Ом/мм² | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | до отжига | после отжига | до отжига | после отжига | | до отжига | после отжига | до отжига | после отжига |
| 3,9Cr; 0,5Ti | 6,85 | 3,50 | 0,010 | 0,200 | 6,2Cr; 1,0Ti | 6,90 | 5,00 | 0,008 | 0,008 |
| 4,0Cr; 0,6Ti | 7,30 | 3,54 | 0,010 | 0,010 | 7,0Cr; 1,0Ti | 7,15 | 4,85 | 0,007 | 0,010 |
| 4,3Cr; 0,6Ti | 7,34 | 3,69 | 0,012 | 0,008 | 7,1Cr; 1,1Ti | 6,93 | 4,97 | 0,009 | 0,010 |

Таблица 4.11

**Эмиссионные характеристики антидинатронных покрытий для электродов до отжига**

| Массовые доли легирующих компонентов, % | Среднее значение коэффициента вторичной электронной эмиссии при энергии первичных электронов $E \cdot 10^{17}$, Дж | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3,2 | 4,8 | 6,4 | 8,0 | 9,6 | 11,2 | 32 |
| 3,9Cr; 0,5Ti | 2,94 | 3,30 | 3,17 | 2,88 | 2,72 | 2,56 | 2,40 |
| 4,0Cr; 0,6Ti | 2,90 | 3,20 | 3,31 | 3,20 | 2,98 | 2,70 | 2,35 |
| 4,3Cr; 0,6Ti | 2,88 | 3,25 | 3,43 | 3,13 | 3,17 | 2,71 | 2,30 |
| 6,2Cr; 1,0Ti | 1,66 | 2,31 | 2,74 | 2,62 | 3,08 | 2,98 | 2,60 |
| 7,0Cr; 1,0Ti | 1,70 | 2,30 | 2,71 | 2,60 | 3,00 | 2,92 | 2,60 |
| 7,1Cr; 1,1Ti | 2,88 | 3,50 | 2,75 | 2,85 | 2,83 | 2,84 | 2,60 |

Таблица 4.12

**Эмиссионные характеристики антидинатронных покрытий для электродов после отжига**

| Массовые доли легирующих компонентов, % | Среднее значение коэффициента вторичной электронной эмиссии при энергии первичных электронов $E \cdot 10^{17}$, Дж | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3,2 | 4,8 | 6,4 | 8,0 | 9,6 | 11,2 | 32 |
| 3,9Cr; 0,5Ti | 2,97 | 3,25 | 3,31 | 3,31 | 3,08 | 3,08 | 3,00 |
| 4,0Cr; 0,6Ti | 2,25 | 2,25 | 2,40 | 2,50 | 2,56 | 2,38 | 2,07 |
| 4,3Cr; 0,6Ti | 2,25 | 2,25 | 2,45 | 2,57 | 2,54 | 2,36 | 2,00 |
| 6,2Cr; 1,0Ti | 2,25 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,00 | 2,14 | 2,00 |
| 7,0Cr; 1,0Ti | 2,25 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,10 | 2,00 |
| 7,1Cr; 1,1Ti | 2,88 | 2,95 | 2,75 | 2,85 | 2,83 | 2,38 | 2,40 |

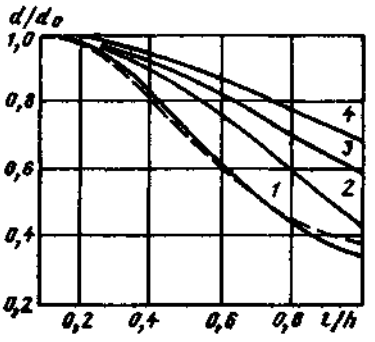



Рис. 4.4. Кривые распределения толщины пленки для испарителя малой площади при разных отношениях радиуса $r$ испарителя и расстояния $h$ между испарителем и подложкой (штриховая линия соответствует точечному испарителю):

1 — при $r/h=0,5$; 2 — при $r/h=0,8$; 3 — при $r/h=1,0$; 4 — при $r/h=1,2$

дованном интервале энергии первичных электронов при сохранении электрической проводимости после термообработки в реакционноспособных средах.

Управляющие электроды для дисплеев рекомендуется изготовлять из сплавов той же системы (Cu — Cr — Ti), но с меньшей долей легирующих компонентов. Для повышения устойчивости пленок к воздействию термических нагрузок применяют стабилизирующий отжиг свеженапыленных пленок при температуре порядка 634 ... 673 К. Изменение электрического сопротивления стабилизированных пленок при технологическом отжиге при той же температуре в течение 3 ... 5 ч не превышает 2 %.

**Равномерность толщины напыленных пленок.** Этот параметр играет важную роль при создании различных функциональных элементов методами тонкопленочной технологии. Так, управляющие электроды наносят на плоскость больших размеров, в связи с чем особенно актуально обеспечение равномерности толщины на всей поверхности для качества работы прибора в целом. Обычно допустимая неравномерность пленок по толщине для управляющих электродов не должна превышать 3 ... 5 %. Для достижения требуемого распределения покрытия по толщине оператор должен знать основные принципы обеспечения данного технологического параметра металлизации, основные закономерности формирования покрытия на неподвижных и движущихся подложках при использовании испарительных систем различных конструкций.

Толщина пленки в произвольной точке на поверхности неподвижной подложки, удаленной от точечного испарителя на расстояние $h$, определяется выражением

$$d = m_e \{4\pi\rho h^2 [1 + l/h]^{1,5}\}^{-1}, \qquad (4.1)$$

где $m_e$ — масса испаренного вещества; $\rho$ — плотность вещества; $l$ — расстояние от центра подложки до исследуемой точки.

Здесь и в последующих рассуждениях приняты следующие допущения: давление в вакуумной камере в процессе напыления невелико, что исключает рассеяние частиц испаренного вещества вследствие соударений с молекулами остаточной атмосферы; возможные столкновения испаренных частиц между собой в пространстве между испарителем и подложкой не влияют на характер распределения потока паров; испарение происходит с зеркала расплава (т. е. не учтены реальная форма испарителя, а также явление смачивания поверхности испарителя расплавом, искажающее форму поверхности испарения).

Если толщину пленки, формирующейся в центре подложки, обозначить $d_0$, то отношение $d/d_0$ определяет относительную толщину пленки в произвольной точке на поверхности подложки. На рис. 4.4 показано типичное распределение толщины пленки при различных соотношениях радиуса $r$ испарителя и расстояния $h$ между испарителем и подложкой. Легко видеть,

что на расстоянии $l$ от центра подложки, составляющем 10 % расстояния $h$, толщина пленки уменьшается на 2 %.

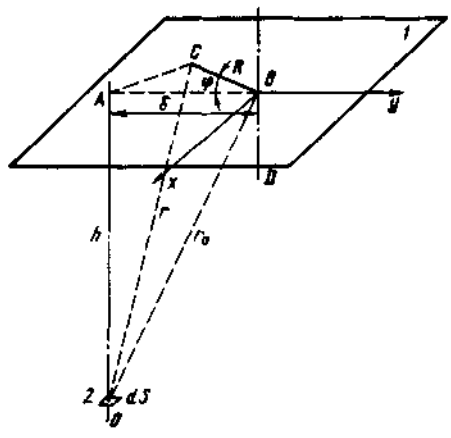
Наиболее простой способ увеличения равномерности толщины вакуумных покрытий — подбор геометрии испарения (взаимного расположения испарителя и подложки, размеров и формы испарителя).

Рассмотрим наиболее характерный вариант получения функциональных покрытий на подложках, вращающихся относительно вертикальной оси. Линейные размеры испарителя значительно меньше размеров подложки. Обозначим: $h$ — расстояние между испарителем и подложкой; $\delta$ — расстояние между осью вращения подложки и осью испарителя; $\mathbf{R}$ и $\varphi$ — радиус-вектор и угловая координата произвольной точки на поверхности подложки; $r_0$ и $r$ — расстояние от испарителя 2 до точек соответственно $B$ и $C$. Введя безразмерные параметры геометрии испарения (рис. 4.5)

$$H = h/\delta \quad \text{и} \quad X = \mathbf{R}/\delta, \tag{4.2}$$

можно получить группу кривых, описывающих распределение толщины покрытия в точках с различными координатами $X$ при фиксированных значениях $H$ (рис. 4.6). При многократном прохождении подложки над поверхностью испарителя характер распределения толщины пленки вдоль поверхности подложки аналогичен получаемому за один оборот подложки.

На практике, задаваясь допустимой неравномерностью толщины покрытия $Y = (d - d_B)/d_B = \Delta d/d_B$, можно скорректировать геометрию испарения. Например, задано $Y \leqslant 5\%$. Точка $B$ (см. рис. 4.5) является базовой, толщина $d_B$ в точке $B$ не зависит от параметров вращения, в частности от угловой скорости. Тогда точки пересечения кривых распределения по-



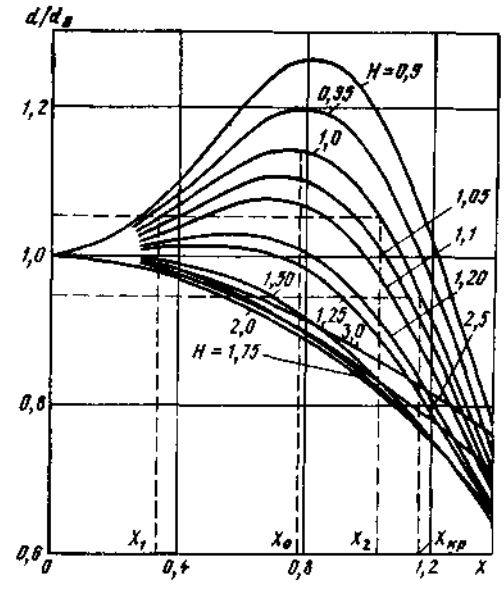




Рис. 4.5. Схема к расчету распределения толщины покрытия вдоль поверхности плоской вращающейся подложки, параллельной плоскому элементарному испарителю: 1 — подложка; 2 — испаритель

Рис. 4.6. Кривые распределения толщины покрытия вдоль поверхности плоской подложки при различных значениях параметра H (штриховые линии определяют допустимое отклонение по толщине при $H = 1{,}0$)

крытия по толщине и горизонтальных и штриховых линий соответствуют значениям $X$, определяющим область допустимой неравномерности толщины. Анализ рис. 4.6 позволяет сделать следующий вывод: при малых значениях $H$ (до 1,3) кривые $Y = f(X)$ немонотонные; максимум соответствует $X = 0{,}5 \ldots 0{,}9$. Максимум $Y$ сдвигается в область меньших значений $X$ по мере возрастания параметра $H$; одновременно уменьшаются пиковые значения $Y$. При $H = 1{,}3$ и более кривые $Y = f(X)$ становятся пологими.

Точки пересечения кривых распределения $Y = f(X)$ с линиями $Y = 0{,}95$ определяют предельные размеры подложки, на поверхности которой еще можно обеспечить заданное отрицательное отклонение толщины в сторону ее уменьшения. Эти предельные размеры также зависят от параметра $H$. Очевидно, что при размерах подложки меньше $X_{кр}$ на поверхности формируется покрытие, разброс толщины которого меньше допустимого.

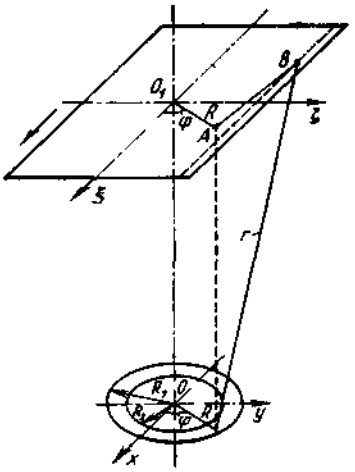



Рис. 4.7. Схема расположения кольцевого испарителя и прямоугольной подложки

Сложнее получить покрытие с заданной неравномерностью толщины при малых значениях $H$. На практике этот вариант напыления реализуют в вакуумных установках с ограниченным объемом камеры при металлизации больших поверхностей. При этом две точки пересечения ограничительной линии (например, $Y = 1{,}05$ — см. рис. 4.6) с кривой распределения определяют область на поверхности подложки (разность абсцисс $X_2 - X_1$), в которой положительное отклонение толщины больше допустимого. Для увеличения равномерности толщины покрытия в данном случае можно использовать пассивные экраны.

Для кольцевого испарителя мгновенное значение толщины покрытия, формирующегося за промежуток времени $\partial\tau$ в точке $B$ с координатами $\xi$, $\eta$ от элемента испарителя площадью $dS$ на поверхности подложки, определяется выражением

$$\partial d(\tau)/\partial\tau = V_и h^2\, dS/(\pi\rho r^4), \tag{4.3}$$

где $V_и$ — скорость испарения материала; $r$ — расстояние от элемента испарителя до точки $B$.

Если представить кольцевой испаритель как совокупность точечных испарителей, то суммарную толщину покрытия в точке $B$ (рис. 4.7) подложки можно определить интегрированием по всей поверхности кольцевого испарителя:

$$\frac{\partial d(\tau)}{\partial\tau} = \frac{V_и}{\pi\rho} \int_{R_2}^{R_1} R dR \int_0^{2\pi} \frac{h^2\, d\varphi}{[h^2 + (\xi + R\cos\varphi)^2 + (\eta - R\sin\varphi)^2]^2}. \tag{4.4}$$

Распределение толщины покрытия, получаемого от кольцевого испарителя шириной $t = R_1 - R_2$, показано на рис. 4.8.

По формуле (4.4) выполнена оценка однородности распределения покрытия по толщине вдоль поверхности подложки с размерами рабочего поля $0{,}12 \times 0{,}09$ м, расположенной на расстоянии 0,15 м от кольцевого испарителя с внутренним и наружным радиусами соответственно $R_2 = 0{,}015$ м и $R_1 = 0{,}07$ м. Установлено, что в предположении выполнения закона Ламберта—

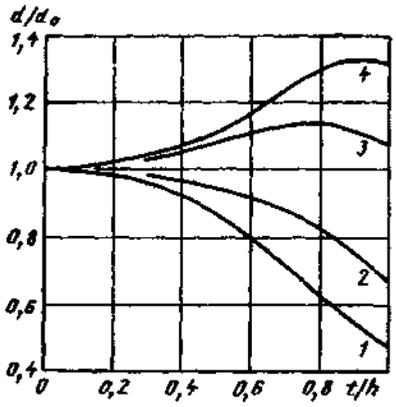



Рис. 4.8. Кривые распределения толщины покрытия вдоль поверхности плоской подложки при различных соотношениях $t/h$ для кольцевого испарителя:

1 — при $t/h=0,5$; 2 — при $t/h=0,7$; 3 — при $t/h=1,0$; 4 — при $t/h=1,2$

Кнудсена для распределения потока испаренных частиц при сравнительно малой скорости испарения однородность распределения толщины вдоль поверхности подложки достигает 85 ... 88%. При высокой скорости испарения выявлено отклонение от основных законов испарения из-за столкновения молекул одна с другой. Распределение плотности потока испаряющихся частиц подчиняется закону косинуса высших порядков ($\cos^n \varphi$); показатель степени $n$ увеличивается с ростом скорости испарения. Относительное изменение толщины покрытия на плоской подложке

$$\Delta d/d_0 = (n+3)\,\mathrm{tg}\,\theta\,\Delta\theta, \qquad (4.5)$$

где $\theta$ — угол падения испаряющейся частицы на подложку.

С ростом $n$ резко уменьшается равномерность распределения толщины покрытия от точечного и кольцевого испарителя. Равномерность распределения покрытия по толщине можно увеличить: распределением зон интенсивного испарения на большой площади; размещением подложек по поверхности с одинаковой плотностью потока пара; согласованием времени пребывания подложки в потоке пара с распределением плотности путем подбора геометрии испарения; коррекцией распределения толщины слоя увеличением давления газа; коррекцией распределения плотности потока пара установкой диафрагм. Рассмотрим каждый из этих способов.

Один из методов повышения равномерности толщины покрытия большой площади — применение нескольких источников с малой поверхностью испарения. Оптимизируя их число и взаимное расположение, а также скорость испарения с учетом эмиссионных характеристик отдельных испарителей, можно добиться требуемого распределения плотности общего потока паров. Результирующее распределение толщины слоя можно рассчитать, суммируя вклады отдельных испарителей.

При нанесении покрытий на подложки большой площади испарители располагают по прямой или по окружности. На рис. 4.9 приведена схема устройства, обеспечивающего нанесение тонкого равномерного покрытия из одного или нескольких компонентов. Основа *1* закреплена на опоре *2*, снабженной приспособлением для нагрева или охлаждения; опора колеблется вокруг осевой точки *A* в центре. Источники испарения *3* фиксируются на опоре, ось каждого потока ориентирована на точку *A*. Время фиксации основы на данном источнике зависит от состава покрытия.

Равномерность толщины можно повысить подбором взаимного расположения испарителя и подложки.

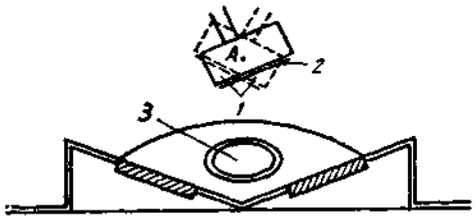



Рис. 4.9. Схема устройства для нанесения тонкого равномерного покрытия из нескольких источников:

*1* — основа; *2* — опора; *3* — источники испарения; *A* — осевая точка

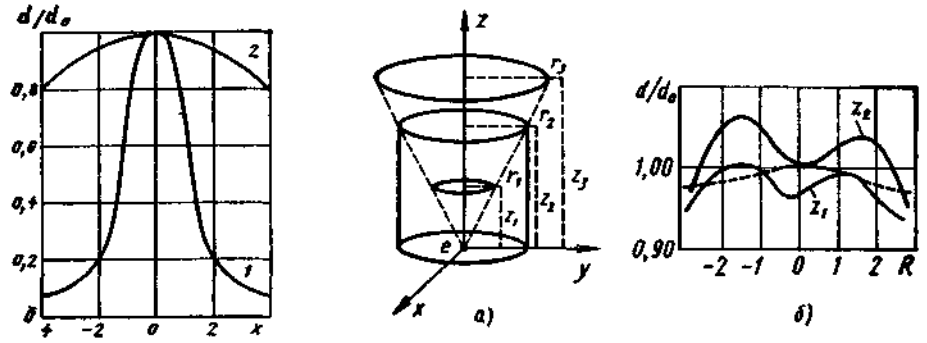



**Рис. 4.10. Кривые распределения толщины покрытия вдоль поверхности подложки:**
*1* — при отсутствии столкновений испаренных частиц между собой; *2* — при диффузии испаренного металла через аргон ($P_{Ar}$ = 1,33 Па)

**Рис. 4.11. Схема внутрикамерного устройства для получения однородных по толщине пленок (*а*) (*r*, *z* — радиус и координата дисковой заслонки) и кривые распределения толщины пленки вдоль поверхности плоской подложки радиуса *R* (*б*)**

При металлизации большого числа подложек их располагают в верхней части куполообразной установки. При этом куполообразная часть вращается, перемещаясь по кольцевым направляющим, расположенным внутри установки. Получение равномерного покрытия обеспечивают соответственно рассчитанные кольцевые диафрагмы, расположенные в непосредственной близости от покрываемых подложек. При этом источник напыления находится внизу вблизи центра кривизны куполообразной оболочки.

При оптимальной геометрии испарения равномерность распределения покрытия по толщине можно незначительно откорректировать, повысив давление инертного газа в камере, что приводит к рассеянию испаренных частиц на молекулах инертного газа (рис. 4.10).

Наиболее эффективный способ повышения равномерности распределения толщины покрытия — использование различных экранирующих устройств, а также диафрагм и заслонок в сочетании с вращением подложек и подбор оптимальной геометрии испарения.

На рис. 4.11 приведена схема внутрикамерного устройства в виде трубы, в которой расположен диск, преграждающий поток испаряющегося вещества на подложку, и показано распределение покрытия по толщине при различных положениях диска. При такой конструкции экранирующего устройства на подложку попадают частицы, отраженные от стенок трубы; для этих частиц выполняется закон Ламберта — Кнудсена (штриховая линия соответствует оптимальному взаимному расположению внутрикамерных устройств).

Можно использовать диафрагмы различной формы с секторным вырезом (рис. 4.12, [6]), лепестковые экраны, смонтированные кольцеобразно на валиках и расположенные под углом один к другому. Используют также сложные конструкции испарителей из трех пластин: нижняя в виде лодочки содержит испаряемое вещество, а две другие служат экранами, в которых имеются отверстия прямоугольной формы, смещенные одно относительно другого. Конструкция заслонки определяется распределением потока паров от испарителя и площадью поверхности, которая должна быть покрыта пленкой. Для исключения уменьшения скорости испарения поток испаряемого вещества в наиболее удаленных от испарителя точках подложки не должен

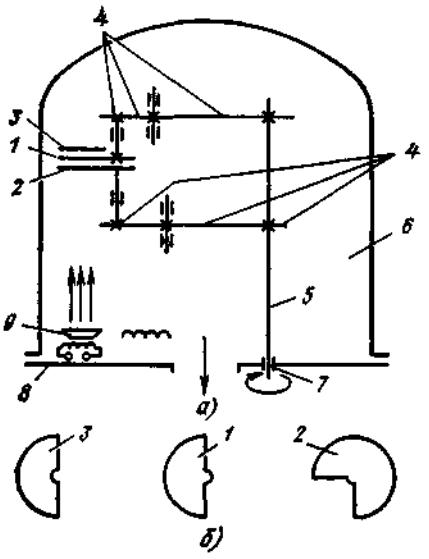



Рис. 4.12. Устройство для получения покрытий с заданным распределением по толщине:

*а* — схема; *б* — форма подложки и экранов; *1, 2* — лепестковые экраны; *3* — подложка; *4* — зубчатая передача; *5* — ведущая ось; *6* — вакуумный колпак; *7* — ввод; *8* — основание; *9* — испаритель

прерываться заслонкой. По мере приближения к геометрическому центру подложки длина дуги края заслонки должна увеличиваться. Длительность пребывания потока при любом определенном расстоянии от центра обеспечивает уменьшение скорости осаждения в конкретной точке на поверхности подложки до значения скорости в наиболее удаленных точках.

Форму плоского пассивного экрана можно рассчитать теоретически, зная конструкционные параметры геометрии испарения и эмиссионные характеристики испарительного устройства. Как правило, при расчетах используют ЭВМ. Существует упрощенный метод определения контурной линии экрана. Для конкретной геометрии испарения, заданной параметром $H$ [см. (4.2)], строят кривую распределения покрытия по толщине (см. рис. 4.6). Затем с учетом требований к равномерности толщины покрытия определяют радиальные координаты $X$ и $X_2$ зоны экранирования. Схематически проекция экрана на плоскость подложки показана на рис. 4.13. Существует строгая зависимость между формой пассивного экрана и его расположением относительно подложки ($h_0$ — расстояние от подложки до экрана, см. рис. 4.6). При этом справедливы следующие положения: при фиксированной форме экрана увеличение $h_0$ способствует повышению равномерности толщины покрытия; пропорциональное увеличение размеров экрана при фиксированном $h_0$ способствует повышению равномерности толщины; расстояние $h_0$ не должно превышать критического значения, при котором экран препятствует попаданию паров испаренного вещества в точку $B$ подложки, что не допускается по технологическим соображениям.

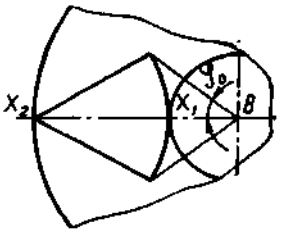



Рис. 4.13. Проекция пассивного экрана на плоскость подложки

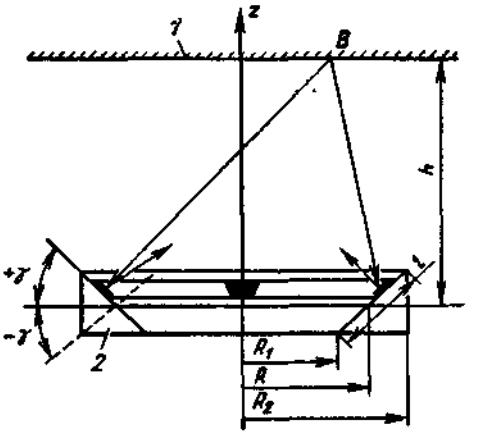



Рис. 4.14. Схема магнетронной системы ионного распыления материалов с мишенью в виде тела вращения

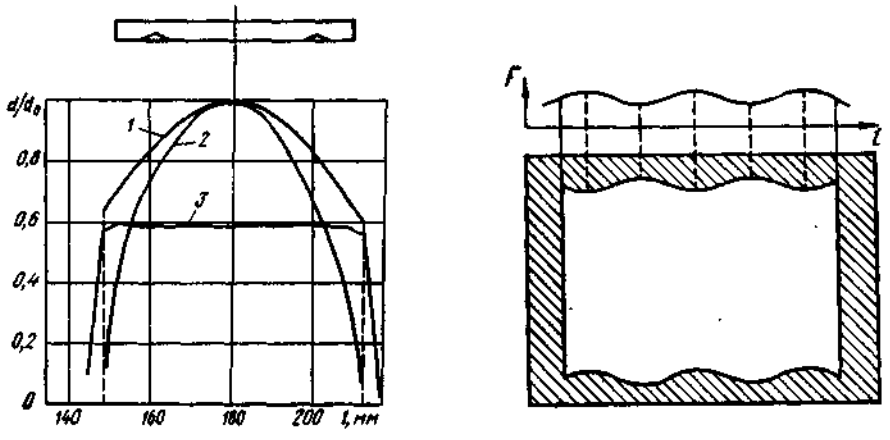



Рис. 4.15. Кривые распределения толщины покрытия при различных экранах: *1* — секторном; *2* — круглом; *3* — оптимальной формы

Рис. 4.16. Форма экрана и диаграмма направленности частиц вещества при использовании планарного прямоугольного магнетрона и линейно перемещающейся плоской подложки

Рассмотрим кратко особенности получения однородных по толщине функциональных покрытий с использованием магнетронного распыления. Следует учитывать, что для достижения максимальной скорости конденсации подложка должна быть расположена как можно ближе к поверхности катода-мишени, но за пределами области плазмы. При нанесении покрытий на нетермостойкие подложки оптимальное расстояние между катодом и подложкой 0,05 ... 0,07 м. Толщина пленки в произвольной точке *B* на поверхности подложки зависит от эмиссионных характеристик источника, угла распыления $\varphi$, угла конденсации $\psi$ и расстояния $r$ между точками испарения и конденсации. Условия для равномерного осаждения пленки обеспечивают двумя способами. Один предусматривает перемещение подложки по сложной траектории относительно источника (планетарные внутрикамерные устройства), второй состоит в разработке такой геометрии источника, которая обусловливает нанесение равномерной по толщине пленки на неподвижную или перемещающуюся подложку. Поскольку геометрия распыляемой поверхности в магнетронной системе очень разнообразна, можно выбирать такую конфигурацию мишени, которая обеспечит требуемую равномерность распределения толщины осаждаемой пленки на поверхности подложки заданной геометрии. Простейшей является коническая распыляемая поверхность (рис. 4.14). Характерная особенность такой системы — наличие на поверхности мишени *2* кольцевой зоны распыления с внутренним $R_1$ и наружным $R_2$ радиусами и шириной *l*. Установлено, что пленку диаметром 0,1 м с отклонением по толщине не более ±2 % можно получить, используя коническую мишень с углом конуса $\gamma = 30°$, средним радиусом основания $R = 0{,}055$ м, расположенную на расстоянии $h = 0{,}07$ м от подложки *1*.

Использование планарных магнетронов с кольцевой зоной эрозии позволяет получать покрытия с отклонениями по толщине ±8% при оптимальном расстоянии между мишенью и подложкой. Для повышения равномерности распределения толщины вдоль поверхности подложки применяют специальные экраны, конфигурацию которых подбирают эмпирически. На рис. 4.15 приведен пример улучшенного с помощью заслонок различной фор-

мы распределения покрытия по толщине для подложек, вращающихся над кольцевой мишенью (кривая 3). Для подложки, движущейся прямолинейно над катодом-мишенью с кольцевой зоной эрозии, предложен пассивный экран, изображенный на рис. 4.16. Форма экрана зависит от диаграммы направленности потока $F$ частиц вещества по длине $l$ испарителя. Недостатки метода повышения равнотолщинности с применением экранов — уменьшение эффективной скорости осаждения, а также накопление на поверхности экрана распыленного вещества, которое необходимо периодически удалять.

Учитывая изложенное, оператор должен проанализировать преимущества и недостатки каждого из рассмотренных способов увеличения равномерности толщины напыляемых покрытий и выбрать оптимальные условия, обеспечивающие получение покрытий с заданными свойствами. При оптимизации следует учитывать необходимость достижения максимальной производительности процесса. Критерием производительности может служить площадь поверхности пленки с заданной неоднородностью по толщине, получаемой в единицу времени с максимально возможной скоростью и высоким коэффициентом использования паров осаждаемого материала.

## 4.4. Контроль процесса металлизации

Для получения пленок с заданными свойствами (толщиной, составом, электрофизическими, оптическими и другими эксплуатационными характеристиками) оператору необходимо контролировать процесс нанесения покрытий. Такие свойства пленок, как удельное электрическое сопротивление, механические напряжения, кристаллическая структура и плотность, определяются скоростью осаждения. Для контроля этих параметров необходима информация о потоке испаряемого вещества и молекул остаточного газа, попадающих на подложку.

Методы измерения потока паров испаренного вещества основаны на ионизации молекул пара электронами и регистрации плотности ионного тока (ионизационные датчики), а также на измерении динамической силы, с которой сталкиваются молекулы испаренного вещества с поверхностью подложки (рис. 4.17).

Толщину пленки контролируют микровзвешиванием. Разработаны различные конструкции микровесов, например, на базе микроамперметра (рис. 4.18, *а*) [9]. Принцип их действия следующий. На пластинку *5* из слю-

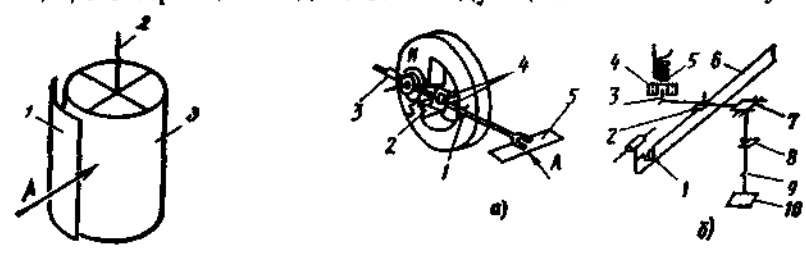



Рис. 4.17. Датчик потока паров, основанный на эффекте давления молекул:
*1* — экран; *2* — нить закручивания; *3* — алюминиевый тонкий цилиндр; *А* — поток паров

Рис. 4.18. Микровесы:
*а* — на базе микроамперметра (*1* — ограничители, *2* — лампа, *3* — балансировочный противовес, *4* — кремниевые фотодиоды, *5* — пластинка, *А* — поток паров); *б* — электромагнитные крутильные (*1* — пружина, *2* — зеркало, *3* — магнит, *4* — медный цилиндр, *5* — соленоид, *6* — нить закручивания, *7* — опора, *8* — калибровочная чашка, *9* — нить подвески, *10* — пластина с осажденным веществом)

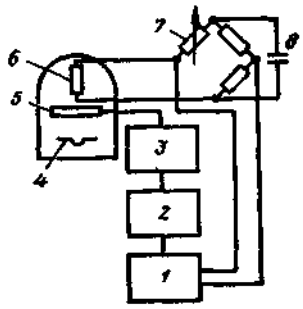



Рис. 4.19. Схема контроля толщины пленки резисторными датчиками:

1 — усилитель; 2 — самопишущий прибор; 3 — соленоид управления заслонкой; 4 — испаритель; 5 — заслонка; 6 — контролирующий резистор; 7 — резистор моста сравнения; 8 — источник питания моста сравнения

ды действуют две силы, возникающие при осаждении испаренного вещества: $F_1$ — сила тяжести осажденного вещества и динамическая сила $F_2$, возникающая под действием потока поступающих на пластинку молекул вещества. Ток, протекающий через измерительную обмотку (сила тока пропорциональна результирующей силе $F_1 - F_2$), усиливается и подается на самопишущий прибор для непрерывной записи массы испаряемого вещества. Для измерения массы осажденного вещества внутри камеры удобно использовать систему, в которой отклонение плеча вызывает появление компенсирующей силы, создающей пропорциональный ей электрический сигнал; последний выводится на самопишущий прибор. В зависимости от принципа создания компенсирующей силы весы могут быть электромагнитными (рис. 4.18, *б*) или электростатическими.

Кроме прямых измерений массы осажденного вещества для контроля скорости роста и толщины пленки используют оптические датчики. Принцип действия таких датчиков основан на явлениях поглощения, пропускания или отражения света, а также на явлении интерференции. Датчики, состоящие из источника света и фотоэлемента, могут быть расположены вне вакуумной камеры; они удобны для последующей автоматизации контроля и управления процессом металлизации.

Толщина пленки при постоянных длине и ширине образца определяет ее электрическое сопротивление. На этом принципе основано действие резисторных датчиков, причем интерес представляет поверхностное электрическое сопротивление $R_s$ пленки, определяемое из соотношения $R = R_s l/b$, где $l$ и $b$ — длина и ширина пленки. При фиксированном $l/b$ можно рассчитать без учета удельного электросопротивления $\rho_{эл}$ материала. Резисторный датчик включают в одно из плеч мостовой схемы (рис. 4.19). Когда сопротивление достигает заданного значения, мост сбалансирован. При этом включают питание соленоида, управляющего заслонкой, и прекращают напыление.

Описанные способы контроля толщины пленок применяют в процессе нанесения пленок. Для измерения толщины напыленных пленок используют методы, которые можно разделить на две группы: физические и химические; разрушающие и неразрушающие.

Все химические методы — разрушающие. Наиболее перспективны физические неразрушающие методы (магнитный, токовихревой, емкостной, термоэлектрический, ультразвуковой, пьезокварцевый, радиометрический). В табл. 4.13 приведены основные технические характеристики толщиномеров, выпускаемых в СССР и за рубежом. Из табл. 4.13 видно, что большая часть толщиномеров предназначена для измерения толщины покрытий на металлических подложках.

Для определения толщины покрытий из немагнитных материалов на диэлектрических подложках разработан прибор, основанный на анализе параметров вихревых токов, возникающих в пленке. Прибор состоит из трех узлов: ВЧ-генератора, электронного лампового моста и стабилизирован-

Таблица 4.13

**Технические характеристики толщиномеров**

| Толщиномер | Характеристика материалов покрытия и основы | Диапазон измерений, мкм | Погрешность, % | Изготовитель |
|---|---|---|---|---|
| УТЦ-1; ТЭЦА | Металлические покрытия на металлической основе. Толщина детали 0,002 м | — | ±5 | Институт прикладной физики АН БССР |
| АБАВА; БРАСЛА | Серебряные покрытия на сложных деталях из меди и ее сплавов. Площадь измерений 0,9×6,0 мм | 3...12 | ±8 | — |
| ТЛ-1, КТП-1 | Металлические покрытия на цветных металлах | 3,6...9,0 | ±5 | «Контрольприбор» (СССР) |
| ПИТ-1; ПИТ-2 | Серебряные покрытия на немагнитной основе | 0...50 | ±10 | ВИАМ (СССР) |
| КТ-02 (кулонометрический) | Покрытия из Cr, Ni, Zn, Cd, Cu, Ag на металлах и диэлектриках | 0,2...100 | ±10 | — |
| СВЧ-толщиномер | Металлические покрытия на диэлектриках и диэлектрические пленки на металлах | — | ±5 | — |
| РТВК-2К; РТВК-1М | Все виды металлических покрытий на металлической основе с разностью атомных номеров более 2 | 0...100 | ±5 | ПО «Изотоп» (СССР) |
| Бетамикрометр-2 | То же | 0...4; 0...10; 0...20; 0...150 | ±5 | — |
| АМЦ-1521 (кулонометрический) | Покрытия из Ag, Cu, Sn, Cr, Zn, Cd, Ni на любых основах | 0...50 | ±5 | Пензенский филиал ВНИТИ приборостроения |
| ИТГП | Все виды металлических покрытий на любых металлах | — | ±5 | — |
| ИСП-22; ИСП-28; ИПС-30, СЛ-П | Любые металлические покрытия на металлах | 1...30 | 6...8 | — |
| Рентгеноспектральный | Любые металлические покрытия на металлах | 1...30 | ±1 | Московский полиграфический институт |
| УП-ВИКАМ (установка автоматического контроля металлизации отверстий печатных плат) | Металлические покрытия в отверстиях печатных плат. Толщина основы 0,5...2,0 мкм. Диаметр контролируемых отверстий 0,1...1,0 мм | 0...10 кОм | ±5 | НИИАП (СССР) |
| Роботизированный комплекс ИТМ-21М | Металлические покрытия в отверстиях многослойных печатных плат | 0...50 | — | «Контроль-прибор» (СССР) |
| Магнитный микрометр «Метра-637» | Немагнитные покрытия на магнитной основе | 2...100 | ±10 | ЧСФР |
| TWN-1 | Металлические покрытия на металлической основе | 5...50 | ±8 | Польша |
| «Микротест» | Немагнитные покрытия на магнитной основе | 0...50 | ±10 | Германия |

Продолжение табл 4 13

| Толщиномер | Характеристика материалов покрытия и основы | Диапазон измерений, мкм | Погрешность, % | Изготовитель |
|---|---|---|---|---|
| «Элкометр» | Немагнитные покрытия на магнитной основе | 0...50; 0...100 | ±10 | Великобритания |
| Индукционный дельтаскоп | Металлические покрытия на магнитной основе | 0...0,5; 0...3,0; 0...2,5 | ±3 | Германия |
| Бетаскоп CC910*1, AN-200*2 | Разность атомных номеров покрытия и основы должна быть более 20% | 0,02... 600 | 5...10 | Германия |
| Микродерм МД-3*1, МД-4*2 | Разность атомных номеров материалов покрытий и основы не менее 3 | 0,5...100 | 5...10 | США |
| Дермитрон Д8*2, Д9*1 | Практически все виды покрытий на любых основах | — | 10 | США |
| Компюдерм | То же | — | 10 | США |

*1 С цифровым выходом.
*2 С аналоговым выходом.

ного источника питания. Датчик прибора представляет собой катушку индуктивности. Металлическая пленка из немагнитного материала, на поверхности которой размещен датчик, уменьшает индуктивность и увеличивает активное сопротивление катушки. Возникающие в пленке вихревые токи создают магнитное поле, противоположное создаваемому катушкой. Индукция противодействующего поля при данной проводимости пленки зависит от ее толщины. Изменение параметров катушки индуктивности приводит к расстройке контура, вследствие чего изменяется амплитуда его колебаний. Эти изменения фиксируются микроамперметром. Прибор позволяет измерять толщину пленки в диапазоне 0,01 ...1,0 мкм с погрешностью не более ±3 %. Прибор может быть отградуирован по серебру или алюминию. Для определения толщины пленки других металлов показания прибора следует умножить на поправочный коэффициент, значения которого для некоторых металлов приведены ниже:

| Металл | Ag | Cu | Au | Al | Pt | Cr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_{Ag}$ | 1,00 | 1,04 | 1,40 | 1,72 | 6,64 | 8,30 |
| $K_{Al}$ | 0,58 | 0,60 | 0,81 | 1,00 | 3,80 | 4,82 |

При проведении процесса металлизации необходимо также контролировать давление в камере и состав остаточных газов. Для измерения давления в вакуумной камере используют вакуумметры. Применяют вакуумметры нескольких типов: жидкостные, деформационные, тепловые, ионизационные электронные и магнитные электроразрядные.

Жидкостные вакуумметры используют в неавтоматизированных системах для измерения давления более 100 Па. Показания этих вакуумметров не зависят от рода газа. В установках низкого и среднего вакуума, предназначенных для работы с различными газами, применяют деформационные вакуумметры, измеряющие разность между атмосферным давлением и давлением в вакуумной камере. Давление в камере

$$p = p_{ат} - k(n - n_1), \qquad (4.6)$$

где $p_{ат}$ — атмосферное давление, определяемое по барометру (погрешность не более 100 Па); $k$ — поправочный коэффициент; $n$ — показания по шкале

вакуумметра при измеряемом давлении; $n_1$ — показание вакуумметра, определяемое после его присоединения к вакуумной системе и откачки ее до давления менее 5 Па.

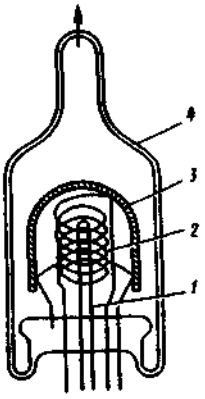
Коэффициент

$$k = p_{ат}/(n_1 - n_0), \tag{4.7}$$

где $n_0$ — начальное показание вакуумметра, соответствующее атмосферному давлению.

Показания тепловых вакуумметров зависят от рода газа. Разработаны тепловые вакуумметры двух типов: терморезисторные для автоматизированных вакуумных установок и термопарные для неавтоматизированных установок. Последние достаточно инерционны. Основное назначение тепловых вакуумметров — контроль низкого и среднего вакуума; рекомендуются для измерения давления в диапазоне $10^3$ ... $10^{-1}$ Па. Для контроля высокого и сверхвысокого вакуума используют наиболее простой конструкции ионизационные вакуумметры. Ионизационный вакуумметр — триодная ионизационная лампа (рис. 4.20). Электроны, эмитированные нагретым катодом, сталкиваются с атомами остаточных газов и ионизируют их, создавая при этом пару электрон—ион. Положительно заряженные ионы создают ток небольшой силы. Сила эмиссионного тока постоянна, а ионного — пропорциональна давлению газа. Манометр такого типа пригоден для измерений непосредственно в области тлеющего разряда и может быть использован в установках ионного распыления. Пропорциональность силы ионного тока и давления в этих лампах нарушается при давлении более $10^{-1}$ Па. В области очень низких давлений рабочий диапазон ионизационных манометров ограничен так называемым рентгеновским эффектом, который можно исключить подбором модификации структуры электродов.

В лабораторной и производственной практике для измерения давления газов в камере широко распространены ионизационно-термопарные вакуумметры (например, ВИТ-3 — рис. 4.21). Эти приборы состоят из ионизационных манометрических преобразователей типа ПМИ-2 или ПМИ-10-2,



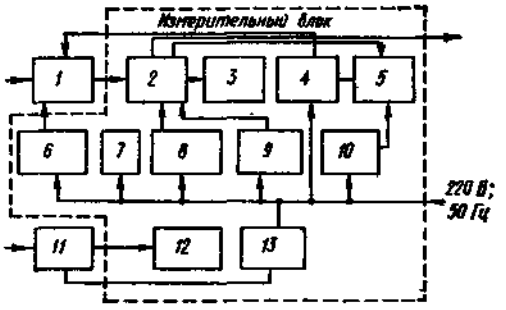




**Рис. 4.20. Схема триодной ионизационной манометрической лампы:**
*1* — катод; *2* — сетка; *3* — коллектор ионов; *4* — стеклянная колба

**Рис. 4.21. Структурная схема вакуумметра ВИТ-3:**
*1* — преобразователь ПМИ; *2* — усилитель постоянного тока и логарифмирующий диод; *3, 12* — стрелочные индикаторы; *4* — стабилизатор тока эмиссии; *5* — блок сигнализации и защиты катода; *6* — источник анодного напряжения (+180 В, +250 В); *7* — источник питания (60 . . .80 В); *8* — источник питания нити накала лампы и логарифмирующего диода; *9* — источник питания усилителя постоянного тока (+10, +27 В); *10* — источник питания (—30 В, +24 В); *11* — преобразователь ПМТ; *13* — источник питания

термопарных манометрических преобразователей типа ПМТ-2 или ПМТ-4М, измерительного блока и кабелей питания манометрических преобразователей. Диапазон измеряемых давлений $10^2$ ... $10^{-5}$ Па. Оператор установки должен контролировать давление в вакуумной камере в соответствии с типовой инструкцией к приборам данного типа. Преимущества магнитных электроразрядных вакуумметров по сравнению с ионизационными — отсутствие накаливаемого катода, большая механическая прочность, высокий уровень полезного сигнала.

Характеристики выпускаемых отечественной промышленностью вакуумметров и преобразователей давления приведены в табл. 4.14. Кроме приведенных в таблице следует указать вакуумметры: МЭД 22354—деформационный с индукционным датчиком; ВТП 100, ВТП 160 — деформационные показывающие; ВТЧ 1218 — деформационный для точных измерений; ВО 1201 — деформационный, образцовый, показывающий; ВО 1227 — деформационный, образцовый, измерительный (диапазон измерений для этих приборов 0 ... 1 МПа).

Преобразователи давления, имеющие стеклянные баллоны (например, ПМТ-2, ПМИ-51, ПМТ-6-3С, ПМИ-2), следует применять для измерения давления в стеклянных вакуумных камерах. В металлических вакуумных камерах рекомендуется использовать преобразователи давления с металлическими корпусами либо преобразователи, смонтированные на металлических фланцах и не имеющие выступающих наружу хрупких стеклянных частей.

Магнитные электроразрядные вакуумметры с преобразователями давления самоочищающимися (ПММ-28, ПММ-38), а также разборными (ПММ-32-1, ПММ-44) следует использовать в металлических вакуумных системах, содержащих газы или пары, которые при давлении менее 1,0 Па могут подвергаться крекингу или конденсироваться на электродах. Если в вакуумной камере содержатся химически агрессивные газы, то электроды преобразователей давления должны быть коррозионно-стойкими в данной газовой среде.

Для контроля атмосферы остаточных газов используют масс-спектрометры. Принцип работы масс-спектрометра основан на разделении ионизированных молекул в зависимости от отношения массы иона к заряду и измерении силы ионного тока. Масс-спектрометры состоят из трех основных частей: ионизатора, анализатора и детектора. Для ионизации частиц остаточных газов используют потоки быстрых электронов, эмитированных катодом. Для анализа состава и разделения ионов применяют различные методы, выбор которых определяется: чувствительностью (зависит от рода газа), диапазоном регистрируемых масс, скоростью сканирования, разрешением. Для анализатора остаточных газов последняя характеристика зависит от его способности идентифицировать частицы, отличающиеся по массе на одну атомную единицу. Диапазон масс — это интервал атомных или молекулярных масс, перекрываемый данным прибором независимо от разрешения.

При работе на современном оборудовании, включая магнетронные распылительные системы, необходим контроль состава не только остаточных газов, но и потока частиц испаряемого вещества. В этом случае возможна эффективная диагностика ионно-плазменных процессов непосредственно в процессе нанесения покрытия методом плазменной эмиссионной спектроскопии. Спектрально-кинетические исследования плазменной эмиссии в одноканальном варианте позволяют выявить характерные спектральные линии-свидетели для процесса распыления мишени-катода (Si, Tn, Sn, Zn, W, Cu, Al) в атмосфере аргона. Установлено, что линии, характеризующие процесс, размещены в широком спектральном диапазоне, начиная от вакуумного

Таблица 4.14

**Технические характеристики вакуумметров**

| Тип вакуумметра | Диапазон измерений, МПа | Погрешность, % | Преобразователь | |
|---|---|---|---|---|
| | | | тип | исполнение*1 |
| ВДГ-1—деформационный газоразрядный | $10^{-1}...10^{3}$ | — | ПМДГ-1 | 1 |
| ВД-1 — деформационный «Мембровак» | $10^{-1}...10^{2}$ | ±5 | ПДД-1-10А | 1 |
| ВДО-1 — деформационный образцовый | $10^{-1}...10^{4}$ | ±(5—10) | ПДД-1, ПДД-4 | 1 |
| ВТ-3 — термопарный | $10^{-2}...10$ | ±30 | ПМТ-2<br>ПМТ-4М | 2<br>1 |
| 13ВТЗ-003 (ВТБ-2) — тепловой блокировочный | $10^{-2}...10^{4}$ | +100<br>—60 | ПМТ-6-3<br>ПМТ-6-3С | 1<br>2 |
| ВТСО-1 — тепловой струнный образцовый | $7\cdot10^{2}...5\cdot10^{-2}$ | ±10 | ПДГСО-2-1 | 1 |
| ВИЦ-АБ — ионизационный термопарный | $6\cdot10^{-7}...1{,}3\cdot10^{-1}$ | ±30 | ИМТ<br>ПМТ-2 | 1<br>2 |
| ВИЦБ-11 — ионизационный, цифровой, блокировочный | $10^{-4}...8$ | +60<br>—40 | ПМИ-10-2 | 1 |
| ВИТ-2 — ионизационно-термопарный | $10^{-6}...1$ | ±(30...60) | ПМТ-2<br>ПМТ-4М<br>ПМИ-2<br>ПМИ-51 | 2<br>1<br>1<br>2 |
| ВИТ-3 — ионизационно-термопарный | $10^{-6}...10$ | ±35 | ПМТ-2<br>ПМИ-2<br>ПМИ-51<br>ПМТ-4<br>ПМТ-10-2 | 2<br>1<br>2<br>1<br>1 |
| ВИ-14 — ионизационный | $10^{-9}...10$ | ±50 | ПМИ-27<br>ПМИ-12 | 3<br>2 |
| ВИО-1 — ионизационный образцовый | — | ±30 | ПМИ-39-2 | 3 |
| ВЭМБ-1 — магнитный блокировочный | $10^{-4}...10$ | +50 | ПММ-28 | 1 |
| ВМБ-10 — магнитный, блокировочный | $10^{-5}...10^{-1}$ | ±60 | ПММ-38 | 3 |
| ВМБ-12 — магнитный, блокировочный, цифровой | $10^{-5}...10^{-1}$ | +80<br>—50 | ПММ-44 | 1 |
| ВМЦБ-12 — магнитный, блокировочный, цифровой | $10^{-7}...10^{-2}$ | +100<br>—50 | ПММ-32-1 | 3 |
| ВМБ-14 — магнитный, блокировочный, цифровой | $10^{-8}...10^{-1}$ | +80<br>—40 | ПММ-32-1 | 3 |
| ВМБ-11 — магнитный блокировочный, цифровой | $10^{-9}...10^{-2}$ | +80<br>—40 | ПММ-46 | 4 |

*1 1 — преобразователь, закрытый в металлическом корпусе; 2 — преобразователь, закрытый в стеклянном корпусе; 3 — преобразователь открытый фланцевый; 4 — преобразователь открытый в металлическом корпусе.

Таблица 4.15

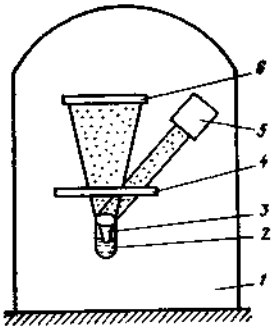
**Контроль процесса нанесения покрытий в вакууме**

| Технологический параметр | Метод нанесения покрытия | Измеряемая характеристика; диапазон измерений | Вид датчика | Объект управления |
|---|---|---|---|---|
| Скорость испарения | Термовакуумное испарение | Скорость испарения; 0,1...$10^3$ нм/мин | Ионизационная измерительная головка; радиоизотопный датчик | — |
| | | Мощность резистивного нагревателя; 0...12 кВт. | Измерители-преобразователи силы тока и напряжения | Регулятор напряжения |
| | | Давление газа; $4 \cdot 10^3 ... 10^{-7}$ Па | Манометрический преобразователь | Вакуумные затворы |
| | | Температура расплава 373...1373 К | Термоэлектрический преобразователь | Нагреватели |
| | Электронно-лучевое испарение | Сила тока эмиссии электронно-лучевой пушки; 0...8 А | Измерители-преобразователи силы тока | Регулятор силы тока |
| | Дуговое испарение | Сила тока дугового испарительного устройства; 0...600 А | То же | То же |
| | Магнетронное распыление | Сила тока разряда магнетронного распылительного устройства; 5...50 А | » | » |
| Толщина покрытия | Любой | Толщина пленки; 0,2...20 мкм | Микровесы оптические, резисторные, радиоизотопные | Микровыключатель для автоматического прекращения процесса напыления |

ультрафиолетового излучения до близкого к ИК-излучению. Практически удобно использовать спектральную область (длина волны 200 ... 1000 нм). Так, при распылении Si в атмосфере аргона в качестве характерных линий можно выделить спектральные линии, соответствующие длине волны, нм: 252 и 390 для Si, 750 и 811 для Ar, 451 для In, 434 для Zn, 401 для W, 533 для $O_2$, 656 для $H_2$ и 305 ... 320 для паров воды. Нормированная на единицу силы тока разряда интенсивность характерной линии распыляемого материала линейно зависит от скорости осаждения пленки по данным кварцевого измерителя толщины (до мощности разряда 1,5 кВт). В связи с этим интенсивность характерной линии можно использовать для контроля скорости распыления мишени с учетом состояния ее поверхности.

Для создания систем автоматического управления технологическим процессом (АСУ ТП) необходимо использовать датчики с электрическим выходным сигналом. Из рассмотренных непригодны датчики, основанные на эффекте давления молекул пара. В табл. 4.15 обобщены способы регулирования процесса напыления с точки зрения контроля скорости испарения и толщины формируемого покрытия с указанием типов датчиков и объектов управления.

На рис. 4.22 приведена схема камеры для вакуумного напыления. Внутри камеры *1*, в которой поддерживается заданное давление, расположен ре-



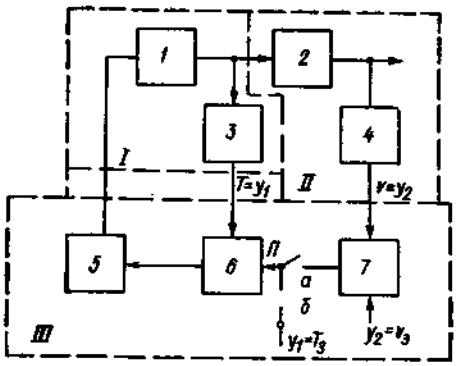




Рис. 4.22. Схема внутрикамерного устройства для автоматического управления процессом нанесения покрытий

Рис. 4.23. Схема автоматического управления технологическим процессом нанесения покрытий:

*I* — контур управления температурой *T* испарителя; *II* — контур управления скоростью осаждения; *III* — управляющая ЭВМ; *1* — источник питания; *2* — резистивный испаритель; *3* — термопара; *4* — кварцевый датчик; *5* — система оценки параметров; *6, 7* — регуляторы

зистивный испаритель *2*, обеспечивающий необходимую температуру разогрева испаряемого материала; термопара *3* служит для определения температуры испарения *T*, заслонка *4* — для прерывания потока осаждаемого материала. Кварцевый датчик *5* предназначен для контроля скорости осаждения *v*. Покрытие осаждается на подложку *6*.

При достижении заданного давления включается контур *I* управления температурой испарения (рис. 4.23). При переключении переключателя *П* в положение *а* контур *II* управления скоростью осаждения соединяется с контуром *I*. При этом скорость осаждения увеличивается до заданного значения $v_з$, и заслонка *4* (см. рис. 4.22) открывается. Перед открытием заслонки происходит цикл идентификации. При этом переключатель *П* находится в положении *б*. На вход регулятора *6* подается сигнал, пропорциональный заданной температуре испарения $T_з$. На каждом временном интервале дискретизации в соответствующие ячейки памяти управляющей ЭВМ *III* подается сигнал, пропорциональный $T_з$ или $v_з$. В памяти ЭВМ хранится также программа оценки параметров процесса. Значения этих параметров поступают в регулятор *6*, который управляет источником мощности, подводимой на нагреватель.

Основная тенденция в конструировании и совершенствовании вакуумного напылительного оборудования — полная автоматизация процесса осаждения покрытий для исключения необходимости влияния оператора на процесс и повышения качества и воспроизводимости свойств формируемых пленок.

Приведенные данные о способах ведения процесса нанесения покрытий различного функционального назначения являются необходимой информацией для операторов установок по нанесению покрытий в вакууме, позволяющей проводить процесс нанесения покрытий на установках разных типов с применением различных методов испарения материалов в вакууме.

# Глава 5. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ

## 5.1. Адгезия и методы ее исследования

Критерием качества пленок любого функционального назначения является адгезия, которая определяет условия получения работоспособного изделия с пленкой и обусловливает механическую прочность системы пленка-подложка [18].

Адгезия — это сцепление поверхностных слоев двух разнородных тел, приведенных в соприкосновение. В зависимости от прочности единичной связи на границе раздела двух тел (пленки и подложки) и числа таких связей изменяется прочность сцепления контактирующих фаз. Таким образом, прочность сцепления двух разнородных тел зависит от характера связей на границе их раздела. Ниже указаны значения энергии связи, Дж/моль, для взаимодействия различных видов:

| | |
|---|---|
| Энергия химических связей: | |
| ионных | 585...1045 |
| ковалентных | 63...712 |
| металлических | 113...347 |
| Энергия межмолекулярных связей диполей при взаимодействии: | |
| дипольном | До 20,9 |
| индукционно-дипольном | До 2,09 |
| Энергия межмолекулярных водородных связей | До 60 |

Химические (донорно-акцепторные) связи могут образовываться в результате изменения плотности электронного газа при химических реакциях и отличаются наибольшей энергией разрыва (прочностью). Межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) связи имеют электромагнитную природу и отличаются меньшей, по сравнению с химическими связями, прочностью.

На практике при соединении взаимно инертных, в смысле химического взаимодействия, тел прочность сцепления удается увеличить интенсификацией процессов взаимной диффузии на границе раздела. Обычно этого достигают нагревом соединения до соответствующей температуры и отжигом при этой температуре. В этом случае необходимо соблюдение двух условий: термодинамического, которое сводится к взаимной растворимости контактирующих фаз, и кинетического, которое реализуется высокой подвижностью компонентов фаз. При контакте двух поверхностей диффузионные явления приводят к увеличению прочности сцепления (адгезии); при этом понятие «граница раздела» имеет чисто условный характер. Для нарушения соединения двух тел необходимо преодолеть межмолекулярные силы и совершить определенную работу по разъединению фаз. Мерой адгезии является работа силы, превышающей силу адгезионного взаимодействия, в направлении границы раздела фаз. При отрыве пленок на преодоление адгезионного взаимо-

действия затрачивается только часть внешнего усилия (работы); остальная часть расходуется на побочные процессы:

$$F_{изм} = F_А + F_э + F_Д + F_п - F_{вн} \quad (5.1)$$

или

$$A_{изм} = A_А + A_э + A_Д + A_п - A_{вн}, \quad (5.2)$$

где $A_{изм}$ ($F_{изм}$) — работа (сила) отрыва пленки; $A_А$ ($F_А$) — работа (сила), расходуемая на преодоление сил взаимодействия; $A_э$ ($F_э$) — электростатическая компонента работы (силы) взаимодействия; $A_Д$ ($F_Д$) — работа (сила) внешних сил, затрачиваемая на деформацию пленки в процессе отрыва; $A_п$ ($F_п$) — работа (сила), определяемая температурой нагрева, параметрами шероховатости и прочими факторами; $A_{вн}$ ($F_{вн}$) — работа (сила), связанная с внутренними напряжениями в пленке и подложке.

При измерении адгезию оценивают либо работой отрыва $A_{изм}$, либо силой отрыва $F_{изм}$. Фактически имеют дело с проявлением сопротивления разъединению контактирующих фаз при попытке разрушить адгезионный контакт, т. е. определяют прочность сцепления пленки с подложкой, зависящую от условий проведения испытаний.

При измерении прочности сцепления отрыв может происходить как по границе пленка — подложка (чисто адгезионный отрыв — рис. 5.1, *а*), так и по одному из контактирующих материалов (когезионный отрыв). На практике часто происходит смешанный отрыв — по границе между пленкой и подложкой и по одному из контактирующих материалов (рис. 5.1, *б*, *в*). В первом случае прочность сцепления можно количественно характеризовать отношением к единице площади силы отрыва ($\sigma = F_{отр}/S_{отр}$) или работы $A = A_{общ}/S_{отр}$. В остальных случаях прочность сцепления сравнима с когезионной прочностью материала, разрушенного при испытаниях (рис. 5.1, *в*). Так, при измерении методом нормального отрыва прочности сцепления хромовых покрытий с кремнием (при напряжении нормального отрыва 7,4 МПа) отрыв происходит по клею (эпоксидная смола); в этом случае прочность сцепления превышает когезионную прочность эпоксидной смолы.

При анализе результатов измерений необходимо учитывать не только количественные, но и качественные характеристики, т. е. характер разрушения. При описании результатов следует указывать вид разрушения (адгезионное, когезионное или смешанное). Для изучения характера разрушения целесообразно использовать микроскоп с небольшим увеличением (например, металлографический).

При экспериментальном исследовании адгезии различными способами важно указывать не только значения прочности сцепления, полученные тем или иным способом, но и условия реализации способа.

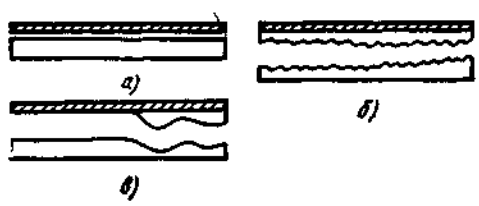



Рис. 5.1. Схемы отрыва при разрушении адгезионного контакта:

*а* — адгезионном; *б* — когезионном; *в* — смешанном

Методы измерения прочности сцепления можно классифицировать следующим образом (рис. 5.2): количественные и качественные методы; разрушающие и неразрушающие методы; механические и немеханические методы; практические методы и методы, представляющие научный интерес; стандартные и оригинальные методики.

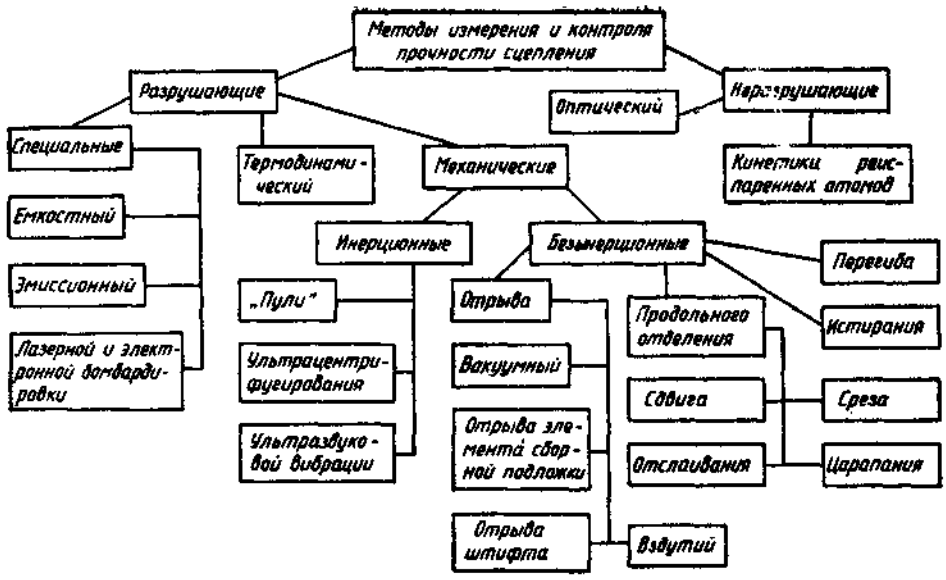



**Рис. 5.2. Схема классификации методов измерения и контроля прочности сцепления**

Наиболее широко применяют механические методы, основанные на определении работы (силы) отрыва пленок от поверхности. Их можно разделить на две категории в зависимости от способа отделения пленки: нормальный и продольный (боковой) отрыв пленки от поверхности раздела. Преимущества метода нормального отрыва — относительно низкая трудоемкость изготовления образцов и небольшой расход материалов, недостаток — необходимость применения клеевых соединений, что сказывается на результатах измерений из-за влияния собственных напряжений в клеевых соединениях и проникновения клея к подложке в случае тонких пористых покрытий. Кроме того, образцы длительное время испытывают действие сил растяжения; при этом дополнительно возникают силы отрыва, что затрудняет интерпретацию результатов. При использовании этого метода нагрузки ограничены прочностью клея, весьма чувствительного к технологии и режиму сушки. Метод требует тщательного центрирования приклеиваемых штифтов и соосности прикладываемых сил для однородного нагружения границы раздела пленка — подложка. Некоторые из этих проблем удается решить, если приклеивать идентичные цилиндры к пленке и непокрытой поверхности образца, одновременно прикладывая нагрузку по оси двух цилиндров.

Вариант приспособления для подготовки образцов к испытаниям методом нормального отрыва на разрывной машине приведен на рис. 5.3. Нижний цилиндрический штифт *4* расположен в гнезде нижней части *1* корпуса; на поверхность штифта нанесен слой клея и наложен плоский образец *5*. Образец слегка прижат к слою клея. На наружную поверхность образца с покрытием наносят клей, закрепляют верхнюю часть *7* корпуса и вставляют верхний штифт *6* в направляющее отверстие так, чтобы он плавно опускался на слой клея со стороны покрытия. Фиксирующими винтами *3* плавно отпускают крышку *2*, при этом не должно происходить механического повреждения образца. После визуального осмотра образца, при котором фиксируют отсутствие перекосов, затекание клея между верхним и нижним штифтами, отсутствие механического повреждения образца, приспособление вместе с

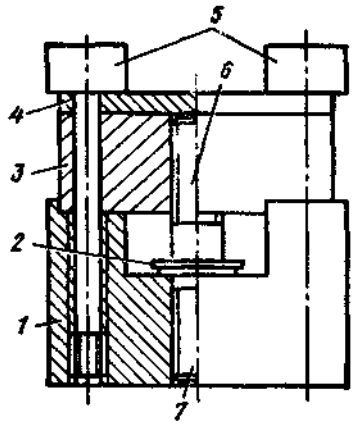



**Рис. 5.3. Приспособление для подготовки образцов к измерению прочности сцепления методом нормального отрыва на разрывной машине:**

*1* и *3* — нижняя и верхняя части корпуса; *2*—образец; *4*—выжимная крышка; *5* — выжимные винты; *6* и *7* — верхний и нижний штифты

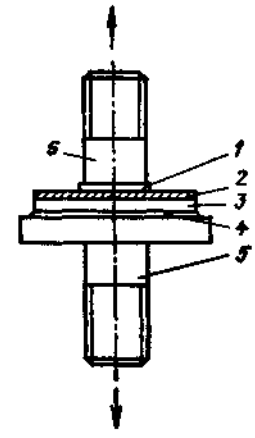



**Рис. 5.4. Образец со штифтами:**

*1, 4* — клей; *2* — пленка; *3* — подложка; *5* — штифты

образцом помещают в термошкаф для сушки. Режим сушки определяется свойствами клея или эпоксидной смолы. Непосредственно перед установкой приспособления в разрывную машину снимают выжимную крышку и верхнюю часть корпуса, после чего аккуратно вынимают образец с приклеенными к нему с двух сторон штифтами (рис. 5.4). Резьба на штифтах позволяет закрепить образец в захватах разрывной машины, выполненных на сферических шарнирах, что уменьшает перекосы при растяжении.

Модификацией метода нормального отрыва является метод опрокидывания. В этом случае на штифт, приклеенный к пленке, нагрузка действует не вертикально, а вдоль границы раздела пленка — подложка (рис. 5.5). Преимущества метода по сравнению с методом нормального отрыва: применяемое устройство оставляет меньше искажений на подложке, так как частично снимается действие нагрузки на подложку; не требуется точное центрирование. Некоторые схемы испытаний на отрыв этим методом приведены на рис. 5.6.

Схемы, показанные на рис. 5.6, *а*, соответствуют испытаниям отрывом с помощью штифта, приклеенного к пленке адгезивом. Основное преимущество — возможность испытаний образцов различных форм и размеров, недо-

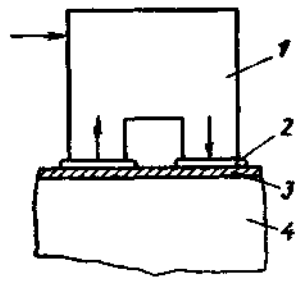



**Рис. 5.5. Схема измерения прочности сцепления методом опрокидывания:**

*1* — приклеенная деталь; *2* — клей; *3* — пленка; *4* — подложка

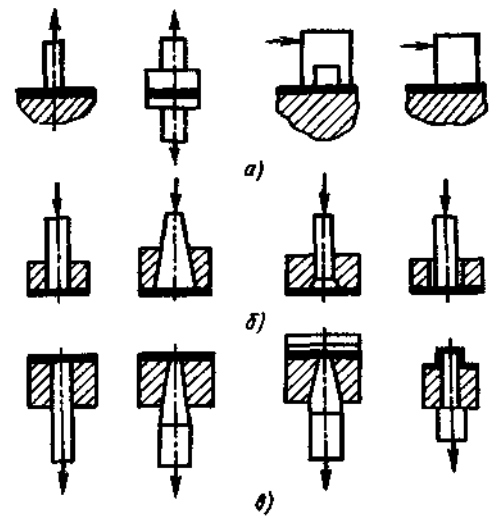



**Рис. 5.6. Схемы измерения прочности сцепления покрытий нормальным отрывом от подложки**

статок — резко неоднородное напряженное состояние в зоне разрушения и, соответственно, трудность интерпретации результатов измерений.

Схемы, приведенные на рис. 5.6. *б*, относятся к испытаниям отрывом покрытия по контуру вокруг специального элемента, выталкиваемого из отверстия в подложке в направлении к покрытию. Преимущество — отсутствие клея, недостатки — необходимость проведения измерений на образцах специальной формы и неоднородное напряженно-деформированное состояние покрытия в зоне разрушения.

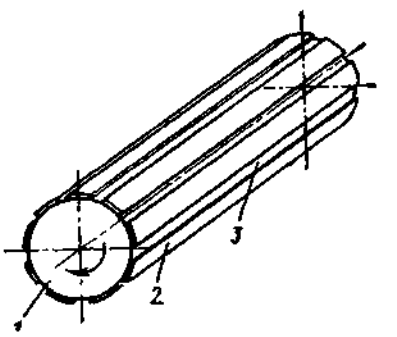



Рис. 5.7. Образец с пленкой для измерения прочности сцепления методом ультрацентрифугирования: *1* — цилиндрический ротор-образец; *2* — покрытие; *3* — прорези в покрытии, параллельные оси цилиндра

На рис. 5.6, *в* показаны схемы испытаний, связанных с отрывом элемента сборной подложки непосредственно от покрытия. Благодаря отсутствию клея испытания можно проводить непосредственно после нанесения покрытия на образцы и при повышенных температурах. Основные недостатки — высокая трудоемкость изготовления сборных подложек, влияние контактного взаимодействия элементов сборной подложки на точность измерений, технологические сложности воспроизведения режимов подготовки подложки и нанесения покрытий на изделие и образцы для измерения прочности сцепления.

Нормальные напряжения на границе раздела пленка — подложка могут возникать при испытаниях различными способами. Один, например, при вращении образца с покрытием. На этом принципе основан метод ультрацентрифугирования. Образец из ферромагнитного материала в виде цилиндра-ротора, на образующую поверхность которого нанесено покрытие, помещают в вакуумную камеру; здесь образец вращается с большой скоростью вокруг оси во вращающемся магнитном поле. Напряжения (Па), развивающиеся под действием центробежных сил, направлены вдоль радиуса в сечении цилиндра и перпендикулярны границе раздела:

$$\sigma = 400\pi^2 n^2 rt\rho\left(1 + \frac{t}{r} + \frac{t^2}{3r}\right), \qquad (5.3)$$

где $n$ — частота вращения ротора, $с^{-1}$; $r$ — радиус ротора, см; $t$ — толщина пленки, см; $\rho$ — плотность материала покрытия, $г/см^3$.

Прочность сцепления соответствует напряжению отрыва при частоте вращения $n_{отр}$.

При проведении испытаний плавно увеличивают частоту вращения ротора и фиксируют значение $n$, при котором пленка отрывается от основы, т. е. выполняется условие $F_{цб} \gg F_а$ ($\sigma_{отр} \leqslant \sigma_{цб}$). Частота вращения, необходимая для отрыва непрерывной пленки, зависит от ее прочности при растяжении, прочности сцепления. Для устранения окружных напряжений пленку разрезают параллельно оси ротора так, чтобы разделить слой на ряд полос (рис. 5.7). Этот метод позволяет определить прочность сцепления электролитически осажденных пленок хрома со сталью (113 МПа).

Наряду с преимуществами (отсутствие клея, перпендикулярность сил отрыва границе раздела покрытие — основа) метод имеет ряд недостатков, ограничивающих его применение: сложное аппаратурное оформление, специальная форма образцов, взаимосвязь частоты вращения и прочности мате-

риала ротора-подложки. Из-за малой массы тонких пленок сложно получить большие центробежные силы.

Одним из инерционных методов является метод измерения прочности сцепления с использованием вибраций. Образец вместе с покрытием подвергают воздействию ультразвуковых колебаний. При этом на покрытие действуют сила отрыва $F_{отр}$, достигающая максимума при изменении направления движения образца с покрытием в ультразвуковом поле, и прижимающая сила, действующая в следующие полупериода.

$$F_{отр} = \rho h L b 4\pi^2 \nu^2 A^2, \qquad (5.4)$$

где $\rho$ — плотность материала покрытия; $h$ — толщина покрытия; $Lb = S$ — площадь поверхности участка покрытия, для которого оценивают адгезию; $\nu$ — частота колебаний; $A$ — амплитуда колебаний образца.

Изменяя частоту ультразвуковых колебаний с помощью генератора, можно изменять силу отрыва в широком диапазоне. Поскольку при испытании на адгезию этим способом направление действия силы в зоне контакта периодически меняется, способ не применяют для пластичных подложек из-за возможности деформаций в зоне контакта.

Для определения прочности сцепления иногда применяют так называемый метод «пули», который также относится к инерционным. Образец-подложка специальной формы с нанесенным покрытием выстреливается приспособлением в направлении тормозящей мишени. В момент удара о мишень на покрытие действует сила инерции, нормальная к границе раздела и пропорциональная ускорению торможения при ударе. Эта сила на единицу площади поверхности контакта покрытия с подложкой

$$F_{отр} = \rho h j, \qquad (5.5)$$

где $\rho$ — плотность материала покрытия; $h$ — толщина покрытия; $j$ — ускорение торможения.

Метод целесообразно использовать, когда функциональное назначение покрытия или изделия в целом предусматривает работу в режимах перегрузки. Этим способом удается развить ускорение торможения до $10^4$ м/с$^2$.

Большая группа методов измерения прочности сцепления основана на отрыве пленок последовательным нарушением контакта между соприкасающимися телами — так называемые методы отслаивания (рис. 5.8). Эти методы применимы, если пленка или (и) подложка гибкие. Специальными захватами пленка постепенно отрывается от подложки; при этом определяют либо работу отрыва, либо силу отрыва при определенной скорости отделения пленки.

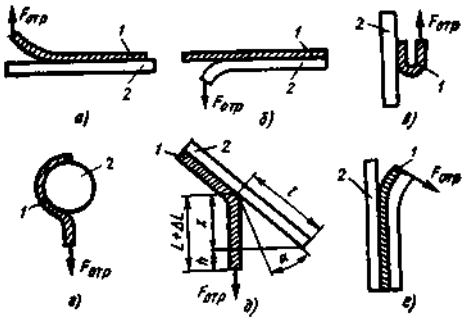



Рис. 5.8. Схемы определения прочности сцепления методами отслаивания:

*а, в—д* — пленки; *б* — подложки; *е* — пленки через эластичную ленту, закрепленную на внешней стороне покрытия; *1* — пленка; *2* — подложка

При определении прочности сцепления по силе отрыва ее рассчитывают на единицу ширины отрываемой пленки по формуле

$$F'_{отр} = F_{отр}/b, \qquad (5.6)$$

где $F_{отр}$ — сила, при которой отслаивается пленка, Н; $b$ — ширина захвата, отделяющего полосу пленки, м.

При измерении прочности сцепления методами отслаивания следует учитывать скорость, при которой происходит процесс. Это необходимо вследствие различия силы (работы) отслаивания на начальной стадии отрыва (статическая сила отрыва) и в процессе отделения пленки (динамическая сила отрыва), а также из-за наличия электростатической компоненты, связанной с перераспределением зарядов на межфазной границе пленка — подложка в процессе отрыва. В первом случае обычно статическая сила отрыва больше динамической. Во втором случае с ростом скорости отслаивания и изменением влажности среды, в которой производят испытания, изменяются условия «стекания» зарядов в месте разъединения покрытия с подложкой. Эти процессы могут привести к тому, что даже при строгом соблюдении технологии нанесения пленки экспериментально определяемая сила (работа) отслаивания зависит от условий испытаний.

Из изложенного следует, что при испытании на адгезию этим методом нужно знать геометрию измерения, скорость отслаивания и влажность среды. Схема определения работы адгезии методом отслаивания приведена на рис. 5.8, *д*. Работа отрыва на единицу площади контакта

$$A_{\text{отр}} = F_{\text{отр}} h/S, \tag{5.7}$$

где $S = Lb$ — площадь контакта пленки ($L$ и $b$ — длина и ширина отрыва).

Произведение $F_{\text{отр}}\ h$ — работа, совершаемая силой $F_{\text{отр}}$ на расстоянии $h$. Без учета удлинения $\Delta L$ пленки работу отрыва определяют по формуле

$$A_{\text{отр}} = F_{\text{отр}}/[b(1 - \cos\alpha)]. \tag{5.8}$$

Если сила отрыва перпендикулярна границе раздела, то $\alpha = 90°$ и $\cos\alpha = 0$, в этом случае

$$A_{\text{отр}} = F_{\text{отр}}/b. \tag{5.9}$$

При массе $m$ груза, под действием которого происходит отслаивание пленки,

$$A_{\text{отр}} = mgh/(Lb). \tag{5.10}$$

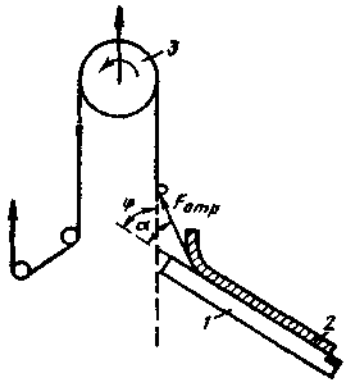
На работу отрыва влияет угол между касательной к пленке в точке отрыва и подложкой. Этот угол изменяется в процессе отрыва пленки, что отражается на экспериментально определяемой прочности сцепления. Схема измерений, позволяющая исключить это влияние, приведена на рис. 5.9 ($\alpha = \text{const}$). При такой схеме измерений в процессе отслаивания изменяется угол $\varphi$. По мере увеличения угла $\varphi$ работа отрыва уменьшается.

При определении прочности сцепления покрытия с гибкой подложкой внешняя сила может быть направлена под углом 180° к подложке. В этом случае важное значение имеет способ закрепления гибкой основы (рис. 5.10).

Для качественной оценки адгезии можно использовать липкую ленту, которую приклеивают к пленке и вместе с ней отрывают от подложки. Предварительно можно нанести на подложку с пленкой сетку продольных и поперечных царапин, т. е. разрезать пленку на ряд равных квадратов, а затем наклеить липкую ленту. После отрыва ленты с покрытием от подложки адгезию оценивают по отношению $K_S$ (%) площади $S_{\text{отр}}$ отделившейся от подложки пленки к площади $S_{\text{общ}}$ всего участка, к которому приклеена лента:

$$K_S \approx (S_{\text{отр}}/S_{\text{общ}})\,100. \tag{5.11}$$

Метод прост, не требует высокой квалификации. Его применяют в основном для качественной оценки адгезии при ее незначительных значениях. В некоторых случаях покрытие отделяется уже при нанесении сетки цара-



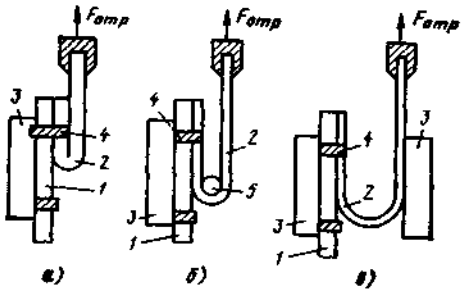




Рис. 5.9. Схема определения работы отрыва методом отслаивания пленки (покрытия): *1* — пленка, *2* — подложка; *3* — валик

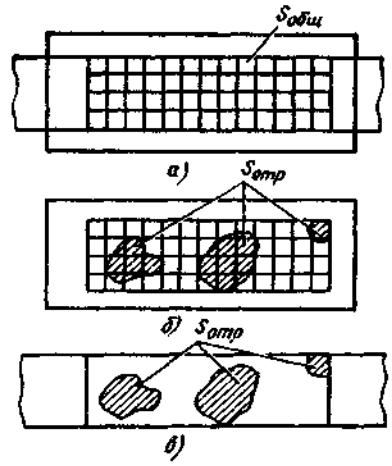
Рис. 5.10. Варианты крепления гибкой подложки с покрытием:
*а* — липкой лентой; *б* — с промежуточным валиком; *в* — плоскопараллельными пластинами; *1* — гибкая подложка; *2* — пленка-покрытие; *3* — пластины; *4* — липкая лента; *5* — валик

пин (метод решетчатого надреза). Адгезию оценивают качественно по площади поверхности отделившегося покрытия (рис. 5.11).

Разновидность метода отслаивания — отрыв пленки расщеплением системы пленка — подложка (рис. 5.12). При расщеплении под действием цилиндрического стержня возникает сила отрыва $F^{н}_{отр}$, нормальная к плоскостям пленки и подложки. При перемещении стержня под действием силы $F^{н}_{отр}$ на расстояние $\Delta L$ совершается работа

$$F^{т}_{отр}\Delta L = 2fF^{н}_{отр}\Delta L + 2b\,\Delta L A_0, \qquad (5.12)$$

где $f$ — коэффициент трения скольжения цилиндра по вновь образованным поверхностям; $b$ — ширина расщепляемого материала (образца с покрытием; причем $b \leqslant H$, где $H$ — длина стержня), $A_0$ — работа образования единицы площади новой поверхности после расщепления.



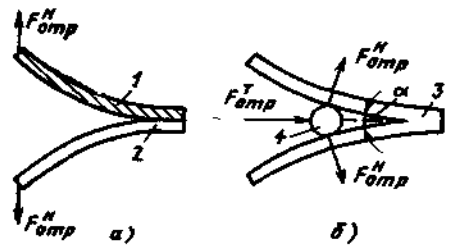




Рис. 5.12. Схемы оценки адгезии (*а*) и когезии (*б*) расщеплением:
*1* — подложка; *2* — пленка; *3* — однородный материал; *4* — стержень; $F^{н}_{отр}$ — сила, действующая на пленку и подложку; $F^{т}_{отр}$ — сила, действующая на валик

Рис. 5.11. Схемы оценки адгезии с использованием липкой ленты:
*а* — подложка с покрытием и приклеенной липкой лентой; *б* — подложка со стороны покрытия после отделения липкой ленты; *в* — липкая лента с частично отделившимся покрытием

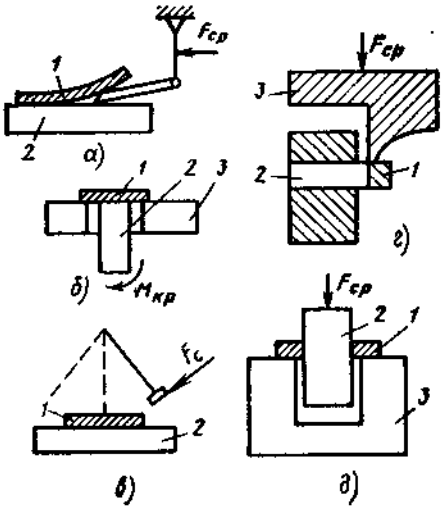
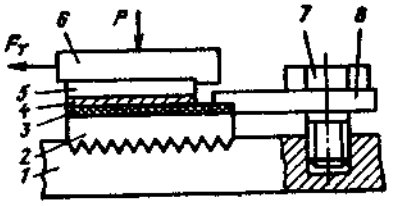



Рис. 5.13. Схемы к определению прочности сцепления при действии тангенциальной силы:

1 — пленка; 2 — подложка; 3 — кондуктор

Рис. 5.14. Схема измерения прочности сцепления тонких пленок с подложкой методом притирающего сдвига:

1 — плита для закрепления образца; 2 — пластина для приклеивания образца; 3 — клей; 4 — пленка; 5 — подложка; 6 — захват; 7 — выжимной винт; 8 — фокусирующая пластина




Нормальная сила $F^{н}_{отр} = 0{,}5\ F^{т}_{отр}/\sin\alpha$.

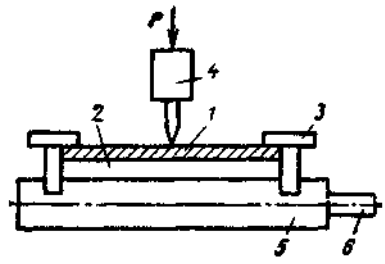
Основная расчетная формула для этого метода имеет вид

$$F^{т}_{отр} = 2b\sigma_0/(1 - f/\sin\alpha). \qquad (5.13)$$

Сила отрыва (сила, под действием которой стержень перемещается вдоль границы раздела пленка — подложка) зависит от коэффициента трения $f$ и угла расщепления $\alpha$, который в свою очередь зависит от толщины пленки и диаметра стержня.

Большая группа методов исследования адгезии покрытий включает испытания, при которых действующая сила $F_{ср}$ направлена вдоль границы раздела, т. е. тангенциальна к площади контакта покрытия с подложкой (рис. 5.13). Эта сила может нарушить адгезионный контакт, вызвав срез (рис. 5.13, *а*, *г*, *д*), сдвиг (рис. 5.13, *в*) от силы $F_c$ или кручение (рис. 5.13, *б*) под действием момента $M_{кр}$. В некоторых случаях метод тангенциального сдвига позволяет наиболее удачно учесть условия работы образца с покрытием. Одна из применяемых на практике схем измерения приведена на рис. 5.14. Плоский образец с пленкой *4* приклеивают со стороны пленки к пластине *2*. С тыльной стороны образца действует захват *6*, который прижимается к образцу вертикальной силой $P$ = const. К захвату прикладывают силу $F_т$, параллельную границе раздела между пленкой *4* и подложкой *5*. В момент смещения захвата под действием этой силы фиксируется определенное значение этой силы. Тангенциальная сила, необходимая для отрыва 1 см² площади покрытия от подложки, является мерой прочности сцепления пленки с подложкой. Для пленок Al, Cu и Au на стекле этим методом получены следующие значения адгезии (МПа) соответственно: 1,5; 0,8 и 0,3.

Особые преимущества с точки зрения простоты, малой длительности и разнообразия материалов покрытий и подложек имеет метод царапания (иногда его называют методом иглы или методом Вивера). Стальной или алмазной иглой (диаметр острия 0,003 ... 0,005 мм) проводят по поверхности пленки с возрастающей вертикальной нагрузкой на иглу до тех пор, пока пленка не отделится от подложки либо не разрушится подложка вместе с пленкой (рис. 5.15). В первом случае происходит адгезионное разрушение, во втором — когезионное. Соответственно в первом случае фиксируют на-



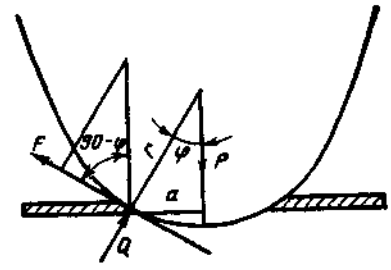




Рис. 5.15. Схема приспособления для определения прочности сцепления методом царапания:

*1* — пленка; *2* — подложка; *3* — фиксирующие винты; *4* — стойка с иглой; *5* — столик для крепления образца; *6* — направляющий винт перемещения столика с образцом

Рис. 5.16. Схема сил, действующих в точке соприкосновения иглы с поверхностью раздела пленка — подложка

грузку $P$, под действием которой появляется чистый канал шириной $a$ в покрытии (рис. 5.16). Момент образования канала либо визуально фиксируется оператором, выполняющим измерения, либо автоматически электрическим или оптическим преобразователем, работающим на проходящем (прозрачная подложка) или отраженном (непрозрачная подложка) сигнале. Метод наиболее точен при относительно твердой подложке, когда выполняется соотношение $h \ll r$ ($h$ — толщина пленки, $r$ — радиус иглы). Под действием иглы поверхность подложки вместе с нанесенной пленкой пластически деформируется. Возникающая при этом срезывающая сила $F$ максимальна на краю выемки, где и происходит разрыв пленки при $F = F_{ад}$. Зависимость между нагрузкой $P$ на иглу и срезывающей силой $F$ имеет вид

$$F = P/\left(\pi a \sqrt{r^2 - a^2}\right), \qquad (5.14)$$

где $a$ — половина ширины канала.

Простой прибор для экспресс-оценки адгезии этим методом показан на рис. 5.17. Измерения проводят следующим образом. Плоскую пластину с покрытием кладут на столик *3* и зажимают винтами *5*. Вращением рукоятки червячной передачи *4* столик вместе с образцом *2* подводят под иглу *1*. Штангу *9* с помощью груза *11* устанавливают в горизонтальное положение (штанга свободно вращается вокруг оси *10* в вертикальной плоскости) так, чтобы игла касалась поверхности образца. При этом на иглу действует вертикальная нагрузка

$$P = mg(l_1 + l_2)/l_2, \qquad (5.15)$$

где $m$ — масса груза в чашке.

Под действием передачи *4* подложка с пленкой перемещается под иглой на расстояние 1 см. Если в покрытии образуется чистый канал, нагрузку на иглу уменьшают и образец вновь перемещают под иглой на 1 см. Если при данной нагрузке пленка не отделяется, нагрузку увеличивают. Окончатель-

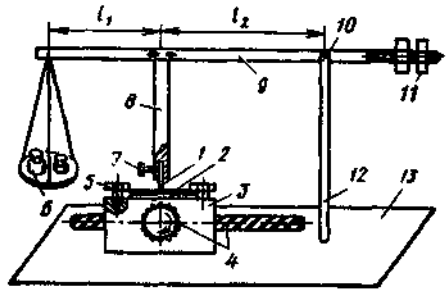



Рис. 5.17. Устройство для контроля адгезии методом царапания:

*1* — игла; *2* — образец; *3* — столик для крепления образца; *4* — червячная передача; *5* — винты для крепления образца; *6* — весы; *7* и *8* — винт и балка для крепления иглы; *9* — штанга; *10* — ось; *11* — груз; *12* — стойка; *13* — плита

но вычисляют нагрузку на иглу, при которой отделяется пленка или разрушается подложка вместе с пленкой. Разрушение считают адгезионным, если удаление пленки с подложки можно обнаружить с помощью микроскопа при 40-кратном увеличении даже при одном малом пятне (под иглой и в пределах окружности и вокруг нее радиусом 1 см). Метод применяют как сравнительный, так как он не учитывает свойства материала подложки, пленки и иглы. Его можно рекомендовать при отработке технологических режимов подготовки поверхности к металлизации, оптимизации режима при однотипных подложках. Простота и экспрессность метода позволяют рекомендовать его: при изучении параметров осаждения и других технологических факторов для определения оптимальных с точки зрения адгезии значений; при выборе покрытий с максимальной прочностью сцепления; при изучении влияния старения, состава атмосферы на адгезионные характеристики покрытия; при выявлении зон наихудшей адгезии для корректировки режима нанесения покрытия.

При прочности сцепления 0,03 ... 3,0 МПа погрешность измерений составляет 5 %. Нижний предел этого диапазона легко уменьшить использованием иглы большего радиуса закругления, верхний — ограничен напряжениями в подложке, которые могут привести к растрескиванию или раскалыванию при больших нагрузках на иглу.

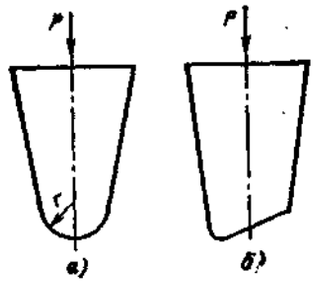
Характер канала и нагрузка, соответствующая его появлению в покрытии, зависят от состояния иглы. При хорошем сцеплении покрытия с основой нагрузки на иглу достаточно велики и игла быстро изнашивается; поэтому периодически необходимо контролировать состояние иглы, особенно при больших нагрузках образования канала. Для этого используют обычный микроскоп с небольшим увеличением. Если игла в процессе испытаний изменила первоначальную форму (рис. 5.18), необходимо иглу заменить и повторить измерения при нагрузках, близких полученным при появлении канала.

Описанный метод расширяет возможности автоматизации процесса измерения с использованием современной измерительной и вычислительной техники. Специальный алгоритм учитывает влияние таких параметров, как механические характеристики подложки, пленки и иглы, толщина пленки и радиус иглы. Значения прочности сцепления автоматически записываются на перфоленте. Необходимо отметить еще одно преимущество метода. С его помощью можно исследовать влияние толщины покрытия на адгезию для одного образца с переменной толщиной.

В ряде случаев, особенно при нанесении отражающих пленок, необходимо многократно протирать отражающую поверхность со стороны пленки; поэтому иногда для оценки адгезии используют метод истирания. При этом адгезию оценивают по числу протираний до момента истирания пленки под действием истирающего элемента определенной конфигурации, прижимаемого к поверхности пленки при постоянной нагрузке. Необходимо также учитывать геометрию и характер перемещения истирающего элемента и действующую на него вертикальную нагрузку.

Рассмотренные методы измерения прочности сцепления можно отнести к разрушающим методам практической оценки качества сцепления покрытия с основой.

В настоящее время нет надежного неразрушающего метода оценки адгезии покрытий. Для качественной оценки адгезии металлических пленок разработан метод исследования кинетики нестационарного реиспарения атомов металла при формировании пленок в вакууме. Это неразрушающий метод качественного контроля адгезии формируемых покрытий. Поток атомов ме-



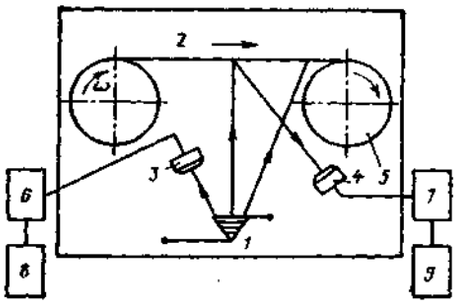




Рис. 5.18. Характерный вид иглы до (*а*) и после (*б*) испытаний при больших нагрузках

Рис. 5.19. Схема измерения коэффициента реиспарения в начальной стадии металлизации рулонных материалов для оценки адгезии:

*1* — испаритель; *2* — подложка; *3* — кварцевый датчик падающего потока вещества; *4* — кварцевый датчик отраженного потока вещества; *5* — камера металлизации; *6* и *7* — измерители соответственно скорости осаждения и толщины осажденных пленок; *8* и *9* — самопишущие приборы

талла попадает от испарителя *1* (рис. 5.19) на подложку *2* и на кварцевый датчик *3*, соответствующая запись скорости испарения (по приросту массы пленки металла на датчике в единицу времени) производится на ленте прибора *8*. При попадании потока атомов от испарителя на подложку часть атомов отражается от ее поверхности. Особенно сильное отражение характерно для начальной стадии испарения и конденсации до образования сплошной пленки. Отраженный поток атомов попадает на датчик *4* реиспаренного потока. Скорость отражения фиксируется по приросту массы потока отраженных атомов прибором *9*. Отношение масс отраженных и испаренных атомов характеризует коэффициент конденсации металла на разных стадиях образования и роста пленки в процессе ее получения.

Экспериментально установлено, что при металлизации адгезия термовакуумных пленок возрастает с уменьшением коэффициента реиспарения на начальных стадиях и времени установления стационарного режима реиспарения — при $\tau > \tau_0$ коэффициент реиспарения практически постоянен. На рис. 5.20 приведены кривые кинетики реиспарения атомов меди при получении пленок на кремнии. Адгезию контролировали дополнительно методами нормального отрыва и царапания. Метод применим при получении пленок термовакуумным испарением для прогнозирования адгезии и контроля качества подготовки поверхности под металлизацию. Несомненное преимущество метода — возможность реализации обратной связи при управлении

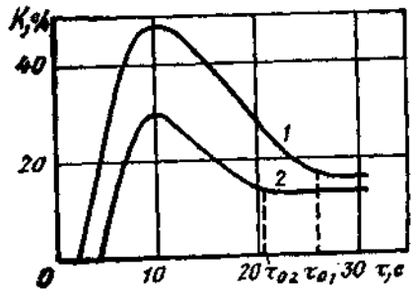



Рис. 5.20. Временные зависимости коэффициента реиспарения *K* меди на начальной стадии осаждения ее паров на поверхности кремния:

*1* — после тонкой химической очистки (вариант неудовлетворительной адгезии); *2* — после плазменной очистки (вариант удовлетворительной адгезии)

параметрами металлизация в автоматическом режиме работы вакуумных установок.

Рассмотренные методы измерения или качественной оценки прочности сцепления пленок с подложками имеют определенные преимущества и недостатки. При выборе метода измерения прочности сцепления пленки с основой в первую очередь следует учитывать функциональное назначение пленки (покрытия) и условия реальной эксплуатации покрытия. Большое значение имеют простота метода и воспроизводимость результатов при измерении.

## 5.2. Контроль защитных свойств покрытий

Наиболее достоверную информацию о защитных свойствах вакуумных покрытий можно получить только по результатам натурных испытаний. Однако проведение натурных испытаний связано с определенными трудностями. В связи с этим проводят ускоренные испытания с последующим пересчетом полученных данных на ожидаемые при длительных испытаниях или при эксплуатации в реальных условиях. Рассмотрим некоторые из наиболее часто применяемых стандартных методик, позволяющих выполнить контроль и анализ защитных свойств покрытий.

**Пористость покрытий.** Основная причина коррозионного разрушения металлизированной продукции — наличие пор в осажденных покрытиях. Пористость покрытий является косвенным показателем технологического режима напыления и может служить параметром оптимизации процесса нанесения защитных покрытий [3]. С другой стороны, пористость определяет защитные свойства покрытий, характер протекания физико-химических процессов в системе покрытие — подложка и может влиять на другие характеристики покрытий — износостойкость, теплопроводность и электрическую проводимость, механические свойства и др.

Процессы, приводящие к образованию сквозных пор в вакуумных покрытиях, детально рассмотрены в работах [13]. Ниже приведены некоторые практические приемы определения пористости, которые может применять оператор вакуумных установок при отработке и оптимизации технологических параметров получения покрытий.

Ферроксильный метод наиболее широко применяют при анализе пористости защитных вакуумных покрытий [13, 17]. Метод основан на том, что под действием определенных реактивов в каналах пор образуются продукты реакции материала основы, имеющие определенную окраску. Число пор подсчитывают визуально после погружения образцов с покрытием на определенное время в реактив. Этим методом можно оценивать только сквозные поры в покрытии; диаметр регистрируемых пор, как правило, не менее 6 ... 10 мкм.

При анализе пористости металлических покрытий на железе и низколегированной стали в качестве реактива используют железосинеродистый калий (красную кровяную соль), а также раствор, содержащий 200 г/л $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ и 30 г/л концентрированной $H_2SO_4$.

Метод испытания в растворах применяют для определения числа пор, которые становятся очагами коррозионного разрушения в условиях эксплуатации. В качестве испытательных сред, имитирующих условия эксплуатации, используют 3%-ный раствор NaCl, водные растворы кислот различной концентрации, органические среды [13]. Пористость оценивают по числу очагов поражения, проявившихся на поверхности покрытий после испытаний в растворе в течение определенного времени (3 ...

5 суток в зависимости от степени агрессивности среды и материала покрытия).

Разновидность этого метода — определение пористости по объему газа, выделяющегося в течение определенного времени при погружении образцов с покрытиями в раствор. Метод использован для определения пористости алюминиевых покрытий на проволоке из железа с использованием в качестве агрессивной среды 15%-ного водного раствора $HNO_3$. Параллельно проверяют уменьшение массы образцов при стандартных условиях испытаний ($\tau = 3$ ч, $T = 293$ К) и массу железа в растворе химическим методом. Установлено, что масса железа в растворе, объем выделившегося газа и уменьшение массы линейно зависят от плотности тока при анодировании алюминиевых покрытий.

Метод анодирования применяют преимущественно при оценке пористости алюминиевых покрытий на стали. Результаты определения пористости этим методом хорошо согласуются с данными, полученными другими методами. При анодировании алюминиевого покрытия основные дефекты образуются в порах диэлектрической пленки естественного оксида, вследствие чего плотность тока возрастает с увеличением пористости.

Образец стали с нанесенным на ее поверхность алюминиевым покрытием помещают в водный раствор $NaCl + H_2SO_4$ при определенном соотношении компонентов; в этот же раствор помещают свинцовую пластинку, выполняющую роль катода. Затем на электродах создают разность потенциалов порядка 10 ... 15 В и измеряют плотность тока через каждые 15 с в течение 1 мин. Плотность тока определяется, в основном, сквозной пористостью алюминиевой пленки и возрастает с увеличением пористости.

Метод стравливания основы относится к разрушающим методам. Его применяют для определения сквозной пористости покрытий из Al, Ti, Cr, Cu, Sn, Zn, Pb, Cd и других металлов и сплавов, нанесенных на сталь. В зависимости от материала покрытия подбирают растворители, которые обеспечивают полное удаление основы без повреждения пленки. Подсчет числа сквозных пор, а также определение их размеров выполняют визуально наблюдением на просвет либо по микрофотографиям с различным увеличением.

Для анализа пористости алюминиевых и титановых покрытий на стали рекомендуют применять раствор, содержащий (по объему) 75 % $CuSO_4$ и 25 % концентрированной $HNO_3$. Раствор эффективно удаляет сталь, не вызывая появления дополнительных дефектов (пор) в покрытии и не увеличивая размеры имеющихся пор.

Электрофотографический метод заключается в следующем. На исследуемую поверхность накладывают фотобумагу и через образец пропускают постоянный ток небольшой плотности (образец является анодом); в результате изменяется окраска в местах трещин и пор. При практической реализации метода необходимо подобрать такие условия эксперимента, при которых в раствор переходят только ионы материала основы, а покрытие не претерпевает каких-либо изменений. Как метод экспрессного анализа пористости покрытий электрофотографию применяют крайне ограниченно.

Гравиметрический метод используют для определения сквозной пористости покрытий

$$n = S/S_0, \tag{5.16}$$

где $S$ — суммарная площадь поверхности, занимаемой порами; $S_0$ — площадь поверхности покрытия, подвергаемого испытаниям.

Для оценки $n$ определяют массы стальных образцов одинаковой площади с покрытием $m_1$ и без покрытия $m_{10}$. Затем опускают оба образца в раствор, который интенсивно растворяет железо и не действует на материал покрытия. Образцы протравливают в течение определенного времени, взвешивают и определяют массы образца с покрытием $m_2$ и без покрытия $m_{20}$ после травления. Пористость

$$n = S/S_0 = (m_1 - m_2)/(m_{10} - m_{20}) \qquad (5.17)$$

при одинаковой площади поверхности образцов обоих видов. Разность $m_{10} - m_{20}$ соответствует уменьшению массы незащищенной стали.

Метод наполнения пор применяют при оценке пористости покрытий с порами минимальных размеров, не различаемыми через микроскоп при большом увеличении (размер пор 0,05 ... 0,10 мкм).

Перед испытаниями образец с покрытием выдерживают в эксикаторе в течение 24 ч. Затем взвешивают на микровесах и определяют первоначальную массу $m_1$ образца. После взвешивания образец помещают в сосуд, содержащий смазочное масло при температуре 423 К; при этом масло заполняет поры в покрытии. Образец охлаждают вместе с сосудом до $T = 293$ К, извлекают и удаляют остатки масла с поверхности фильтровальной бумагой. Затем образец повторно взвешивают (определяя массу $m_2$) и рассчитывают объем пор в покрытии, к которым открыт доступ с поверхности,

$$V = (m_2 - m_1)/\rho, \qquad (5.18)$$

где $\rho$ — плотность масла.

Пористость покрытия, %,

$$n = (V/V_0)\,100 = [(m_2 - m_1)/(\rho h S)]\,100, \qquad (5.19)$$

где $V_0$ и $S$ — объем и площадь поверхности анализируемого участка покрытия; $h$ — толщина покрытия.

Точность определения пористости этим методом зависит от тщательности удаления остатков масла с поверхности образца. Процесс удаления масла с поверхности можно контролировать различными методами, наиболее точный из которых — метод оптической поляризации.

Метод гидростатического взвешивания наиболее широко используют в последнее время при определении пористости различных покрытий. Однако особенности структуры конденсационных покрытий, а также малые размеры образцов для исследования обусловливают значительную погрешность измерений (100 ...140 %). Рекомендуют применять модифицированный вариант метода гидростатического взвешивания [3], который позволяет снизить погрешность на 5 ... 20 %. Используют подвеску для образцов в виде тонкой (0,03 ... 1,0 мм) проволоки из меди или платины и многократно взвешивают образец, насыщенный жидкостью, через контролируемые промежутки времени (15 ... 30 с). Многократным взвешиванием исключают погрешности, связанные с испарением жидкости с поверхности образца во время взвешивания. Истинную массу $m_н$ образца, насыщенного жидкостью, находят экстраполяцией зависимости $m_н = f(\tau)$. Искомую открытую пористость $П_о$, общую пористость $П_{общ}$, а также плотность $\rho_п$ покрытия, отделенного от основы, рассчитывают по формулам:

$$П_о = [(m_н - m_с)/(m_н - m_ж)]\,100; \qquad (5.20)$$

$$\rho_п = \rho_ж m_с/(m_н - m_ж); \qquad (5.21)$$

$$П_{общ} = (1 - \rho_п/\rho)\,100, \qquad (5.22)$$

где $m_c$, $m_н$ и $m_ж$ — массы образцов соответственно сухого, насыщенного жидкостью и погруженного в жидкость; $\rho_ж$ и $\rho$ — плотность соответственно жидкости и образца (значение $\rho$ определяют пикнометрическим методом).

Методика наиболее универсальна, но применительно к задачам исследования защитных свойств покрытий имеет существенный недостаток. С ее помощью выявляют все поры, имеющиеся в покрытии, в том числе и те, которые не становятся очагами коррозионного разрушения. В связи с этим по данным пористости, определенным методом гидростатического взвешивания, невозможно судить о защитных свойствах покрытий.

Изложены практически все известные методы определения пористости, которые можно применять при анализе защитных свойств покрытий. Для выбора той или иной методики оператор должен исходить из задач контроля с учетом физико-химических свойств материала покрытия и основы.

**Коррозионная стойкость.** В практике лабораторных исследований применяют следующие методы оценки коррозии различных материалов, в том числе покрытий:

электрохимические — измерение электродных потенциалов, поляризационных кривых, поляризационного сопротивления, фиксации изменений коррозионной среды под действием протекающих в ней процессов;

электрические (контактные) — измерение омического сопротивления по постоянному току или по току низкой частоты; измерения сопротивления при высоких частотах с использованием поверхностных эффектов;

электромагнитные — измерение изменения плотности магнитного потока, токовихревой, измерение затухания СВЧ-электромагнитного поля, распространяющегося вдоль корродирующей поверхности;

ультразвуковые — исследование затухания или рассеяния поверхностных ультразвуковых волн, сплошного прозвучивания образца, резонансный;

радиоизотопные — измерение убывания интенсивности излучения в процессе коррозии, возрастания интенсивности излучения радиоактивных продуктов коррозии, накопления радиоактивного изотопа коррозионного агента среды на поверхности образца и др.;

оптические — металлографический, рентгенографический, электронографический, инфракрасная спектроскопия;

теплового эффекта:

метод, основанный на эффекте Мессбауэра;

внутреннего трения.

Анализ коррозионного поведения различных систем с использованием перечисленных методов могут выполнять лица, имеющие специальную подготовку. В практике натурных и ускоренных коррозионных испытаний широко применяют метод визуальной оценки коррозионной стойкости материалов и покрытий благодаря его экспрессности и удобству определения степени и характера коррозионного разрушения. Оценку выполняют по площади пораженной поверхности, причем методы количественной оценки стандартизованы.

В СССР предусмотрена количественная оценка по показателю коррозии $C$ и виду коррозионного разрушения покрытий и основного материала. Для определения показателя коррозии $C$ выполняют следующее. На образец накладывают пластину из прозрачного материала площадью не менее 50 см² с нанесенной на ее поверхность сеткой (3×5 мм) царапин. Показатель коррозии, %,

$$C = (N_1/N)\,100, \qquad (5.23)$$

где $N_1$ — число прямоугольников, имеющих один или несколько очагов коррозии; $N$ — общее число прямоугольников на поверхности образца.

Защитные свойства и коррозионную стойкость покрытий оценивают с использованием вычисленных по формуле (5.23) значений $C$ по десятибалльной шкале (табл. 5.1).

Таблица 5.1

**Десятибалльная шкала для определения показателя коррозии**

| Балл | Показатель коррозии C, %, при наличии дефекта | | |
|---|---|---|---|
| | точки, пятна покрытия | вздутия покрытия | очаги коррозии основного металла |
| 10 | Отсутствуют | Отсутствуют | Отсутствуют |
| 9 | Менее 0,5 | | |
| 8 | 0,5...1,0 | | |
| 7 | 1,0...1,5 | | |
| 6 | 1,5...2,0 | | |
| 5 | 2,0...3,0 | Менее 2,5 | |
| 4 | 3,0...6,0 | 2,5...5,0 | Менее 5,0 |
| 3 | 6,0...12,0 | 5,0...10,0 | 5,0...15,0 |
| 2 | 12,0...25,0 | 10,0...25,0 | 15,0...35,0 |
| 1 | 25,0...35,0 | 25,0...50,0 | 35,0...50,0 |

С точки зрения практической реализации наиболее прост гравиметрический метод контроля и анализа коррозионных потерь при испытаниях в агрессивных средах. Оператор может легко выполнить контроль при отработке технологических параметров получения защитных покрытий. Порядок проведения опытов следующий. Взвешивают образцы до начала испытаний (определяют массу $m_1$), рассчитывают площадь поверхности $S$, проводят испытания в течение определенного времени $\tau$, снова взвешивают образец (масса $m_2$) и рассчитывают усредненный показатель скорости коррозии, г/(м²·ч),

$$k_m^- = (m_1 - m_2)/(S\tau). \qquad (5.24)$$

Перед взвешиванием испытанных образцов с их поверхности удаляют продукты коррозии механическим, химическим или электрохимическим методами [17]. Коррозионную стойкость оценивают по десятибалльной шкале, в соответствии с которой материалу в зависимости от значений $k_m^-$ присваивают определенный балл и группу коррозионной стойкости: 1 — совершенно стойкие; 2, 3 — весьма стойкие; 4, 5 — стойкие; 6, 7 — пониженно стойкие; 8, 9 — малостойкие; 10 — нестойкие.

В лабораторной практике и в производственных условиях применяют и другие методы коррозионных испытаний. Подробный анализ этих методов приведен в работе [8].

**Некоторые стандартные методы ускоренных коррозионных испытаний.** Использование стандартных методов испытаний на коррозионную стойкость повышает достоверность результатов и позволяет сравнивать данные, полученные различными исследователями. Это позволяет при конструировании изделий объективно и обоснованно выбирать покрытия, обеспечивающие надежную защиту от воздействия окружающей среды.

Стандартизацию методов ускоренных коррозионных испытаний осуществляют по двум направлениям: стандартизация общих методов, предназначенных для покрытий любых видов с целью получения сравнительной характеристики их коррозионного поведения; стандартизация методов испытаний покрытий определенного вида. Ниже приведены характеристики некоторых стандартных испытаний, широко применяемых в СССР и за рубежом при анализе защитных свойств покрытий, в том числе и вакуумных. Методы достаточно просты и могут быть освоены оператором установок без специальной подготовки.

Испытания по методу CASS. Метод разработан для анализа коррозионного поведения никелевых покрытий на стали, однако его приме-

няют при оценке защитных свойств и других покрытий [17]. Используют раствор, включающий 50 г/л NaCl и 5 г/л CuCl; pH раствора доводят до 3,0 ... 3,2 уксусной кислотой.

Испытания проводят в камере при температуре 322 ... 323 К в течение 16 ч; раствор распыляется внутри камеры с осаждением на горизонтально расположенные образцы; расход раствора 1,5...2,0 мл/ч. Воздух в камере предварительно прогревают и увлажняют пропусканием через дистиллированную воду температурой (328±3) К. После каждого цикла испытаний образцы промывают водой (температура 320 К), сушат и исследуют.

По данным лабораторий США, один цикл испытаний по методу CASS (16 ч в камере + 8 ч охлаждения) соответствует эксплуатации в течение 1 года в сильно загрязненной промышленной атмосфере.

Испытания по методу Корродкот. Метод разработан для испытаний деталей внешнего оформления автомобилей из сталей или цинковых сплавов с хромовым покрытием.

На поверхность образцов наносят пасту следующего состава, г/л: каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) — 600; $CuNO_3 \cdot 3H_2O$ — 0,7; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ — 3,3; $NH_4Cl$ — 20. Затем образцы высушивают и помещают на 20 ч (1 цикл) в камеру при $T = 313$ К и относительной влажности 100 %. После извлечения цинковых образцов из камеры пасту смывают водой, затем образцы сушат и исследуют. На образцах из стали сначала подсчитывают число очагов коррозии, после чего пасту смывают.

Один цикл испытаний (20 ч) соответствует эксплуатации в течение 8 мес. в морской атмосфере или одному циклу испытаний по методу CASS.

В практике лабораторных исследований применяют разновидность метода Корродкот — образцы, покрытые пастой указанного состава, помещают в камеру, в которой диспергирован раствор хлорида железа и хлорида аммония при температуре 221,9 К, и выдерживают в течение 16 ч.

Испытания в камере соляного тумана проводят для исследования коррозионного поведения материалов (металлов, сплавов и покрытий) в морской атмосфере. В стандартных испытаниях применяют раствор, содержащий 30 г/л NaCl, который распыляют в камере из расчета 1,0 ... 2,0 см³/ч раствора на 1 см² горизонтальной поверхности образцов. Обязательное условие проведения испытаний — постоянное наличие влаги на поверхности. Один цикл испытаний образцов составляет 26 ч.

По методу ASS (США) испытания проводят аналогично, но используют раствор, содержащий 50 г/л NaCl и подкисленный до pH = 3,2 ...3,5 уксусной кислотой. Испытания проводят при $T = 308$ К; продолжительность одного цикла 24 ч; общее число циклов 3.

Стандарт ASTM (США) предусматривает испытания в камере солевого тумана с использованием в качестве рабочей среды раствора NaCl (200 г/л) при $T = 288$ ... 298 К.

Испытания переменным погружением в раствор лишены недостатка испытаний в камере соляного тумана. В частности, воспроизводятся периодические процессы высыхания и увлажнения, которым обычно подвергается поверхность образцов при испытаниях в естественных условиях.

При испытаниях деталей внешнего оформления автомобилей обычно используют раствор NaCl и $CaCl_2$ с добавлением сульфата и тиосульфата натрия; о коррозионной стойкости судят по истечении 288 циклов испытаний.

Для испытаний конструкционных сталей и различных покрытий на них используют раствор NaCl (pH = 4). Раствор обновляют после каждого цикла (1 ч погружения и 1 ч сушки под вентилятором). Оптимальный срок

для получения достоверной информации о коррозионном поведении материалов — 3 мес.

Испытания в камере солевого тумана успешно заменяет метод полного погружения в раствор, содержащий $H_2O_2$ и другие компоненты. Метод применяют для исследования коррозионной стойкости железа, стали, алюминия, оцинкованной жести и нанесенных на них металлических защитных покрытий. Коррозионную стойкость оценивают стандартными методами по коррозионным потерям, степени разрушения покрытий, наличию вздутий, пузырей и др.

Примерные составы растворов: для стали — 50 г/л NaCl, 10 мл/л 100%-ной уксусной кислоты, 5 г/л 30 %-ной $H_2O_2$ (pH = 3); для цинка — 50 г/л NaCl, 10 мл/л 30%-ной $H_2O_2$ (pH = 6). Выдержка образцов окрашенной стали в растворе с pH = 6 при $T$ = 310 К в течение 15 ч соответствует выдержке в том же растворе в течение 30 ч при $T$ =296 К или испытаниям в течение 336 ч в камере соляного тумана. Выдержка оцинкованной стали в растворе с pH =6 при $T$ = 296 К в течение 24 ч соответствует испытаниям в течение 336 ч в камере соляного тумана.

Испытания при переменном погружении наиболее удобны для реализации в лабораторных и производственных условиях, не требуют специальной подготовки и могут быть использованы оператором установок при экспресс-анализе качества металлизируемой продукции.

Испытания в атмосфере с примесью диоксида серы применяют для анализа коррозионной стойкости различных изделий и металлических покрытий в промышленной атмосфере. Испытания проводят в замкнутом объеме (например, в эксикаторе) с искусственной атмосферой, содержащей 0,1 % $SO_2$ (по объему), $H_2SO_4$, $Na_2SO_3$ и дистиллированную воду. В ходе испытаний 1 раз в 72 ч раствор обновляют добавлением $Na_2SO_3$. Коррозионную стойкость оценивают стандартными методами; сроки испытаний определяют в зависимости от вида испытываемых деталей.

Концентрацию агрессивного агента ($SO_2$) рассчитывают с учетом объема эксикатора и соотношения объемов раствора $V_р$ и свободного пространства $V_п$. Рассмотрим типичный пример расчета состава рабочей атмосферы для эксикатора вместимостью 3 л при $V_р : V_п$ = 1:4. Реакции получения $SO_2$ имеют вид

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_3;$$
$$H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2\uparrow .$$

Масса $SO_2$, соответствующая его объемной доле 0,1 % в 1 л раствора, составляет 0,32 г, в 0,6 л раствора — 0,192 г. В воздухе при давлении 99,7 кПа объем одной молекулы $SO_2$ (молекулярная масса $M$ = 64) составляет 22,4 л; тогда $x$ = 64/22,4 = 2,9. При давлении 99,7 Па масса $SO_2$ в 1 л раствора составляет 2,9·0,001 = 0,0029 г. При этом объемная доля $SO_2$ равна 0,1 %. Объем эксикатора, свободный от жидкости, равен 2,4 л; при этом масса $SO_2$ составляет 0,0029·2,4 = 0,007 г·л. Для получения 0,2 г $SO_2$ необходимо 0,4 г $Na_2SO_3$ ($M_{Na_2SO_3}$ = 126; $M_{SO_2}$ = 64) и $x$ = 0,2·126/64= = 0,4 г.

Необходимая для реакции масса серной кислоты ($M_{H_2SO_4}$ = 98) $x_{H_2SO_4}$ = 98·0,4/126 = 0,31 г.

Испытания проводят при относительной влажности 98 %. В этом случае берут 49 г/л $H_2SO_4$; 1 раз за 72 ч обновляют атмосферу $SO_2$ добавлением 0,4 г $Na_2SO_3$. Перед добавлением $Na_2SO_3$ эксикатор тщательно просушивают.

Таблица 5.2

**Данные к выбору метода испытаний с учетом условий размещения образцов**

| Условия размещения (предполагаемые условия эксплуатации) | Методы испытаний для атмосферы | | |
|---|---|---|---|
| | сельской | промышленной | морской |
| На открытом воздухе, под навесом и в закрытых помещениях без искусственно регулируемых условий | Б | Г | Д, Е |
| В закрытых помещениях с искусственно регулируемыми климатическими условиями | А | В | А |

Методы сравнительных испытаний на коррозионную стойкость и защитную способность покрытий предполагают получение данных: по коррозионной стойкости покрытий одного типа, отличающихся по технологии получения, видам дополнительной обработки, толщине и др.; по коррозионной стойкости и защитной способности вновь получаемых покрытий, при этом параллельно следует испытывать известные покрытия, аналогичные разрабатываемым по назначению и коррозионному поведению.

Методы испытаний классифицированы следующим образом: А — при повышенных температуре и влажности без конденсации влаги; Б — при повышенных относительной влажности воздуха и температуре с периодической конденсацией влаги; В — при повышенных относительной влажности воздуха, температуре и воздействии диоксида серы без конденсации влаги; Г — при повышенных относительной влажности воздуха, температуре и воздействии диоксида серы с периодической конденсацией влаги; Д — при воздействии соляного тумана; Е — при переменном погружении в электролит.

Недостаток метода — невозможность использования получаемых данных для прогнозирования поведения покрытий в реальных условиях эксплуатации. Конкретный метод испытаний выбирают с учетом загрязненности атмосферы коррозионно-активными агентами и условий эксплуатации (табл. 5.2).

Испытания проводят непрерывно; осматривают образцы в течение первой недели — ежедневно, в течение первого месяца — через 3 ... 5 сут, затем — через каждые 10 сут. Результаты испытаний оценивают в соответствии с выбранными критериями: визуально, по изменению массы, по изменению оптических свойств, по глубине очагов коррозии, по изменению электрических свойств, по изменению механических свойств.

Коррозионную стойкость и защитную способность покрытий оценивают: при точечной коррозии (очаг с $S \leqslant 1{,}5$ мм$^2$) — методом сетки, при коррозии пятнами и наличии вздутий — по отношению площади пораженной поверхности к общей площади исследуемой поверхности.

Кроме того, об интенсивности коррозионных процессов можно судить по изменению массы образцов; количественный показатель

$$k = cV/S, \tag{5.25}$$

где $c$ — концентрация ионов определяемого металла в коррозионной среде, г/см$^3$; $V$ — объем раствора, см$^3$; $S$ — площадь исследуемой поверхности, см$^2$.

Расчетно-экспериментальный метод (ГОСТ 9.040—74) предназначен для анализа коррозионного поведения анод-

ных покрытий; не рекомендуется для алюминия, магния и его сплавов, коррозионно-стойких и высокопрочных сталей.

Основная расчетная формула для определения ожидаемых коррозионных потерь $M$, г/м², за 1 год эксплуатации имеет вид

$$M = (K^0_{адс} + ac)\,\tau_{адс} + K^0_{фаз}\,\tau_{фаз}, \qquad (5.26)$$

где $K^0_{адс}$ и $K^0_{фаз}$ — скорости коррозии под соответственно адсорбционной и фазовой пленками влаги, г/(м²·ч); $a$ — ускорение коррозии под адсорбционной пленкой влаги при наличии в атмосфере коррозионного агента, г/(м²·ч) [для промышленной атмосферы рассчитывают $a = a_1$ по $SO_2$, для морской атмосферы — $a = a_2$ по $Cl^-$]; $c$ — концентрация коррозионного агента в воздухе; $\tau_{адс}$ и $\tau_{фаз}$ — продолжительности увлажнения поверхности соответственно адсорбционной и фазовой пленками влаги, ч/г.

В расчетах не учитывают: коррозионные потери при относительной влажности менее 70 %; изменение скорости коррозии при относительной влажности 70 ... 100 %; изменение скорости коррозии из-за отклонений температуры и содержания загрязнений в воздухе от их средних значений; изменение скорости коррозии под фазовой пленкой влаги при наличии в атмосфере коррозионно-активных агентов.

Параметр $K^0_{адс}$ определяют следующим образом. Проводят испытания в камере искусственного климата в течение 60 сут при относительной влажности 95 % и температурах 278; 293 и 313 К. Образцы вынимают из камеры через 10; 20; 40 и 60 сут. Критерием оценки является изменение массы образцов, которую определяют взвешиванием после предварительной выдержки в эксикаторе с силикагелем в течение 24 ч. Затем рассчитывают среднее арифметическое изменений массы образцов и строят кривые «коррозионные потери — время» при соответствующих температурах. Установившееся значение скорости коррозии $K$ вычисляют по линейным участкам кривых для каждой температуры испытаний

$$K = (m_2 - m_1)/(\tau_2 - \tau_1), \qquad (5.27)$$

где $m_2$ и $m_1$ — коррозионные потери за время соответственно $\tau_2$ и $\tau_1$ (ч), г/м².

Далее строят рабочую кривую в системе координат $K^0_{адс}$ — $T$.

Методика определения параметра $K^0_{фаз}$ аналогична. Образцы выдерживают в камере при влажности 100 % и температурах 278; 293 и 313 К. Через каждые 4 ч в течение 5 мин проводят образцы, обрызгивают с интенсивностью искусственного дождя (3.... 10 мм/мин).

Для определения $a_1$ или $a_2$ образцы выдерживают в камере при относительной влажности 95%, температуре 293 К и концентрации $SO_2$ 0,5; 2,0 и 6,0 мг/м³. Затем, используя значения $k$, полученные при испытании в атмосфере $SO_2$, строят кривые в системе координат $K_{SO_2}$ — $c_{SO_2}$; на кривых выбирают участок в области концентраций $SO_2$, близких к реальным и аппроксимируют его прямой. Тогда

$$a_1 = (K^{(2)}_{SO_2} - K^{(1)}_{SO_2})/(c^{(2)}_{SO_2} - c^{(1)}_{SO_2}). \qquad (5.28)$$

Зная коррозионные потери $m$ металла за первый год эксплуатации, можно рассчитать предполагаемые $m_\tau$ потери за длительное время:

$$m_\tau = m\tau^n, \qquad (5.29)$$

где $n$ — коэффициент, учитывающий влияние продуктов коррозии на скорость коррозионного процесса.

Для вновь разрабатываемых сплавов коэффициент $n$ определяют по результатам испытаний на климатических испытательных станциях.

Рассмотренные методы контроля и анализа защитных свойств покрытий охватывают практически все методики, которые оператор установок может использовать при отработке технологических режимов нанесения защитных вакуумных покрытий с требуемыми характеристиками. Проведение испытаний и обработка результатов наблюдений не требуют специальной подготовки при опытной реализации большей части методик.

## 5.2. Определение механических свойств покрытий

Для получения вакуумных покрытий с заданными механическими свойствами необходимо определять твердость, износостойкость, напряжения в покрытиях. Поверхности образцов перед исследованием твердости обычно подвергают резке, шлифованию, полированию и травлению. Механическую обработку выполняют, как правило, шлифовальной бумагой (с постепенно уменьшающейся зернистостью абразива) с последующим полированием тканью с нанесенным на нее абразивным порошком ($Al_2O_3$, $MgO$ или алмазная пудра). Техника полирования зависит от природы металла и задач наблюдения. Поверхность испытуемого образца должна быть блестящей, свободной от посторонних веществ.

При измерении твердости металлов по Виккерсу наконечник в форме правильной четырехугольной пирамиды вдавливается в испытуемый образец под действием нагрузки, приложенной в течение определенного времени. После удаления нагрузки измеряют диагональ отпечатка на поверхности образца (рис. 5.21).

Твердость по Виккерсу (ГОСТ 2999—75)

$$HV = \frac{2P \sin(\alpha/2)}{d^2} = 1{,}8544P/d^2, \qquad (5.30)$$

где $P$ — нагрузка, Н; $\alpha = 136°$ — угол между противоположными гранями пирамиды при вершине; $d$ — среднее арифметическое длин диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

При измерении твердости алмазной пирамидой применяют следующие нагрузки, Н: 50; 100; 200; 300; 500 и 1000. Можно использовать и меньшие нагрузки при наличии соответствующих приборов.

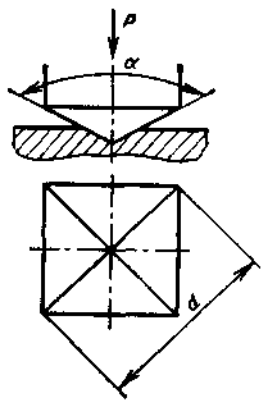



Рис. 5.21. Схема измерения твердости по Виккерсу

Минимальная толщина испытуемого образца или слоя должна быть больше диагонали отпечатка для стальных изделий в 1,2 раза, для изделий из цветных металлов в 1,5 раза. Необходимое условие проведения измерений — отсутствие следов деформации на обратной стороне испытуемого образца.

Для повышения точности измерений твердости следует по возможности увеличивать нагрузку. При измерении твердости, например, азотированного слоя нагрузка должна быть тем меньше, чем тоньше слой. Если толщина испытуемого слоя неизвестна, необходимо выполнить несколько измерений при различных нагрузках, например при $P = 100$; 200; 300 и 500 Н. Если основная масса образца не влияет на результаты измерений, то значения твердости совпадут или будут близки. Если твердость при возрастании нагрузки уменьшается или увеличивается, то необходимо применять меньшие нагрузки до тех пор, пока при двух

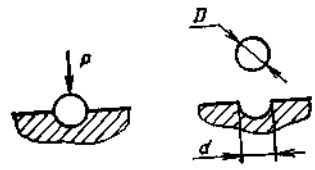



Рис. 5.22. Схема измерения твердости по Бринеллю

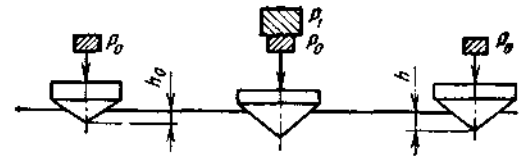



Рис. 5.23. Схема измерения твердости по Роквеллу

близких значениях нагрузки не будут получены совпадающие или близкие результаты.

Твердость металла по Бринеллю измеряют стальным шариком диаметром $D$, вдавливаемым в испытуемый образец под действием нагрузки $P$ в течение определенного времени. После снятия нагрузки измеряют диаметр отпечатка, оставшегося на поверхности образца (рис. 5.22).

Твердость по Бринеллю (ГОСТ 9012—59)

$$HB = 2P/\left|\pi D\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)\right|, \qquad (5.31)$$

где $P$ — нагрузка, Н; $D$ — диаметр шарика, мм; $d$ — диаметр отпечатка, мм.

При выборе диаметра шарика $D$, нагрузки $P$, продолжительности выдержки под нагрузкой и минимальной толщины испытуемого образца следует руководствоваться данными табл. 5.3.

Для измерения твердости металла по Роквеллу (ГОСТ 9013—59) применяют алмазный конус или стальной шарик, вдавливаемый в испытуемый образец под действием двух последовательно прилагаемых нагрузок — предварительной $P_0$ и общей $P$, которая равна сумме предварительной $P_0$ и основной нагрузок (рис. 5.23).

Таблица 53

**Рекомендуемые параметры измерения твердости металлов по Бринеллю**

| Металлы | HB | Минимальная толщина испытуемого образца, мм | Соотношение между нагрузкой $P$ и диаметром $D$ шарика | $D$, мм | $P$, Н | Продолжительность выдержки под нагрузкой, с |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Черные | 140...150 | От 6 до 3 | $30\,D^2$ | 10,0 | 30 000 | 10 |
| | | От 4 до 2 | | 5,0 | 7500 | |
| | | Менее 2 | | 2,5 | 1875 | |
| | Менее 140 | Более 6 | $10\,D^2$ | 10,0 | 10 000 | |
| | | От 6 до 3 | | 5,0 | 2500 | |
| | | Менее 3 | | 2,5 | 625 | |
| | Более 130 | От 6 до 3 | $30\,D^2$ | 10,0 | 30 000 | 30 |
| | | От 4 до 2 | | 5,0 | 7500 | |
| | | Менее 2 | | 2,5 | 1875 | |
| Цветные | 35...130 | От 9 до 3 | $10\,D^2$ | 10,0 | 10 000 | |
| | | От 6 до 3 | | 5,0 | 2500 | |
| | | Менее 3 | | 2,5 | 625 | |
| | 8...35 | Более 6 | $2{,}5\,D^2$ | 10,0 | 2500 | 60 |
| | | От 6 до 3 | | 5,0 | 625 | |
| | | Менее 3 | | 2,5 | 156 | |

Таблица 5.4

**Пределы измерения твердости по Роквеллу**

| Шкала | Пределы измерения твердости по Роквеллу | Соответствующие приближенные значения твердости, измеренной алмазной пирамидой по Виккерсу |
|---|---|---|
| A | 70...85 | 390...900 |
| B | 25...100 | 60...240 |
| C | 20...67 | 240...90 |

Твердость по Роквеллу при измерении по шкалам A и C: $HRA = HRC_0 = 100 - e$; при измерении по шкале B: $HRB = 130 - e$; здесь

$$e = (h - h_0)/0{,}002, \qquad (5.32)$$

где $h$ — глубина внедрения наконечника в образец под действием общей нагрузки $P$, измеренная после снятия основной нагрузки $P_1$ при действии предварительной нагрузки $P_0$; $h_0$ — глубина внедрения наконечника в испытуемый образец под действием предварительной нагрузки $P_0$.

Пределы измерения твердости по шкалам A, B и C указаны в табл. 5.4. При измерении по шкалам A и C в образец вдавливают алмазный конический наконечник, при измерении по шкале B — стальной шарик. При этом последовательно прилагают предварительную и основную нагрузки.

При исследовании вакуумных покрытий наиболее широко используют измерение микротвердости сформированных слоев. При испытании на микротвердость алмазный наконечник в виде правильной четырехгранной пирамиды вдавливают в испытуемый участок образца под действием нагрузки $P$ (от 0,05 до 5,00 Н), приложенной в течение определенного периода. После удаления нагрузки измеряют диагонали $d$ квадратного отпечатка, оставшегося на поверхности образца (см. рис. 5.21). Микротвердость HV (Па) определяют как отношение нагрузки $P$ к условной площади боковой поверхности полученного отпечатка по формуле (5.30).

Необходимые условия при измерении микротвердости — плавное увеличение нагрузки до заданного значения и постоянство приложенной нагрузки $P$ в течение установленного времени. При испытании на микротвердость применяют одну из следующих нагрузок, Н: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0. При выборе нагрузки в случае однородного испытуемого материала исходят из толщины испытуемого материала (минимальная толщина образца или слоя должна быть больше длины диагонали отпечатка в 1,5 раза). Расстояние от центра отпечатка до края образца должно быть не менее двойной длины диагонали отпечатка.

При оценке средней твердости структурно неоднородного материала длина диагонали отпечатка должна быть существенно больше размеров структурных составляющих материала. Испытания в разных точках образца с постоянной степенью неоднородности при правильном выборе нагрузки должны давать одинаковые результаты. При оценке твердости отдельных структурных составляющих сплава размер диагонали отпечатка должен быть достаточно мал по сравнению с размером кристаллита испытуемого материала. Однако при малых размерах отпечатков (длина диагонали 20; 10 и 5 мкм) погрешность измерения твердости может достигать 5; 10 и 20 %, поэтому необходимо увеличение числа идентичных испытаний для получения достаточно надежного среднего результата.

Изнашивание — это изменение размеров, формы, массы или состояния поверхности вследствие разрушения поверхностного слоя изделия, в частности при трении. Износостойкость — это способность материала (детали, сочетания сопряженных деталей) оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях эксплуатации или испытаний.

В соответствии с ГОСТ 27674—88 различают следующие виды изнашивания: механическое (абразивное, гидро- или газоабразивное, гидро- или газоэрозионное, кавитационное, усталостное, при заедании), коррозионно-механическое (окислительное, при фреттинг-коррозии), при действии электрического тока (электроэрозионное).

Каждому виду изнашивания соответствуют определенные закономерности развития процесса. В зависимости от вида изнашивания выбирают конкретные меры его предупреждения. Испытания на изнашивание можно проводить с исследовательскими целями, например для изучения явления, и с практическими, например для проверки способов повышения износостойкости материала детали, для выбора материала-заменителя и др.

На технологические процессы получения и работоспособность покрытий оказывают влияние:

параметры распыляемой поверхности (свойства материала, коэффициент распыления, параметры шероховатости);

состояние подложки (свойства материала, твердость, параметры шероховатости, отклонение от правильной геометрической формы);

характеристики наносимого покрытия (адгезия, состав, толщина и равномерность распределения по толщине);

параметры режима испытаний и эксплуатации (температура и состав среды, долговечность покрытия, коэффициент трения).

Можно сформулировать основное правило для выбора методики лабораторных испытаний материала на изнашивание: при испытаниях на лабораторной машине трения необходимо воспроизводить ту же совокупность основных условий на поверхности, которая характерна для эксплуатации детали и обеспечивает для одного и того же материала идентичность процессов изнашивания. Для правильного выбора условий испытаний необходимо предварительно выявить условия работы материала детали (вид смазочного материала, скорость скольжения, давление, характер нагружения, температура около поверхности трения, вид изнашивания).

Лабораторные машины для испытаний на изнашивание подразделяют на следующие группы: машины, воспроизводящие определенный заданный вид изнашивания; машины, воспроизводящие определенное заданное сочетание условий трения; машины универсального типа; машины, предназначенные для испытаний в частных условиях трения (отличные от условий для машин двух первых групп).

Напряжения, сохраняющиеся в теле в течение длительного периода после устранения вызвавших их причин, называют остаточными или собственными. Причина возникновения остаточных напряжений — воздействие различных физико-химических и термомеханических факторов, которые вызывают в материале необратимые процессы, такие как неоднородная пластическая деформация, фазовые превращения, диффузия и др.

Остаточные напряжения могут приводить:

к преждевременному разрушению деталей в процессе эксплуатации вследствие наложения на эксплуатационные напряжения;

к возникновению объемного напряженного состояния (например, при сварке, литье), приводящему к образованию трещин в сварных швах;

к стимулированию коррозионно-окислительных процессов, а при наличии напряжений растяжения к коррозионному растрескиванию материалов под напряжением.

Неоднородность поля остаточных напряжений способствует развитию точечной коррозии, ускоренному протеканию диффузионных процессов в условиях эксплуатации при повышенных температурах.

Методы измерения остаточных напряжений делят на разрушающие и неразрушающие.

Наиболее распространенный неразрушающий метод — рентгеновский. Широкое применение наклонной съемки позволило использовать рентгеновскую тензометрию в практике измерения остаточных напряжений. Метод основан на измерении микродеформаций кристаллической решетки материала, вызванных действием остаточных напряжений. Рентгеновскую съемку можно проводить на дифрактометрах УРС-50 и УРС-50ИМ, ДРОН-1 и др. Основные преимущества рентгеновского метода: возможность определения напряжений без разрушения исследуемого объекта; исключение воздействия на исследуемый объект в процессе измерений каких-либо посторонних факторов; возможность многократных измерений одного и того участка образца; локальность; пригодность для измерения напряжений в деталях сложной конфигурации; возможность дифференцирования измеряемых напряжений на составляющие по направлению их действия; высокие точность и производительность.

Недостаток использования рентгеновского метода для определения остаточных напряжений — непригодность при наличии в поверхностном слое материала значительных градиентов концентрации.

Из разрушающих методов наиболее распространен так называемый механический метод, основанный на измерении деформации образца (или детали), возникающей при разгрузке. Остаточные напряжения уравновешены внутри тела — их равнодействующая и момент в любом сечении равны нулю. При удалении какой-либо части напряженного тела равновесие напряжений в оставшейся части нарушается — возникают упругие деформации, измерив которые можно определить остаточные напряжения. Разгрузки достигают удалением напряженных слоев (стравливанием, обтачиванием и резкой). Таким образом, для определения остаточных напряжений необходимо: удалить часть напряженного тела или нарушить его связи; измерить деформации, возникающие при удалении части напряженного тела или нарушении его связей; вычислить напряжения по измеренным деформациям.

Широко распространены приборы, позволяющие автоматически записывать изменение стрелы прогиба исследуемого образца при непрерывном удалении напряженных слоев электрохимическим или химическим травлением. Необходимым условием является выбор электролита, обеспечивающий равномерный съем металла по глубине при заданной производительности. Травление образца производят с одной из исследуемых поверхностей, остальную часть защищают от действия электролита воском, лаком или другими защитными покрытиями.

Следует отметить, что электролитическое и химическое травление большей части сплавов в кислотных реактивах приводит к наводороживанию поверхности исследуемого образца. В результате поглощения водорода в поверхностных слоях возникают остаточные напряжения, которые накладываются на исследуемые напряжения и искажают результаты измерений. Схема прибора «Пион» для определения внутренних напряжений методом стравливания приведена в работе [17]. Применяют и оптико-механические установки для определения напряжений, отличающиеся от рассмотренных по принципу регистрации деформации образца.

Недостатки механического метода — разрушение изделия при измерении напряжений, сложность определения напряжений в малых объектах и отдельных участках тела с концентрацией напряжений, влияние дополнительных факторов на результаты измерений при разрушении тела от остаточных напряжений (вырезание образца, наводороживание и др.).

Малые деформации, соизмеримые с тепловыми, измеряют с помощью проволочных датчиков (тензометрирование), используя изменение омического сопротивления проводников при деформации. В электрических тензометрах, кроме датчиков электросопротивления, применяют емкостные, индуктивные, фотоэлектрические и другие датчики; перспективно использование электронной лампы с подвижным анодом (механотрон).

Другой способ исследования напряжений — нанесение на исследуемый участок слоя пластмассы или другого фотоупругого материала. Световые лучи, проходя через фотоупругое покрытие, претерпевают двойное преломление пропорционально степени деформации системы. Наблюдение и измерение проводят в поляризованном свете; при этом возникают черные и цветные полосы, соответствующие распределению напряжений в исследуемом объекте.

С помощью описанных методов исследовано влияние остаточных напряжений на коррозионную стойкость хромовых покрытий [17]. Как показали результаты измерений, для хромовых покрытий характерны напряжения сжатия, неоднородные по толщине. Напряжения максимальны в поверхностных слоях. Значительные остаточные напряжения возникают при нанесении износостойких покрытий (толщиной более 8 мкм) из карбидов, нитридов и их аналогов на инструмент.

## 5.4. Контроль электрофизических свойств покрытий

Основные контролируемые параметры функциональных слоев — удельное $\rho$ и поверхностное $R_s$ электросопротивление пленок, переходное сопротивление пленка — контакт или контактное сопротивление $R_к$ и термический коэффициент сопротивления $\alpha$.

Для определения электросопротивления пленки широко используют четырехзондовый компенсационный метод. Схема измерительного стенда для определения удельного и контактного сопротивлений приведена на рис. 5.24. Исследуемую пленку *3* наносят на диэлектрическую подложку (стекло, гетинакс, стеклотекстолит). В качестве контактов *1* и *2* можно использовать никелевые стержни диаметром до 2 мм, причем контактирующая поверхность представляет собой сферу с радиусом закругления 1 мм. Схема позволяет проводить измерения с контактами, используемыми в конкретных устройствах (например, переменных непроволочных резисторах), — графитовые щетки, а также пружинные контакты из сплавов нейзильбера и бронзы. В электрическую цепь включены источник *Б*, регулировочный потенциометр *R* и амперметр *A*. Ключ *K2* служит для замыкания цепи. Разность потенциалов в точках *B* и *E* (*G* и *F*), *C* и *D* измеряется мостом *4* (ПП-63). Для коммутации прибора предназначен тумблер *K1*.

В точках *B* и *E* установлены исследуемые контакты. Пренебрегая сопротивлением соединительных проводов и считая, что контактные сопротивления в точках *B* и *E* равны, можно записать:

$$R_{общ} = R_{пл} + 2R_к, \qquad (5.33)$$

где $R_{общ}$ — сопротивление цепи между точками *G* и *F*; $R_{пл}$ — сопротивление

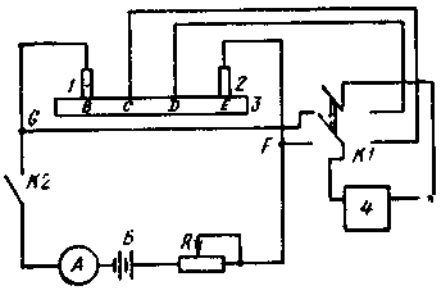



Рис. 5.24. Схема стенда для исследования электрических свойств пленок

пленки между точками $B$ и $E$; $R_к$ — контактное сопротивление (электрод — пленка).

Так как $U_{BE} = U_{EF}$, уравнение (5.33) можно переписать в виде

$$R_{общ} = 2R_к + kl_{BE}, \tag{5.34}$$

где $k$ — коэффициент пропорциональности; $l_{BE}$ — расстояние между точками $B$ и $E$.

В процессе изучения электрических параметров эквивалентной цепи измеряют силу тока $I$, напряжения $U_{BE}$ и $U_{CD}$. Очевидно, что если пленки однородны по толщине, сопротивление пленки между точками $C$ и $D$

$$R'_{пл} = kl_{CD}. \tag{5.35}$$

Исследуемые электроды и измерительные щупы в точках $C$ и $D$ расположены на одной прямой, поэтому

$$kl_{CD} = U_{CD}/I \quad \text{или} \quad k = U_{CD}/(Il_{CD}); \quad R_{общ} = U_{BE}/I. \tag{5.36}$$

Подставив значение $R_{общ}$ и $I$ из (5.36) в (5.34), получим

$$U_{BE}/I = 2R_к + \frac{U_{CD}}{I}\,\frac{l_{BD}}{l_{CD}}. \tag{5.37}$$

Отсюда контактное сопротивление

$$R_к = 0{,}5\,(U_{BE} - U_{CD}\,l_{BE}/l_{CD})/I \tag{5.38}$$

или

$$R_к = 0{,}5\,(U - U_1\,l/l_1)/I. \tag{5.39}$$

Выражение (5.39) является рабочей формулой для расчета контактного сопротивления. Если измерительные щупы в точках $C$ и $D$ расположены в непосредственной близости от точек $B$ и $E$, т. е. $l_{BE} \approx l_{CD}$, то

$$R_к = 0{,}5\,(U - U_1)/I = 0{,}5R_{пл}\,(U/U_1 - 1)\,R_{пл} = U_1/I. \tag{5.40}$$

При этом уменьшается погрешность определения $R_к$, обусловленная погрешностью измерения $l$ и $l_1$.

Зная геометрические размеры пленки (толщину $h$, ширину $b$ и длину $l$), можно определить удельное электрическое сопротивление $\rho$ из выражения для объемного электросопротивления пленки

$$R_{пл} = \rho l/S = \rho l/(hb); \quad \rho = R_{пл}\,hb/l. \tag{5.41}$$

Основные трудности при определении удельного сопротивления пленок заключаются в точном определении их толщины. Кроме того, удельное сопротивление тонких пленок ($h < 0{,}2 \ldots 0{,}4$ мкм) зависит от их толщины; поэтому для оценки электрических свойств пленок можно также использовать параметр $\rho/h = Rb/l$. Если $l = b$, то $\rho/h = R = R_s$, где $R_s$ — сопротивление слоя пленки, называемое поверхностным сопротивлением, Ом/мм$^2$. Поверхностное сопротивление $R_s$ также определяют четырехзондовым методом, причем, если расстояния между зондами равны, т. е. $BC = CD = DE$, то справедливо выражение [18]

$$\rho = Uh\pi/(I \ln 2), \quad \text{отсюда} \quad \frac{\rho}{h} = R_s = \frac{\pi}{\ln 2}\,\frac{U}{I} = 4{,}532\,\frac{U}{I}.$$

При этом следует отметить, что несмотря на то, что $R_s$ не зависит от расстояния между зондами, в случаях, когда требуется высокое разрешение, расстояние между зондами не должно превышать 0,25 мм. Для уменьшения

погрешности измерений зонды можно располагать по углам квадрата. Пропуская ток через два соседних зонда и измеряя на двух других зондах напряжение, сопротивление тонкопленочного образца определяют по формуле

$$R_s = \frac{U}{I}\,\frac{2\pi}{\ln 2} = 9{,}06\,\frac{U}{I}. \qquad (5.42)$$

Институтом физической химии АН СССР (г. Москва) разработан прибор (рис. 5.25) для измерения переходного сопротивления $R_п$ в широком интервале нагрузок (0 ... 2 Н) и сил тока (0,1 ... 100 мА). Рабочий элемент представляет собой перекрестие стержней *11* и *12* диаметром 1 мм с нанесенным покрытием на длине не менее 10 мм. Стержень *11* крепится в зажимах *13*, укрепленных на жесткой пружине *10*. На пружине закреплены тензодатчики *9*, позволяющие измерять нагрузку на контакт. Стержни можно перемещать один относительно другого. Это позволяет выявлять изменение $R_п$ в процессе трения поверхностей при заданной нагрузке. Нагрузку на контактирующие стержни *11* и *12* передает система, состоящая из железного якоря *15* и экранированного электромагнита *2* с сердечником *1*.

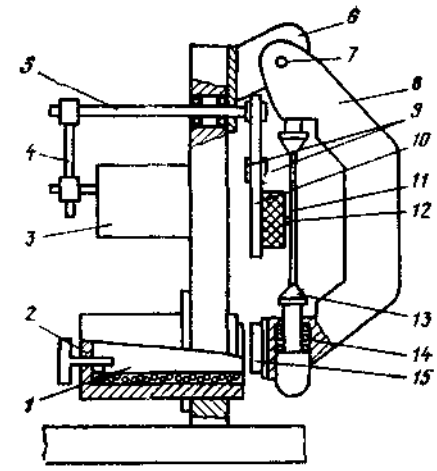



Рис. 5.25. Прибор для измерения переходного сопротивления:

*1* — сердечник; *2* — электромагнит; *3* — мотор; *4* — эксцентриковое устройство; *5* — ось крепления пластины; *6* — стойка; *7* — ось коромысла; *8* — подвижное коромысло; *9* — тензодатчики; *10*, *14* — пружины; *11* и *12* — стержни; *13* — зажимы; *15* — якорь

Источник питания позволяет задавать дискретные значения силы тока и ее плавное изменение. При плавном изменении нагрузки можно выявить характер изменения $R_п$, а также раздельно исследовать влияющие на него факторы: удельное электрическое сопротивление материала покрытия, наличие поверхностных пленок и др. Прибор можно использовать при исследовании коррозионного разрушения покрытий.

Температурный коэффициент сопротивления $\alpha$ характеризует в общем случае изменение электросопротивления пленки при изменении температуры. При температуре $T_1 > T > T_2$ среднее значение

$$\alpha = (R_1 - R_2)/[R_т(T_1 - T_2)]. \qquad (5.43)$$

Для получения достоверных значений пленки обычно выполняют три измерения при трех различных температурах для выяснения, изменяется ли сопротивление при изменении температуры пленки. Если $\alpha$ мало, то строят зависимость $R$ ($T$) и определяют $\alpha$ графическим методом. Электросопротивление можно измерять четырехзондовым методом или с помощью моста МО-62.

С физической точки зрения термический коэффициент сопротивления металлических пленок обусловлен рассеянием электронов на наружной поверхности пленки, размерными эффектами на границах зерен, термическими напряжениями и различиями в температурных коэффициентах расширения пленки и подложки.

Для типичной плоской тонкопленочной резисторной схемы (рис. 5.26) в которой резисторы изготовлены из резистивных материалов, покрытых

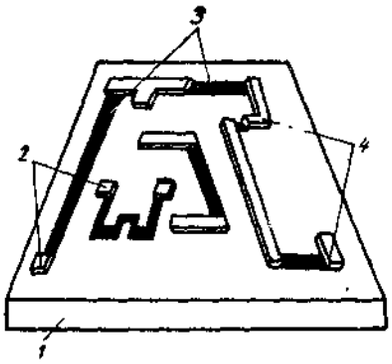



Рис. 5.26. Тонкопленочная микросхема с пассивными элементами:

1 — подложка; 2 — контактные площадки; 3 — резистивные слои; 4 — соединения

пленками высокой проводимости (контактные площадки и соединения), общее сопротивление

$$R_{об} = R_р + R_к + R_{доп}, \qquad (5.44)$$

здесь $R_р$ — сопротивление резистивного слоя; $R_к$ — сопротивление тонкопленочных контактов и соединений на подложке; $R_{доп}$ — дополнительное сопротивление внешних контактов.

Термический коэффициент сопротивления резисторной схемы

$$\alpha_0 = \frac{1}{R_0} \frac{\Delta R_0}{\Delta T}, \qquad (5.45)$$

поэтому можно записать

$$\alpha_0 = [\alpha_0 + \alpha_к Q] \frac{1}{1+Q} + \alpha_{доп}, \qquad (5.46)$$

где $Q = R_к/R_р$.

Анализ (5.46) показывает, что для низкоомных резисторов с сопротивлением не более 200 Ом при расчете $\alpha_0$ следует учитывать значения $\alpha$ для контактных площадок, соединений и внешних контактов. Для более высокоомных резисторных схем с погрешностью $\pm 5\%$ можно записать $\alpha_0 = \alpha_р$.

Электрофизические свойства пленок зависят от условий получения (температуры подложки, давления, скорости испарения), а также от параметров режима последующей термообработки.

Электрическое сопротивление является мерой неупорядоченности решетки, выражающейся в уменьшении $\rho$ с приближением структуры пленки к идеальной. Параметром, определяющим механизм конденсации пленки, степень ее структурной и фазовой неоднородности, является температура подложки. Условия получения равновесной структуры и концентрации дефектов в пленке зависят от подвижности атомов в приповерхностных слоях пленки. При низких температурах подложки $T_п \leqslant 0{,}3\ T_{пл}$ для металлов и $T_п \leqslant (0{,}22 \ldots 0{,}26)\ T_{пл}$ для оксидов ($T_{пл}$ — температура плавления) поверхностная подвижность низкая и структура пленки характеризуется наличием конических кристаллитов. Это неплотноупакованная структура, ее электросопротивление достаточно велико. При повышении температуры подложки до $T_п < (0{,}45 \ldots 0{,}5)\ T_{пл}$ (для металлов и оксидов) интенсивность поверхностной диффузии возрастает и структура проявляет столбчатую морфологию, становится плотноупакованной. Соответственно с ростом температуры подложки электросопротивление пленок уменьшается, термический коэффициент сопротивления становится положительным и в целом повышается стабильность электрических характеристик пленок.

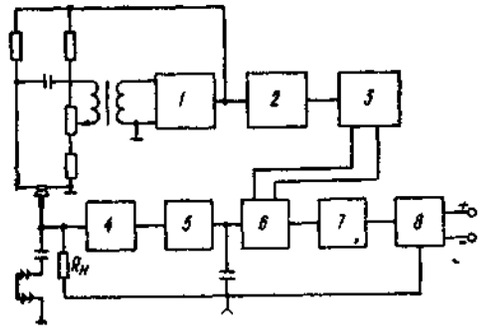



Рис. 5.27. Схема прибора для измерения работы выхода электронов

Увеличение скорости испарения и уменьшение давления остаточных газов повышают проводимость пленки.

Последующая термообработка пленок заметно изменяет их электрофизические свойства, если температура отжига выше температуры конденсации пленки на подложке. Как правило, отжиг выполняет стабилизирующую функцию, если его проводят в вакууме или в среде инертного газа. При этом электросопротивление пленки уменьшается. Увеличение электросопротивления после отжига на воздухе или в другой коррозионно-активной среде связано как с поверхностным, так и с объемным окислением. Для многокомпонентных пленок характер влияния отжига на электросопротивление и термический коэффициент сопротивления зависит от диаграммы состояния материала покрытия.

При создании функциональных покрытий для электродов электровакуумных приборов и устройств необходима оценка эмиссионных характеристик тонкопленочных слоев. Одним из параметров, характеризующих эмиссионные свойства материала, является работа $\varphi$ выхода электрона. Эту характеристику можно определить различными методами: термоэлектронным — по температурной зависимости силы эмиссионного тока, вызванного нагревом вещества; автоэлектронным — по силе тока ускоряющего электрического поля, возникающего у поверхности катода; фотоэлектронным, основанным на использовании красной границы фотоэффекта при действии на эмиттер светового излучения. Простым и экспрессным является метод определения $\varphi$ по контактной разности потенциалов катода и анода, для которого известна работа выхода.

На рис. 5.27 приведена схема измерения контактной разности потенциалов компенсационным методом с использованием вибрирующего электрода. Сигнал рассогласования поступает на вход усилителя *1*; полосовой фильтр *5* выделяет сигнал с частотой модуляции 400 Гц, который выпрямляется синхронным детектором *6*. Выпрямленный сигнал через выходной фильтр *8* верхних частот и резистор нагрузки $R_н$ подается на интегратор *7* и эталонный образец. Последний колеблется под действием электродинамического вибратора, получающего питание по автогенераторной схеме от усилителя *4*. С выхода усилителя *4* сигнал с частотой 400 Гц возбуждающего напряжения через фазовращатель *2* подается на блок *3* формирования прямоугольных импульсов синхронного детектора *6*.

# Глава 6. НАНЕСЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ

## 6.1. Методы получения покрытий из сплавов в вакууме

Применяемые в практике вакуумной металлизации способы получения многокомпонентных покрытий можно классифицировать (рис. 6.1) по способам испарения многокомпонентных систем и закономерностям формирования конденсатов на приемной поверхности (подложке). Такая классификация наиболее удобна для специалистов-практиков, поскольку позволяет выбрать оптимальную схему технологического режима металлизации с учетом требований, предъявляемых к покрытиям, и конструктивных особенностей вакуумного оборудования.

Ниже указаны рекомендуемые области применения каждого метода.

Испарение с догрузкой (в литературе чаще используют термин «испарение в стационарном режиме») применяют при получении достаточно толстых (десятки микрометров) покрытий на неподвижных и движущихся подложках в установках непрерывного, полунепрерывного или периодического действия. Для догрузки используют готовый сплав или один из его компонентов (рис. 6.2).

Характерная особенность испарения сплавов в стационарном режиме— равномерное распределение компонентов по толщине покрытия. Характер распределения не зависит от варианта исполнения подложки (неподвижная или подвижная).

Разновидностью метода получения покрытий в стационарном режиме является так называемое «взрывное» испарение (метод вспышки [18]). При этом способе частицы мелко раздробленного сплава непрерывно или небольшими порциями подаются в испаритель,температура в котором выше температуры испарения труднолетучего компонента сплава. При попадании частиц на раскаленную поверхность испарителя происходит мгновенное (взрывное) расплавление и испарение материала, и на подложке формируется покрытие с равномерным распределением компонентов по толщине конденсата (рис. 6.3). Метод целесообразно применять при получении тонких пленок из сплавов, компоненты которых резко отличаются по термодинамическим параметрам испарения.

Разновидностью является метод, при котором в испаритель, содержащий расплавленный металл при температуре испарения, непрерывно подается легирующий компонент сплава [13]. Этот способ выгодно отличается от традиционного меньшей энергоемкостью и лучшей воспроизводимостью состава покрытий.

Примеры практической реализации метода взрывного испарения приведены в работах [13], техника получения покрытий — в п. 6.3.

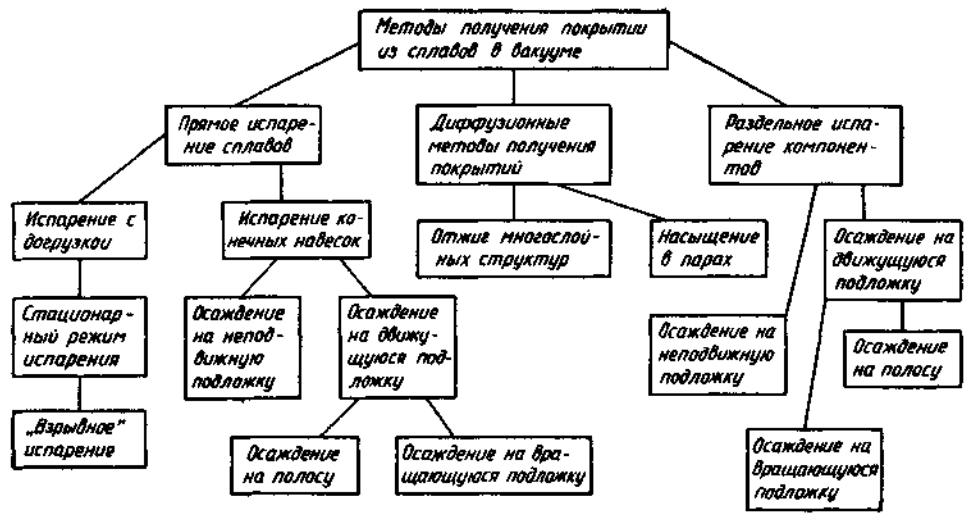



Рис. 6.1. Схема классификации методов получения многокомпонентных покрытий в вакууме

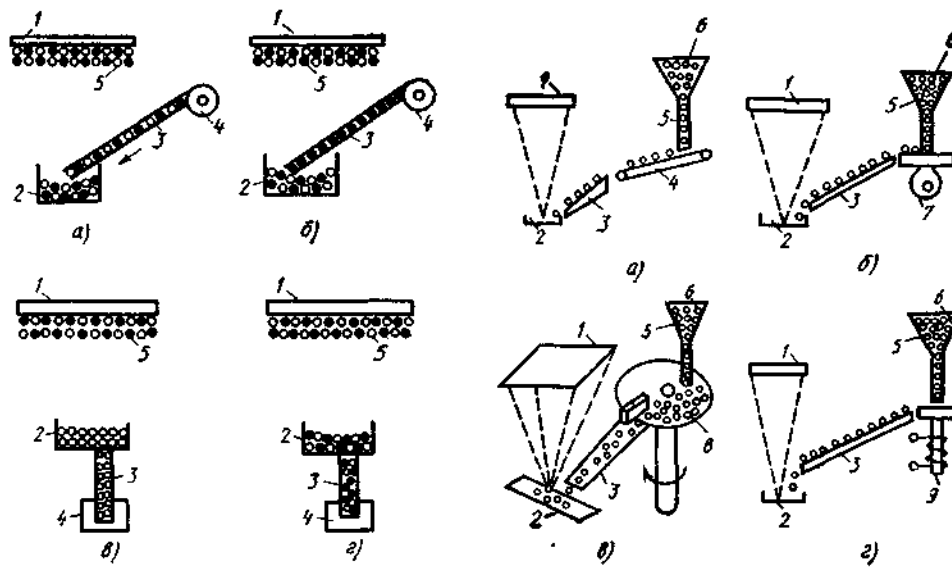



Рис. 6.2. Варианты реализации метода стационарного испарения сплавов с догрузкой тигля сверху (*а, б*) и снизу (*в, г*) готовым сплавом (*а, г*) и одним из компонентов сплава (*б, в*):

*1* — подложка; *2* — тигель с расплавом; *3* — догружаемый материал; *4* — механизм догрузки; *5* — модель формирующегося конденсата

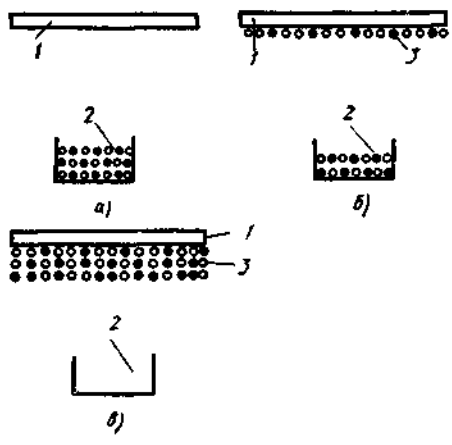
Рис. 6.3. Устройства для получения покрытий методом взрывного испарения:

*а* — с ленточным подающим механизмом, *б* — с механическим вибростоликом; *в* — с дисковым подающим механизмом, *г* — с электромагнитным вибратором; *1* — подложка; *2* — испаритель; *3* — лоток; *4* — ленточный питатель; *5* — бункер с испаряемым материалом; *6* — испаряемый материал; *7* — механический вибратор; *8* — дисковый подающий механизм; *9* — электромагнитный вибратор

Испарение конечных навесок готовых сплавов — наиболее простой с точки зрения конструктивного решения способ получения многокомпонентных покрытий, применяемый при получении тонких (до 2 ... 5 мкм) пленок и покрытий преимущественно для нужд электронной техники, а также для декоративной отделки товаров народного потребления. В качестве испаряемого материала используют либо готовые сплавы, либо механическую смесь компонентов сплавов. Для этого способа испарения (рис. 6.4) характерно неравномерное распределение компонентов по толщине конденсата: начальные слои обогащены легколетучим компонентом (светлые кружки на схеме), в завершающих слоях конденсата преобладает вещество с низким давлением насыщенного пара при данной температуре испарения (темные кружки).

Раздельное испарение компонентов, как метод получения многокомпонентных покрытий, применяют, когда по технологическим соображениям методы прямого испарения сплавов применять нецелесообразно или невозможно. Этот метод позволяет получать покрытия из сплавов, компоненты которых резко отличаются по термодинамическим параметрам испарения (например, Ag — Cd, Cu — Zn, Cu — Cd и др.); покрытия с переменным составом вдоль поверхности подложки (неподвижная приемная поверхность) либо с переменным по толщине составом (подвижные подложки [13]). Метод широко используют в лабораторных исследованиях при изучении различных концентрационных характеристик конденсированных пленок — структуры, адгезии, электрической проводимости, коррозионно-электрохимических параметров и др. Пример формирования конденсата на приемной поверхности при раздельном испарении компонентов приведен на рис. 6.5.

Существенный недостаток метода — сильная зависимость состава покрытия от температуры каждого испарителя [17]. Получение конденсата стабильного состава возможно только при строгой стабилизации температуры испарения. Несовершенство методов контроля параметров режима испарения и систем управления соответствующими испарителями создает определенные трудности при практической реализации метода в условиях промышленного производства.



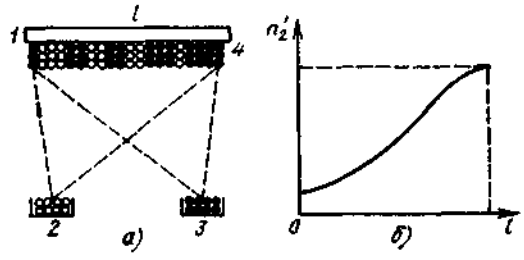




Рис. 6.5. Схема формирования конденсата на плоской подложке (*а*) и типичная кривая распределения доли $n_2'$ легирующего компонента по длине $l$ поверхности (*б*) при раздельном испарении компонентов:

*1* — подложка, *2* и *3* — испарители соответственно основного и легирующего компонентов; *4* — модель формирующегося конденсата

Рис. 6.4. Схема испарения конечной навески сплава и формирования покрытия на начальной (*а*), промежуточной (*б*) и завершающей (*в*) стадиях:

*1* — подложка; *2* — испаритель; *3* — модель формирующегося конденсата

Второй недостаток метода — неравномерность состава вдоль поверхности подложки, обусловленная геометрией испарения (рис. 6.6). Теоретически полной равномерности можно достичь только при совмещении испарителей, что на практике неосуществимо.

Диффузионные методы получения многокомпонентных покрытий в вакууме не нашли широкого применения в тонкопленочной технологии и рекомендуются в основном при проведении лабораторных исследований. Технология получения покрытий основана на диффузионных процессах в конденсированных системах, особенности которых применительно к проблемам получения покрытий из сплавов в вакууме описаны в работах [13,17].

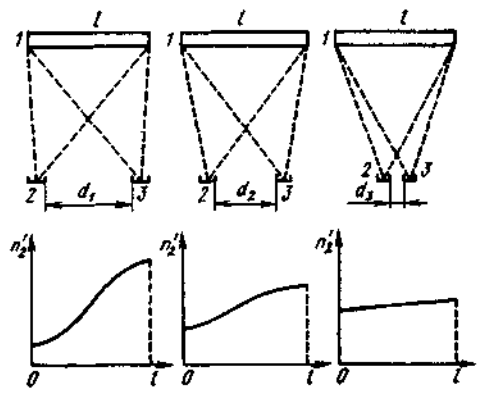



Рис. 6.6. Кривые распределения состава вдоль поверхности подложек различной геометрии испарения ($d_1 > d_2 > d_3$):
1 — подложка; 2 и 3 — испарители соответственно основного и легирующего компонентов

Диффузионные методы получения покрытий могут быть реализованы двумя способами (см. рис. 6.1) — отжигом многослойных структур из составляющих сплава и насыщением покрытия из труднолетучего компонента в парах более летучего компонента (последний, как правило, легирующий). Технологически первый способ легче осуществить, однако время достижения заданной равномерности распределения состава по толщине покрытия значительно больше [13], чем при втором способе.

Схемы, иллюстрирующие получение многокомпонентных покрытий с использованием диффузионных методов, приведены на рис. 6.7 и 6.8. Многослойную структуру (каждый слой получен испарением и конденсацией составляющих сплава) предварительно подвергают диффузионному отжигу в вакууме или в защитной атмосфере при атмосферном давлении. В результате диффузии легирующего компонента в основной образуется система с неравномерным по толщине составом. Неравномерность определяется в основном параметрами диффузии и продолжительностью отжига. Температура диффузионного отжига ограничена, как правило, температурой испарения легколетучего компонента; это и определяет достаточно большую продолжительность процесса получения покрытий.

Насыщение в парах выгодно отличается от отжига многослойных структур меньшей продолжительностью процесса, так как диффузионный процесс протекает при раздельном нагреве подложки с покрытием из основного металла и паров легирующего компонента. В этом случае нет ограничений по температуре ведения процесса. Подбирая температуру нагрева легирующего компонента и температуру подложки с покрытием (процесс протекает в замкнутом объеме), можно обеспечить оптимальные условия насыщения, при которых на поверхности покрытия образуется мономолекулярный слой диффундирующего вещества. Наличие такого слоя обеспечивает интенсивную диффузию легирующего компонента в основное покрытие; при этом скорость диффузионного процесса в конденсированных системах на несколько порядков выше, чем в аналогичных материалах, полученных обычными методами (например, литьем или прокаткой).

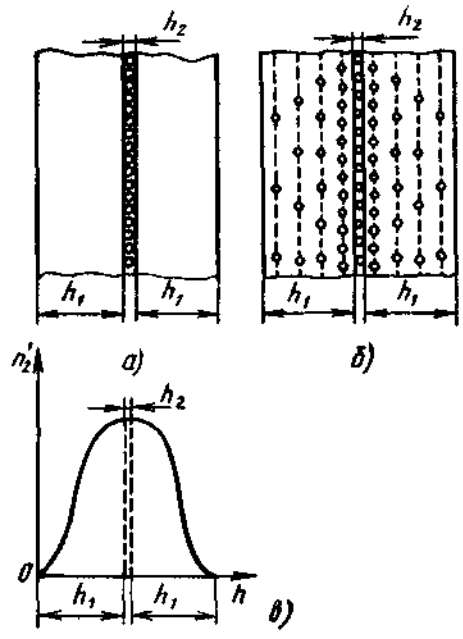
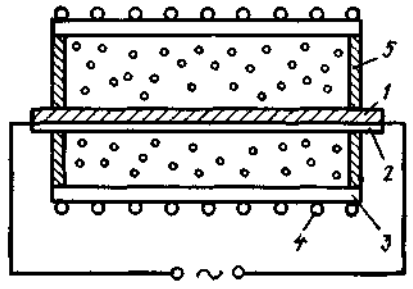



Рис. 6.7. Схемы многокомпонентного покрытия в исходном состоянии (*а*), после диффузионного отжига (*б*) и кривая (*в*) распределение доли $n_2'$ легирующего компонента по толщине слоя металла-растворителя ($h_1$ и $h_2$ — толщины соответственно основного и легирующего компонентов)

Рис. 6.8. Схема устройства для получения покрытий методом насыщения в парах:
*1* — подложка; *2* — покрытие; *3* — кварцевая колба, *4* — нагреватель колбы; *5* — заглушки




Рассмотренные методы получения покрытий из сплавов в вакууме охватывают в целом все технологические схемы получения многокомпонентных систем, применяемые в лабораторной практике и в условиях промышленного производства.

## 6.2. Общие сведения об испарении сплавов в вакууме

Скорость испарения чистых металлов в вакууме определяется только температурой (см. п. 1.1). При испарении сплавов в вакууме давление паров каждого компонента над расплавом определяется составом последнего и отличается от давления паров чистого компонента при той же температуре. Это определяет зависимость скорости испарения сплава не только от температуры испарения, но и от состава расплава. Изменение давления паров каждого компонента над расплавом при фиксированной температуре можно количественно оценить при помощи закона Рауля. Пусть имеется бинарный сплав, состоящий из компонентов $A$ (растворитель — основной компонент сплава) и $B$ (растворенное вещество — легирующий компонент сплава). В соответствии с законом Рауля понижение давления пара растворителя $A$ при данной температуре пропорционально молярной доле растворенного вещества $B$.

Введем обозначения: $p_A$ — давление паров чистого компонента $A$; $p_{AB}$ — давление паров компонента $A$ при наличии в расплаве компонента $B$; $n_A$ и $n_B$ — молярные доли компонентов; $N_A$ и $N_B$ — число молей соответственно растворителя и растворенного вещества; $c_A$ и $c_B$ — массовые доли компонентов $A$ и $B$. Тогда математическая запись закона Рауля примет вид

$$\frac{p_A - p_{AB}}{p_A} = \frac{\Delta p_A}{p_A} = \frac{N_B}{N_A + N_B} = n_B; \quad \frac{\Delta p_B}{p_B} = n_A. \qquad (6.1)$$

Активность вещества $A$ в расплаве $\alpha_A = p_{AB}/p_A$, коэффициент активности $f_A = \alpha_A/n_A$. Аналогичным образом определяют $\alpha_B$ и $f_B$. Для идеальных расплавов коэффициенты активности компонентов равны 1, т. е. $f_A = f_B = 1$. Это положение применяют при построении математической модели деформирования многокомпонентных покрытий в вакууме испарением конечных навесок сплавов из одного тигля или испарением сплавов в стационарном режиме. Для большей части реальных систем (сплавов) закон Рауля либо не выполняется, либо выполняется в определенном диапазоне составов и температур испарения. Это, однако, не является препятствием для проведения теоретических расчетов закономерностей испарения и конденсации в вакууме многокомпонентных систем [13].

Как правило, во всех теоретических расчетах [13,17], а также при анализе термодинамических параметров испарения и конденсации сплавов в вакууме состав расплава определяют через молекулярные доли. В справочной литературе по металловедению и металлургии составы различных сплавов даны в массовых долях. Обозначим через $M_A$ и $M_B$ молекулярные (атомные) массы компонентов $A$ и $B$. Тогда с учетом принятых ранее обозначений справедливы соотношения

$$c_A = \frac{100 n_A M_A}{n_A(M_A - M_B) + M_B}; \tag{6.2}$$

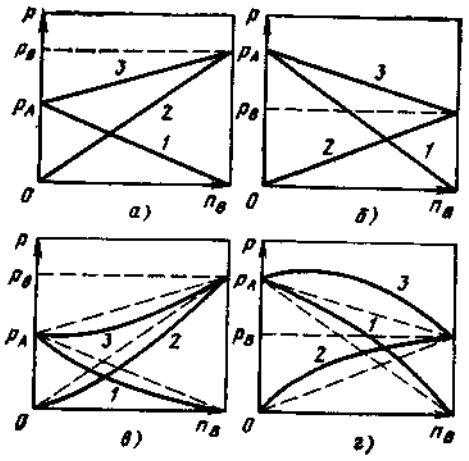
$$n_A = \frac{c_A}{c_A + (100 - c_A) M_A / M_B}, \tag{6.3}$$

позволяющие переходить от молярных долей к массовым и наоборот.

Для идеального расплава закон Рауля графически изображают в виде двух пересекающихся прямых *1* и *2* в координатной системе $p - n_B$ (рис. 6.9, *а*, *б*). Реальные системы имеют как положительное ($f_{A,B} > 1$ — рис. 6.9, *в*), так и отрицательное ($f_{A,B} < 1$ — рис. 6.9, *г*) отклонение от закона Рауля. Положительное отклонение от закона Рауля характерно для систем эвтектического типа, а также для систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. Отрицательное отклонение от закона Рауля отмечено у двойных сплавов, компоненты которых образуют интерметаллические соединения и непрерывный ряд твердых растворов. Если наряду с эвтектиками образуются и интерметаллические соединения, то знак отклонения от закона Рауля зависит от температуры расплава и его концентрации. Ряд систем (например, Fe — Cr, Fe — Ni, Ni — Cr, Cu — — Sn, Sn — Bi и др.) практически идеально подчиняются закону Рауля и наиболее пригодны для расчетного анализа. Поведение некоторых многокомпонентных систем при их испарении в вакууме детально проанализировано в работах [13, 17].

Рассмотрим некоторые экспериментальные данные по активности элементов двойных расплавов. В табл. 6.1 приведены активности Zn и Cd в сплавах на основе меди. Несмотря на различное отклонение этих систем от закона Рауля ($f_{Zn} < 1$, $f_{Cd} > 1$), существуют области концентраций Zn и Cd, в которых закон Рауля выполняется довольно точно: система Cu — Zn является идеальным расплавом при $n_{Zn} > 0{,}8$, а система Cu — Cd — при $n_{Cd} < 0{,}2$. В табл. 6.2 приведены данные по активности Zn в расплавах Cu — Zn.

В табл. 6.3 сведены данные по активности некоторых компонентов расплавов с положительным отклонением от закона Рауля. Данные по системам



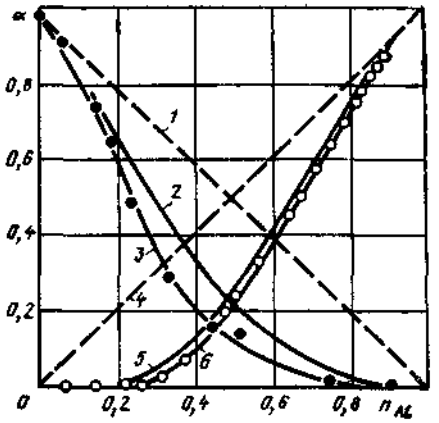




Рис. 6.9 Зависимости давлений паров основного *(A)*, легирующего *(B)* компонентов и раствора от концентрации $n_B$ легирующего компонента:

*а, б* — для систем идеальных двойных расплавов, *в, г* — для систем с отрицательным *(в)* и положительным *(г)* отклонениями от закона Рауля; *а, в* — при $p_B > p_A$; *б, г* — при $p_B < p_A$; *1* и *2* — основной и легирующий компоненты; *3* — раствор

Рис. 6.10. Кривые активности Cu (кривые *1—3*) и Al (кривые *4—6*) в сплавах Cu—Al при $T = 1373$ К:

*1* и *4* — идеальный раствор; *3* и *6* — данные О. С Серебрянниковой; *2* и *5* — данные Т. Уайлдера

Al — Zn и Sn — Zn свидетельствуют о том, что с повышением температуры испарения активность соответствующих компонентов приближается к значению, характерному для идеального расплава ($\alpha_B \to n_B$; $f_B \to 1$). Данные табл. 6.4. иллюстрируют активность компонентов в расплавах с отрицательным отклонением от закона Рауля. Следует отметить, что если системы Ag — Mg и Au — Ag слабо отклоняются от идеальных, то для сплавов Pb — Mg, а также Cu — Al (рис. 6.10) во всем диапазоне составов характерно резкое отклонение от закона Рауля. Совпадение экспериментальных значений $\alpha_{Cu}$ и $\alpha_{Al}$, полученных различными авторами с использованием разных методик, свидетельствует о достоверности этих данных.

Получено мало экспериментальных данных по активности компонентов в расплавах (особенно для тугоплавких металлов и сплавов). В связи с этим применение закона Рауля и расчетных методик является единственным источником получения хотя бы приблизительной информации об ожидаемом поведении многокомпонентных систем при их испарении в вакууме. Некоторые из этих методик (расчетные и экспериментальные) изложены в п. 6.4.

Таблица 6.1

**Активность Zn и Cd для бинарных сплавов Cu—Zn и Cu—Cd**

| $n_{Zn}$, $n_{Cd}$ | $\alpha_{Cd}$ ($T$=972...1123 К) | $\alpha_{Zn}$ при $T$, К | | $n_{Zn}$, $n_{Cd}$ | $\alpha_{Cd}$ ($T$=972...1123 К) | $\alpha_{Zn}$ при $T$, К | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 973 | 1000 | | | 973 | 1000 |
| 0,1 | 0,1 | 0,009 | 0,009 | 0,6 | 0,74 | 0,340 | — |
| 0,2 | 0,2 | 0,029 | 0,030 | 0,7 | 0,81 | 0,560 | — |
| 0,3 | 0,35 | 0,060 | 0,082 | 0,8 | 0,83 | 0,780 | — |
| 0,4 | 0,45 | 0,120 | 0,150 | 0,9 | 0,92 | 0,900 | — |
| 0,5 | 0,58 | 0,200 | 0,290 | 1,0 | 1,00 | 1,000 | — |

Таблица 6.2

**Активность Zn в латуни при $T=1000$ К**

| $c_{Zn}$, % | $n_{Zn}$ | $a_{Zn}$ | $f_{Zn}$ | $c_{Zn}$, % | $n_{Zn}$ | $a_{Zn}$ | $f_{Zn}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5,3 | 0,052 | 0,0045 | 0,0865 | 38,0 | 0,373 | 0,1340 | 0,48*1 |
| 9,7 | 0,094 | 0,0086 | 0,0915 | 38,0 | 0,373 | 0,134 | 0,33*2 |
| 14,8 | 0,144 | 0,0185 | 0,1280 | 46,0 | 0,453 | 0,200 | 0,46 |
| 20,0 | 0,195 | 0,0301 | 0,1540 | 48,8 | 0,481 | 0,246 | 0,51 |
| 26,0 | 0,255 | 0,0545 | 0,2140 | 51,1 | 0,504 | 0,291 | 0,58 |

*1 Для β-фазы.
*2 Для α-фазы.

Таблица 6.3

**Активность компонентов сплавов с положительным отклонением от закона Рауля**

| $n_B$ | Zn—Cd при $T=955$ К | | $a_{Zn}$ для Al—Zn при $T$, К | | $a_{Zn}$ для Sn—Zn при $T$, К | | $a_{Cd}$ для Pb—Cd при $T=817$ К | $a_{Zn}$ для Pb—Zn при $T=927$ К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $a_{Zn}$ | $a_{Cd}$ | 923 | 1073 | 723 | 1023 | | |
| 0,1 | 0,95 | 0,20 | 0,28 | 0,23 | 0,20 | 0,13 | 0,38 | 0,60 |
| 0,2 | 0,90 | 0,40 | 0,43 | 0,40 | 0,37 | 0,24 | 0,48 | 0,97 |
| 0,3 | 0,82 | 0,47 | 0,50 | 0,48 | 0,53 | 0,35 | 0,60 | 0,97 |
| 0,4 | 0,74 | 0,58 | 0,60 | 0,57 | 0,64 | 0,46 | 0,63 | 0,97 |
| 0,5 | 0,68 | 0,61 | 0,68 | 0,64 | 0,74 | 0,56 | 0,71 | 0,97 |
| 0,6 | 0,61 | 0,63 | 0,70 | 0,66 | 0,80 | 0,65 | 0,80 | 0,98 |
| 0,7 | 0,58 | 0,73 | 0,78 | 0,72 | 0,85 | 0,74 | 0,84 | 0,98 |
| 0,8 | 0,41 | 0,82 | 0,83 | 0,81 | 0,90 | 0,83 | 0,88 | 0,98 |
| 0,9 | 0,22 | 0,91 | 0,90 | 0,90 | 0,94 | 0,92 | 0,92 | 0,99 |
| 1,0 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

Примечание. Молярная доля $n_B$ приведена по второму компоненту соответствующей системы.

Таблица 6.4

**Активность компонентов сплавов с отрицательным отклонением от закона Рауля**

| $n_B$ | $a_{Mg}$ для Al—Mg при $T$, К | | | $a_{Ag}$ для Au—Ag при $T=1258$ К | $a_{Mg}$ для Pb—Mg при $T=833$ К | $n_B$ | $a_{Mg}$ для Al—Mg при $T$, К | | | $a_{Ag}$ для Au—Ag при $T=1258$ К | $a_{Mg}$ для Pb—Mg при $T=833$ К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 817 | 917 | 1067 | | | | 817 | 917 | 1067 | | |
| 0,1 | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 0,09 | 0,009 | 0,6 | 0,52 | 0,55 | 0,58 | 0,55 | 0,200 |
| 0,2 | 0,06 | 0,10 | 0,15 | 0,14 | 0,011 | 0,7 | 0,66 | 0,67 | 0,69 | 0,68 | 0,400 |
| 0,3 | 0,15 | 0,20 | 0,27 | 0,21 | 0,030 | 0,8 | 0,76 | 0,78 | 0,79 | 0,80 | 0,600 |
| 0,4 | 0,26 | 0,31 | 0,36 | 0,30 | 0,080 | 0,9 | 0,78 | 0,80 | 0,80 | 0,90 | 0,800 |
| 0,5 | 0,40 | 0,43 | 0,47 | 0,46 | 0,100 | 1,0 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,000 |

Примечание. Молярная доля $n_B$ приведена по второму компоненту соответствующей системы.

Оператор установок может использовать их при выборе материалов для получения покрытий соответствующего назначения, а также при освоении технологических приемов получения многокомпонентных покрытий.

### 6.3. Техника получения многокомпонентных покрытий в вакууме

В отношении конструктивного решения, материалов испарителя и вида частиц исходного материала для испарения техника получения многокомпонентных покрытий, в принципе, аналогична технике получения покрытий из чистых металлов. Однако имеются и характерные особенности, присущие технике испарения сложных соединений, сплавов и композиций.

При выборе материала испарителя и способа испарения оператор должен учитывать, что компоненты сплава могут вести себя по-разному по отношению к материалу испарителя. В частности, следует подбирать материал испарителя с учетом возможности химического взаимодействия с компонентами сплава при высоких температурах. Нет универсальных рекомендаций по выбору материалов испарителей для получения многокомпонентных конденсированных систем. В то же время имеются данные по технике испарения чистых металлов [18], которые могут служить базовой информацией при выборе материалов испарителей для испарения сложных расплавов. При этом следует руководствоваться следующими основными правилами:

при испарении малолегированных сплавов учитывают возможность химического взаимодействия материала испарителя с основным компонентом сплава;

если основной компонент сплава нейтрален по отношению к материалу испарителя, последний выбирают с учетом максимальной стойкости по отношению к наиболее агрессивному легирующему компоненту (если их число не менее 2);

при соизмеримых концентрациях компонентов сплава материал испарителя должен обладать максимальной стойкостью по отношению к наиболее агрессивному компоненту.

Для упрощения поиска и выбора материала испарителей можно использовать рекомендации по технике испарения чистых металлов (см. табл. 1.4), а также обобщенную информацию справочного характера, приведенную ниже. При получении многокомпонентных покрытий прямым испарением сплавов рекомендуется пользоваться данными табл. 6.5. Материал и конструкцию испарителя, а также способ нагрева выбирают с учетом не только физико-химических свойств испаряемого материала и характера взаимодействия компонентов сплава с материалом испарителя, но и требований к толщине и качеству получаемых покрытий. Для получения тонких пленок на отдельных образцах, предназначенных преимущественно для лабораторных исследований, чаще всего используют прямонакальные испарители. При серийном производстве образцов более широко применяют испарительные системы длительного действия (электронно-лучевые, дуговые и магнетронные напылительные системы).

В табл. 6.6 систематизированы принятые в практике вакуумной металлизации технические приемы получения многокомпонентных систем методом взрывного испарения. На характер и качество формируемого покрытия существенно влияют форма и размеры частиц испаряемого материала. Наилучших результатов достигают при использовании мелкораздробленных или порошкообразных материалов. Еще одна характерная особенность получения покрытий методом взрывного испарения — высокая температура испарителя. Как правило, она превышает температуру испарения труд-

Таблица 6.5

**Рекомендации по технике испарения сплавов в вакууме, типам испарителей и способам нагрева (прямое испарение сплавов в вакууме)**

| Испаряемый сплав | Прямоканальный нагреваемый испаритель | | Другие методы испарения | | Характер взаимодействия расплава с испарителем. Рекомендации по эксплуатации покрытий |
|---|---|---|---|---|---|
| | материал | конструкция | способ нагрева | материал тигля | |
| Fe—Cr | W; Ta | Лодочка, спираль | Электронный луч | Cu (водоохлаждаемый тигель); $Al_2O_3$; $ZrO_2$ | Реагирует с W; в медном тигле без взаимодействия. При испарении со спирали не рекомендуются большие навески |
| Cu—Zn | Mo; Ta | Лодочка | Электронный луч<br>Косвенный нагрев спиралью | Mo; $Al_2O_3$; C<br>C, $Al_2O_3$ | Практически не реагирует с тугоплавкими металлами. При массовой доле олова 50....60% возможно разрушение Mo. Хорошо смачивает поверхность испарителя |
| Cu—Sn—Ni*1; Cu—Sn—Ca*1; Cu—Sn—Al*1 | Mo; Ta; W | Лодочка, спираль | Электронный луч | Графит | Испарители из Mo и Ta выдерживают не более 8—10 испарений конечных навесок массой не более 2 г на единицу площади поверхности испарения |
| Cu—Al*2<br>Cu—Al*3 | W; Mo<br>W | Лодочка, спираль<br>Спираль | Электронный луч<br>— | TiBN; C; BN<br>— | Хорошо смачивает поверхность спирали и лодочки; с материалом тигля реагирует слабо. Предпочтительнее тигли из нитридов (при высокой доле Al в сплаве) |
| Сплавы меди*4 | W; Ta | Лодочка, спираль | — | — | При испарении небольших по массе конечных навесок испарители служат достаточно долго |
| Pb—Sn | Mo; Ta; W; Nb | Лодочка | Косвенный нагрев спиралью (W) | $Al_2O_3$ | С материалом тигля не реагирует практически во всем диапазоне составов |
| Ni—Cr; Fe—Ni | W; очень редко Mo | Лодочка, спираль | Электронный луч | $Al_2O_3$; $ZrO_2$; BN | По характеру взаимодействия с материалом испарителя идентичен сплаву Fe—Cr; молибден применяют только при лабораторных исследованиях |

Продолжение табл. 6.5

| Испаряемый сплав | Прямонакальный нагреваемый испаритель | | Другие методы испарения | | Характер взаимодействия расплава с испарителем. Рекомендации по эксплуатации покрытий |
|---|---|---|---|---|---|
| | материал | конструкция | способ нагрева | материал тигля | |
| Fe—Cr*5 | W | | Электронный луч | Cu (водоохлаждаемый тигель) | С материалом тигля не взаимодействует. Испарение проводят только после полного расплавления навески в испарителе или в тигле |
| Pb—Cd; Pb—Zn; Sn—Cd; Sn—Zn | Mo Fe; Mo | Лодочка | — | — | Для сплавов, содержащих Zn, характерны высокие скорости испарения. Покрытия, как правило, градиентные [13], с резким разделением компонентов по толщине |
| Fe—Ni—Cr | W | Спираль | Электронный луч | Cu (водоохлаждаемый тигель); TiBN, BN | Реагирует с вольфрамом. Долговечность спирали уменьшается с возрастанием массовой доли Ni в навеске |

*1 Массовые доли третьего компонента до 2...3%.
*2 Массовая доля Al до 4%.
*3 Массовая доля Al более 4%.
*4 См. табл. 4.8—4.13.
*5 Смесь порошков.

нолетучего компонента, при которой давление его паров составляет 1,33 Па. Специфические форма и размеры частиц испаряемого материала (мелкие кусочки сплава, порошок) определяют еще одну особенность и технологическую проблему данного метода получения покрытий. Она состоит в следующем. Мелкораздробленные и порошкообразные частицы испаряемого материала имеют развитую поверхность, что обусловливает повышенную адсорбцию влаги и газов из окружающей среды. Попав на раскаленную поверхность испарителя, такие частицы выбрасываются из него реактивными силами, возникающими при мгновенном испарении адсорбированной влаги и расширении адсорбированных газов. Это приводит к нарушению технологических параметров испарения, дополнительному расходу испаряемого вещества, загрязнению поверхности формируемого конденсата нерасплавленными частицами. Для исключения этого явления в конструкциях соответствующих устройств предусматривают систему предварительного нагрева и обезгаживания испаряемого материала [13]. Это особенно важно при испарении смеси порошковых материалов, поскольку потери компонентов могут быть неодинаковы, что приведет к нарушению стабильности состава покрытий, изменению их функциональных характеристик и, в конечном счете, к снижению качества готовой продукции.

В табл. 6.7 обобщены сведения по применению метода раздельного испарения компонентов при получении многокомпонентных покрытий. При выборе материалов тигля и испарителя, а также способа нагрева следует руководствоваться рекомендациями по технике испарения чистых металлов (см. табл. 1.4). Технологические характеристики метода раздельного испарения компонентов рассмотрены в п. 6.1.

Таблица 66

**Техника получения многокомпонентных покрытий и пленок методом взрывного испарения**

| Испаряемый сплав | Массовая доля, % | Форма; размеры частиц | Механизм подачи вещества в испаритель | Материал и температура, К, испарителя | Средняя скорость осаждения, нм/с | Свойства пленок; области применения; рекомендуемая температура осаждения, К |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu—Zn | 10; 20; 30 и 35 (Zn) | Мелкораздробленные частицы; до 400 мкм | Диск с шаговым двигателем [13]; устройство для обезгаживания частиц | Mo; 1800...2200 | 3,0...8,0 | Отклонение состава не превышает 2...3%; изучение защитных и механических свойств конденсаторов; 300...620 |
| Cu+Zn (смесь) | До 40 (Zn) | Порошок; 100...200 мкм | | Mo; 1800...2200 | | Отклонение состава — не более 3,5%; защита стали от коррозии; 300...620 |
| Cu+Zn (расплав+порошок) | — | Порошок Zn; 80...200 мкм | | Mo; 1500...1800 | 3,0...24,0 | Наилучшая воспроизводимость состава при массовой доле Zn до 30%; лабораторные исследования; до 620 |
| Cu—Zn (β-латунь) | До 48 (Zn) | Порошок; 80...100 мкм | Движущаяся лента | — | — | Хорошая воспроизводимость состава |
| Cu+SiO (1:5) | — | Порошок | Вращающаяся трубка | Mo, Ta; 2200 | — | Пленки неупорядоченные; высокоомные элементы; 5...7 |
| Cu+SiO | До 30*[1] (SiO) | Порошок; 325...400 мкм | Винтовой (червячный) | Ta, 2000...2300 | 0,5 | Токопроводящие элементы пленочных резисторов ($R_s$ = 250 Ом/мм²); разброс параметров 20...50%; 550...650 |
| Fe—Ni | — | Порошок; 200...325 мкм | Вибратор; диск; устройство для обезгаживания | Ta; 2200...2350 | | Отклонение состава ±1%; до 650 |
| Fe—Ni | 86 (Ni) | Проволока сплава | Катушка и направляющая трубка | Ta; 2270 | | Отклонение состава ±0,2%; 550...570 |
| Ni—Cr | 80 (Ni) | | | W (фольга); 1900...2000 | — | Состав пленки зависит от температуры испарителя |
| Ni—Cr | 20; 55 и 70 (Cr) | Порошок; 100...300 мкм | Вибратор | W (спираль, лодочка, лента); 2100...2270 | 0,1...1,0 | Отклонение состава не превышает 0,1%; до 580 |

| Испаряемый сплав | Массовая доля, % | Форма; размеры частиц | Механизм подачи вещества в испаритель | Материал и температура, К, испарителя | Средняя скорость осаждения, нм/с | Свойства пленок; области применения; рекомендуемая температура осаждения, К |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cr+SiO | 62...74*1 | Порошок; 125...325 мкм | Винтовая (червячная) подача | Mo, Ta; 2270...2300 | До 0,4 | Доля SiO в пленке меньше, чем в исходном материале; пленочные резисторы; до 673 |
| Cr+SiO | 50...100*1 | Гранулы; до 700 мкм | Вращающийся диск; устройство для обезгаживания | W (лента); 2320...2370 | 2,0...3,0 | Отклонение массовой доли SiO 1...3%; пленочные резисторы; до 473 |
| Cr+Si | 85 (Cr) | Порошок сплава | | W; Ta; 2270 | — | Пленочные резисторы; 473...773 |
| $BaTiO_3$ | — | Порошок; 100...200 мкм | Вибратор | W; Re; Ir; 2570...2600 | 1,0...3,0 | Кристаллические пленки: диэлектрическая постоянная 400...700; 770...970 |
| $BaTiO_3$ | — | — | — | Mo; 2370 | 0,01...0,03 | Эпитаксиальные пленки на сапфире и Si; 1170...1270 |
| InSb | — | Гранулы; до 700 мкм | Вибратор | Ta; 1873 | — | Эпитаксиальные пленки на GaAs; 723...773 |
| GaAs | — | Порошок; 100...200 мкм | | Ta; 1723 | 0,2...0,3 | Эпитаксиальные пленки на кристаллах Ge; 570...920 |
| | | | Винтовая подача | Ta; Mo; 1673...2073 | 0,2...0,5 | Эпитаксиальные пленки на кристаллах GaAs; 807±10 |
| | | Порошок; 100...150 мкм | Вибратор | Ta; 1573...2073 | — | Эпитаксиальные пленки на Ge; 748...798 |
| | | Порошок; 40...60 мкм | Микрометрический винт и поршень | Ta; Mo; 1598 | 1,0...2,5 | Ориентированные пленки на кристаллах Ge и GaAs |
| InAs | — | Порошок; 100...150 мкм | Вибратор | Ta; 1773 | — | Эпитаксиальные пленки на кристаллах Ge; 773 |
| InP | — | | | Ta; Mo; 1673...1923 | — | Эпитаксиальные пленки на кристаллах Ge; не выше 573 |

*1 Молярная доля.

Таблица 6.7

**Рекомендации по получению многокомпонентных покрытий методом раздельного испарения компонентов**

| Исходный материал | Условия испарения и формирования пленок | Температура конденсации, К | Характеристики пленок, покрытий, назначение |
|---|---|---|---|
| Cu+Zn | Последовательное нанесение на сталь или стекло | 293±10 (на стекло); 373 (цинк) и 293 (медь) — на сталь | Слоистые структуры с резко выраженными границами; определение параметров диффузии [13, 17] |
| | Одновременное испарение из молибденовых лодочек, осаждение на сталь (разнесенные испарители) | 473...623 | Переменный состав вдоль поверхности; изучение концентрационных характеристик покрытий [13] (в частности, адгезии) |
| | То же, осаждение на стекло | 303±10 | Переменный состав вдоль поверхности; определение физико-химических свойств конденсатов [13] |
| | Одновременное испарение из молибденовых испарителей, осаждение на сталь (близко расположенные испарители) | 523...623 | Отклонение состава вдоль поверхности не более 2...3%; защита стали от коррозии [13] |
| Pb+Zn; Pb+Cd; Sn+Zn; Sn+Cd | Последовательное испарение, осаждение на сталь | 353...473 | Слоистые структуры; изучение влияния подслоя на адгезию и защита стали от коррозии [13, 17] |
| Zn+Al | | 373...523 | Слоистая структура; при $T>523$ К наружный слой алюминия теряет блеск; защитно-декоративное покрытие |
| Cu+Ni | Последовательное испарение | 293...303 | Слоистые пленки. Отжиг при $T=473$ К приводит к образованию двухфазного сплава; для электронной техники |
| Соединение двух из следующих элементов: Cu, Ag, Au; Mg, Sn, Fe, Co | Одновременное испарение из двух испарителей | 80 | Пленки бинарных сплавов метастабильной структуры |

Продолжение табл. 6.7

| Исходный материал | Условия испарения и формирования пленок | Температура конденсации, К | Характеристики пленок, покрытий, назначение |
|---|---|---|---|
| Au+Pd<br>Ag+Pd | Последовательное испарение, на сталь или стекло | 373...673 | Слоистые структуры; определение параметров диффузии при отжиге |
| Ni—Fe | Одновременное испарение из двух испарителей | 573 | По фазовому составу пленки близки к пермаллою |
| Соединение двух из следующих элементов: Cu, Ag, Au, Al, Ni | Одновременное испарение из двух испарителей | 298...873 | Пленки бинарных сплавов с переменным составом и структурой; для электронной техники |
| Nb—Sn<br>Nb—Si<br>V—Sn<br>V—Si | Одновременное испарение из двух испарителей или тиглей с использованием двух пушек | 298...973 (для Nb—Sn) [13] | Сверхпроводящие пленки (обнаружены соединения $Nb_2Sn$ и $V_3Si$) |
| Au—SiO<br>Ag—$MgF_2$<br>Cr—SiO<br>Cr—$MgF_2$ | Одновременное испарение из двух испарителей | 298...673 | Пленочные резистивные элементы; состав пленок переменный |
| Cr+Cu (или Ag, Ni, Fe и др.) | Последовательное испарение | 293±10 | Слоистые структуры, подслой хрома — для улучшения адгезии второго слоя; лабораторные исследования |

## 6.4. Практические методы анализа закономерностей формирования многокомпонентных покрытий в вакууме

Рассмотрим некоторые методики изучения характера формирования многокомпонентных конденсированных пленок и покрытий. Оператор вакуумных установок может использовать эти методики при отработке технологических режимов получения покрытий, изготовлении образцов для изучения некоторых эксплуатационных и функциональных характеристик конденсатов, а также для контроля технологических параметров процесса получения металлизированной продукции в условиях серийного производства.

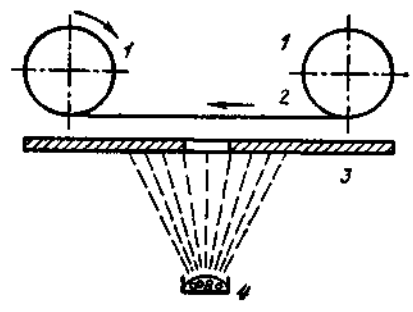
**Методы исследования фракционирования при испарении конечных навесок.** Применяемые методики изучения характера испарения конечных навесок и закономерностей формирования конденсатов основаны на сопоставлении данных о составе конденсата и расплава на различных стадиях испарения навески [13]. Аппаратурные методы реализации этого принципа различны и определяются конкретными задачами исследований.

Схема одного из наиболее простых устройств для исследования процесса испарения конечных навесок многокомпонентных систем приведена на рис. 6.11. Вещество, помещенное в испаритель (тигель) *4*, доводят до темпе-

ратуры плавления, не допуская при этом испарения компонентов. Затем резко повышают температуру испарителя и устанавливают требуемый режим испарения; одновременно включают перемоточные барабаны *1*. Пары вещества проходят через щель в экране *3* и осаждаются на движущейся ленте *2* из органического материала. Процесс ведется до полного испарения навески. Подбирая соотношение скоростей испарения и перемещения ленты над испарителем, можно получить любое распределение плотности конденсата на единицу длины движущейся ленты. Контролируемые параметры процесса испарения — масса конечной навески, ее состав и полное время испарения $\tau_0$. За это время на участке ленты длиной $L$ формируется покрытие переменного состава; каждому моменту времени из полного цикла $\tau_0$ соответствует определенная длина пленки с определенным составом.

Из приготовленной ленты с нанесенным покрытием можно выполнить образцы двух типов. Можно разрезать ленту на $n_1$ участков длиной $l_1 = L/n_1$, которая соответствует времени прохождения ленты над испарителем 1 с. Можно разрезать ленту на $n_2$ участков длиной $l_2 = 1$ см. Во втором случае состав пленки на каждом участке определяется интервалом времени $\Delta\tau = \tau_0/n_2$. Выбор способа разделения длины $L$ на участки определяется соотношением скоростей испарения материала и движения ленты, а также требуемой точностью определения состава. Для определения состава пленки рекомендуют спектральный анализ. Погрешность определения состава до 0,1 % (по массе).

Второй метод исследования фракционирования реализуют с использованием устройства, схема которого приведена на рис. 6.12 (разработка КПИ). За один цикл испарения продолжительностью $\tau_0$ можно получить две серии образцов: типа *1а*, ..., *6а* и типа *1б*, ..., *6б* (пленка на образце *1а* по всем параметрам соответствует пленке на образце *1б*). Первая серия образцов соответствует отдельным стадиям испарения навески при положении экрана в точках *1*, ..., *6*. Серия образцов *2б*, ..., *6б* представляет собой пленку, полученную за период от момента начала конденсации (испарения) до окончания соответствующей стадии. Таким образом, структура и свойства пленок серии *1а*, ..., *6а*, *1б* определяются только составом конденсата на соответствующей стадии испарения навески, а пленок серии *2б*, ..., *6б* — составом и тол-



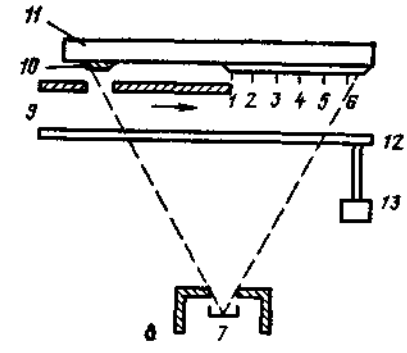




Рис. 6.11. Схема устройства для исследования кинетики фракционирования сплавов при испарении конечных навесок

Рис. 6.12. Схема устройства для постадийного испарения конечной навески сплава:

*1—6* — точки положения края экрана на различных стадиях испарения навески; *7* — тигель, *8* — неподвижный экран со щелью; *9* — подвижный экран со щелью, *10* — пленка, напыленная на первой стадии испарения; *11* — подложка; *12* — заслонка; *13* — привод заслонки

щиной. Например, толщина образца *4б* равна сумме толщин образцов *1а*,..., *4а*, а состав его поверхностного слоя — составу поверхностного слоя образца *4а*.

Порядок действий, выполняемых оператором при получении экспериментальных образцов, следующий. В тигель *7* помещают навеску сплава требуемого состава. Над испарителем размещена подложка *11*, поверхность которой защищена заслонкой *12* на этапе плавления навески. Экран *9* с щелью располагается в точке *1*. После откачки камеры до необходимого давления испаритель нагревается до температуры плавления навески и навеска полностью расплавляется. Затем устанавливают требуемый режим испарения, одновременно включают привод *13* заслонки и привод дискретного перемещения заслонки и проводят процесс напыления. Заслонка последовательно перемещается в направлении, указанном стрелкой. Экспозиция определяется массой испаряемого сплава, скоростью его испарения и требованиями, предъявляемыми к образцам для исследований.

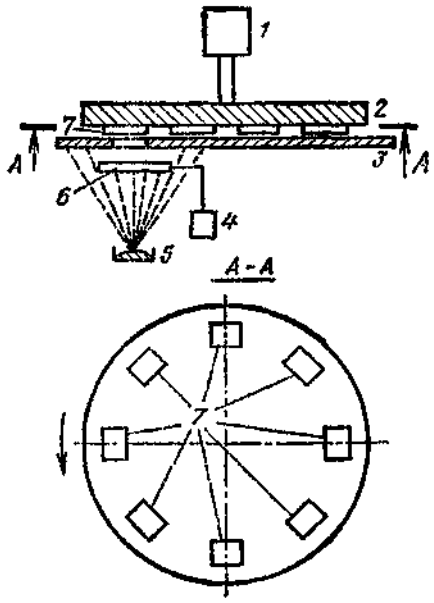
Метод апробирован при получении образцов для исследования электрофизических свойств и структурных характеристик пленок сплавов на основе меди. Он может быть рекомендован для анализа тонкопленочных конденсированных систем любых составов. Для послойного анализа используют любой способ из применяемых в лабораторной практике; при выборе методики анализа состава необходимо учитывать толщину объекта исследований, т. е. пленки (0,1 ...2,5 мкм). Рекомендуемые методы анализа — микрорентгеноспектральный, спектральный, реже — химический (менее точный).

Для исследования более толстых пленок (10 ... 15 мкм) апробирована аналогичная методика при изучении фракционирования сплава Pb — Sn [13] (рис. 6.13). На поверхности дискового держателя *2* в специальных ячейках размещены подложки (образцы) *7*; число образцов определяется требуемой точностью построения кривой фракционирования. Привод дискретного вращения обеспечивает выдержку каждого образца над щелью в экране *3* и быструю смену образцов (за доли секунды) в зоне напыления.

Порядок подготовительных операций, выполняемых оператором установки, идентичен описанным для предыдущей методики. После расплавления материала в тигле *5* и установления требуемой скорости испарения привод *4* открывает заслонку *6*; при этом обеспечивается доступ паров испаряемого вещества на подложки *7* через щель. Одновременно включается привод *1* дискретного вращения. Число образцов и шаг перемещения выбирают таким образом, чтобы при заданном времени выдержки $\tau_k$ каждого образца в зоне напыления выполнялось равенство $\tau_k N = \tau_0$ или, что то же самое, в завершающей стадии испарения навески в зоне напыления находится последний необработанный образец *7* (стрелкой указано направление вращения дискового держателя *2*).

Полученную серию образцов передают для изучения состава, после чего строят кривую кинетики фракционирования типа $c_к = f(\tau)$; $0 < \tau \leqslant \tau_0$. Метод анализа состава конденсатов произвольный. При изучении кинетики фракционирования сплава Pb—Sn применен рентгеновский фазовый анализ.

Методики, реализуемые по рассмотренным схемам (см. рис. 6.11—6.13), позволяют оценить кинетику фракционирования многокомпонентных систем при полном испарении навески. При этом состав отдельных образцов определяется промежутком времени $\Delta\tau$ из полного цикла испарения $\tau_0$ и не зависит от состава расплава в этот же промежуток времени. Для построения зависимости типа $c_к = f(c_р)$ (где $c_к$ и $c_р$ — доли компонентов, определяющие составы конденсата и расплава в конкретные моменты времени испарения конечной навески) можно применить следующую методику. Готовят $n$ оди-



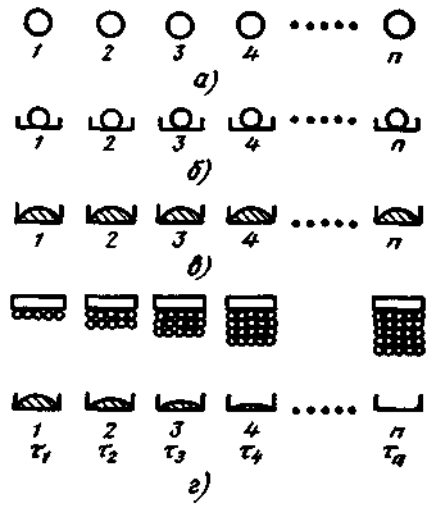




**Рис. 6.13. Схема устройства для исследования кинетики фракционирования сплава**

**Рис. 6.14. Схемы к исследованию фракционирования при испарении конечных навесок сплавов с использованием независимых испарителей (методика О. С. Серебрянниковой)**

наковых навесок сплава (рис. 6.14, *а*), помещают их в *n* одинаковых (по форме и массе) испарителей из определенного материала (Mo, Ta и др.) (рис. 6.14, *б*). Перед проведением опыта каждый испаритель с навеской сплава взвешивают, помещают в вакуумную камеру, расплавляют навеску (рис. 6.14, *в*) и снова взвешивают (расплавление навески возможно только для несублимирующих сплавов). После этого каждый испаритель с навеской снова помещают в камеру, над испарителем располагают подложку (рис. 6.14, *г*) и осаждают пленку в течение периода от момента начала конденсации до заданного момента времени $\tau_i = \tau_1, \tau_2, \tau_3, \ldots, \tau_n$; при этом $\tau_n < \tau_0$. Затем для каждой пары конденсат — остаток сплава выполняют анализ поверхностных слоев в конденсате и в тигле. Далее строят кривую фракционирования. Методика позволяет определить активность компонентов в расплавах. Недостаток методики — трудоемкость и большая длительность процесса получения данных, необходимость тщательного воспроизведения технологических параметров, металлизации при переходе от одного опыта к другому (температуры испарения, давления, условий конденсации и др.). В табл. 6.8 и 6.9 приведены экспериментальные данные по определению активности компонентов расплавов Cu — Al, полученные с использованием данной методики.

Рассмотренные технические приемы изучения процессов испарения и конденсации конечных навесок сплавов достаточно просты и могут быть реализованы в производственных условиях оператором 5—6-го разрядов без дополнительной подготовки.

Если невозможно исследовать характер испарения конечных навесок сплавов (например, отсутствуют надежные методики и аппаратура для определения состава конденсатов), поведение сплавов при их испарении в вакууме можно прогнозировать расчетным путем. Теоретический анализ законо-

Таблица 6.8

**Содержание компонентов в расплаве и конденсате системы Cu—Al**

| № опыта | Массовые доли, %, в расплаве | | Молярные доли в расплаве | | Массовые доли, %, в конденсате | | Молярные доли в конденсате | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu | Al | Cu | Al | Cu | Al | Cu | Al |
| 1 | 24,52 | 75,48 | 0,121 | 0,879 | 7,2 | 92,8 | 0,032 | 0,968 |
| 2 | 49,90 | 50,10 | 0,297 | 0,703 | 21,0 | 79,0 | 0,102 | 0,898 |
| 3 | 68,50 | 31,50 | 0,480 | 0,520 | 42,5 | 57,5 | 0,238 | 0,762 |
| 4 | 75,08 | 24,92 | 0,562 | 0,438 | 58,6 | 41,4 | 0,375 | 0,625 |
| 5 | 79,96 | 20,04 | 0,629 | 0,371 | 68,6 | 31,4 | 0,555 | 0,445 |
| 6 | 83,88 | 16,12 | 0,689 | 0,311 | 89,8 | 10,1 | 0,789 | 0,211 |
| 7 | 89,98 | 10,02 | 0,793 | 0,207 | 93,8 | 6,2 | 0,866 | 0,134 |
| 8 | 91,90 | 8,10 | 0,828 | 0,172 | 95,6 | 4,4 | 0,902 | 0,098 |
| 9 | 93,78 | 6,22 | 0,866 | 0,134 | 97,4 | 2,6 | 0,941 | 0,059 |
| 10 | 95,79 | 4,21 | 0,906 | 0,094 | 98,5 | 1,5 | 0,965 | 0,035 |
| 11 | 97,91 | 2,09 | 0,952 | 0,048 | 99,3 | 0,7 | 0,984 | 0,016 |

мерностей испарения и формирования двойных и тройных сплавов, а также основные расчетные формулы приведены в работах [13, 17].

**Анализ закономерностей формирования покрытий при испарении в стационарном режиме.** В отличие от метода испарения конечных навесок, для которого характерно фракционирование, приводящее к неравномерному распределению компонентов по толщине покрытия, метод испарения сплавов в стационарном режиме характеризуется постоянством во времени состава поверхностного слоя расплава и, соответственно, состава пара над испарителем, а также равномерным распределением компонентов по толщине покрытия. Таким образом, задача оператора, осуществляющего процесс нанесения покрытий, сводится к контролю постоянства состава паровой фазы над испарителем либо к контролю изменения этого состава в течение напылительного цикла.

Наиболее простой метод контроля заключается в сравнении составов конденсатов, полученных на различных этапах напылительного цикла, с использованием образцов-свидетелей. Последние широко используют при неразрушающем контроле различных характеристик покрытий — толщины, прочности сцепления, состава и др. [13].

Схема расположения внутрикамерных устройств при контроле процесса напыления приведена на рис. 6.15. В камере расположена подложка (образец) *1* над тиглем *5* с испаряемым материалом. Для нагрева служит электрон-

Таблица 6.9

**Активности $\alpha$ и коэффициенты активности $f$ компонентов сплава Cu—Al при $T = 1373$ К**

| № опыта (см. табл. 6.8) | $\alpha$ | | $f$ | | № опыта (см. табл. 6.8) | $\alpha$ | | $f$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu | Al | Cu | Al | | Cu | Al | Cu | Al |
| 1 | 0,009 | 0,8560 | 0,074 | 0,975 | 7 | 0,658 | 0,0120 | 0,830 | 0,060 |
| 2 | 0,039 | 0,5840 | 0,131 | 0,831 | 8 | 0,741 | 0,0070 | 0,896 | 0,039 |
| 3 | 0,108 | 0,3000 | 0,225 | 0,579 | 9 | 0,796 | 0,0045 | 0,918 | 0,034 |
| 4 | 0,177 | 0,1750 | 0,315 | 0,400 | 10 | 0,875 | 0,0022 | 0,967 | 0,023 |
| 5 | 0,300 | 0,0810 | 0,471 | 0,219 | 11 | 0,945 | 0,0007 | 0,994 | 0,015 |
| 6 | 0,450 | 0,0360 | 0,653 | 0,116 | | | | | |

но-лучевая пушка *8*. Стационарный режим испарения обеспечивают непрерывной подачей подпитывающего материала *6* в тигель *5* подающим устройством *7*. В непосредственной близости от металлизируемой подложки *1* расположен образец-свидетель *3*. Выдержку образцов-свидетелей в течение определенного времени и их смену в зоне напыления осуществляет специальное устройство *4*, содержащее обойму с запасными образцами-свидетелями.

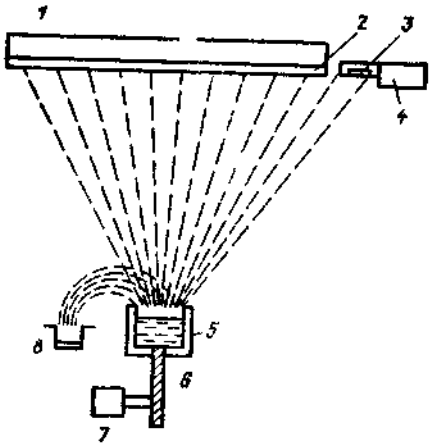



Рис. 6.15 Схема расположения внутрикамерных устройств при анализе закономерностей испарения сплавов в стационарном режиме

В определенные моменты времени очередной образец-свидетель подается в зону напыления и на его поверхность наносится покрытие *2*; время выдержки образца-свидетеля в зоне напыления оператор определяет, исходя из задач контроля, требуемой точности определения состава и применяемой методики анализа. По окончании цикла напыления образцы-свидетели извлекают из вакуумной камеры и подвергают анализу. По данным анализа можно судить об изменениях параметров процесса напыления в определенные моменты времени в течение одного цикла металлизации.

Метод достаточно прост и может быть применен при различных вариантах конструктивного решения процесса испарения сплавов в стационарном режиме, в том числе и при взрывном испарении. Особенно эффективен этот метод при отработке технологических параметров ведения процесса стационарного испарения, в частности при определении времени переходного режима, при котором происходят разогрев, плавление и стабилизация состава паровой фазы над испарителем.

Недостаток метода — возможность контроля процесса нанесения покрытий лишь после завершения технологического цикла, что не позволяет оперативно корректировать технологические параметры процесса металлизации при отклонении их от заданных значений. Этого недостатка лишены методы, основанные на использовании различных датчиков (по аналогии с контролем толщины пленки и скорости конденсации [18]), масс-спектрометров и другой сложной аппаратуры. Методические указания по применению этих устройств даны в паспортах на соответствующее оборудование и в инструкциях по их эксплуатации.

Для ориентировочной оценки параметров получения покрытий в стационарном режиме испарения сплавов можно пользоваться расчетными методами [13, 17].

**Методика изучения свойств покрытий при раздельном испарении компонентов.** С точки зрения возможностей получения информации о различных физико-химических, электрофизических, эксплуатационных и других свойствах покрытий этот метод имеет существенные преимущества по сравнению с другими методами получения покрытий. Благодаря использованию независимых испарителей (минимум двух) на подложке можно получать любые композиции металлов и соединений с широким спектром составов, в том числе композиций из двух веществ, которые в обычных условиях не образуют соединений.

Впервые метод раздельного испарения компонентов применительно к металлургическим и металлографическим исследованиям применен С. А. Векшинским в 1944 г. В дальнейшем этот метод неоднократно применяли в практике лабораторных исследований, а в последнее время и в условиях промышленного производства (например, при изготовлении некоторых исполнительных элементов для изделий электронной техники).

Схематически варианты реализации метода раздельного испарения компонентов при изучении влияния состава покрытий на их свойства представлены на рис. 6.16. На поверхности держателя *1* образцов вплотную одна к другой расположены подложки *2* из соответствующих материалов (металлов, сплавов, неорганических диэлектриков, полимеров). В испарители *3* и *4* загружают соответственно основной и легирующий компоненты сплава. Затем устанавливают требуемый режим испарения каждого компонента, после чего происходит процесс нанесения покрытий. Характер распределения состава вдоль поверхности подложки определяется соотношением скоростей испарения компонентов и геометрией испарения [13] (формой и размерами испарителей, расстоянием между испарителями, расстоянием от каждого испарителя до подложки, формой и размерами подложки).

После нанесения покрытий образцы извлекают из камеры и исследуют состав каждого из образцов, а также определяют требуемые функциональные характеристики конденсатов (прочность сцепления, микротвердость, электросопротивление, электрохимические параметры и др.). Совокупность данных типа состав — свойство используют для отработки оптимальных режимов металлизации.

Состав конденсатов на опытных образцах можно анализировать любыми методами, в том числе разрушающими (химическим травлением, спектральным анализом отделенных от подложки конденсатов). Если применение разрушающих методов контроля нежелательно (например, на одном образце необходимо определить состав и ряд характеристик, а затем выполнить повторные измерения), можно использовать расчетно-экспериментальные методы [13] (рис. 6.17, *а*). На держателе *1* подложек размещены образцы вдоль всей поверхности длиной *l*. Возле контрольных образцов *2* и *5* установлены вертикальные экраны *3* и *4* таким образом, чтобы на соответствующие образцы попадали пары только от испарителей, расположенных непосредственно под этими образцами (на образец *2* от испарителя *8*, на образец *5* от испарителя *7*). Все остальные образцы доступны для потока паров от обоих испарителей, т. е. на их поверхности формируется покрытие с широким диапазоном составов. До начала напыления все образцы защищены от попадания на их поверхность паров заслонкой *6*.

В испарители *7* и *8* помещают навески компонентов сплава, повышают температуру каждого испарителя до значения, обеспечивающего требуемые фиксированные скорости испарения компонентов, и затем открывают доступ паров на подложку, убрав заслонку *6*. Далее наносят покрытие требуемой толщины, определяемой задачами эксперимента. При извлечении образцов из камеры важно сохранить порядок расположения образцов вдоль поверхности подложки. На контрольных образцах определяют массы чистых компонентов, полученных от соответствующих испарителей.

Для определения состава покрытия на каждом образце, расположенном между экранами *3* и *4*, проводят еще два опыта, не меняя геометрию испарения. В каждом из опытов устанавливают новые серии образцов на держателе *1* и осаждают покрытия, используя только один испаритель. При этом экраны *3* и *4* удаляют. Затем для каждого испарителя строят нормированные кривые распределения компонентов вдоль поверхности (рис. 6.17, *б*), где

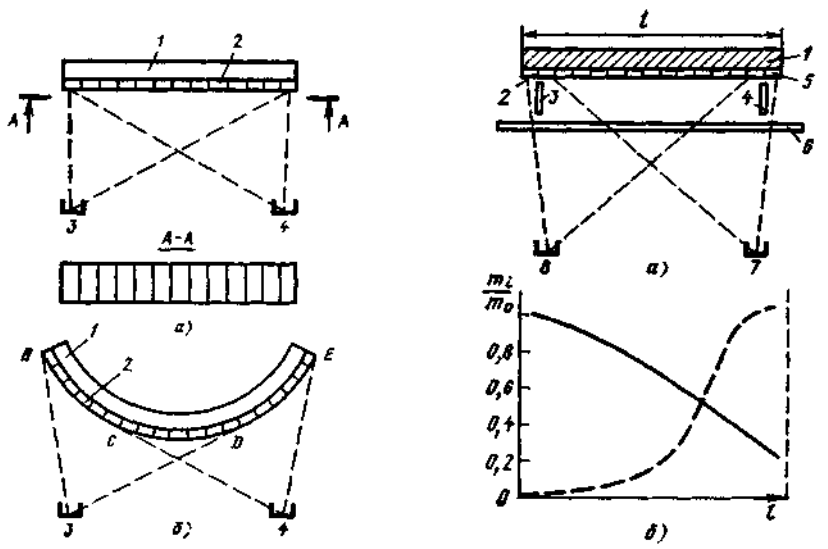



Рис. 6.16. Схемы получения образцов для исследования свойств покрытий при использовании метода раздельного испарения компонентов на подложки:
*а* — плоские; *б* — криволинейные

Рис. 6.17. Схема расположения внутрикамерных устройств при получении образцов методом раздельного испарения компонентов (*а*) и нормированные кривые распределения чистых компонентов вдоль поверхности подложки (*б*)

$m_0$ — масса осажденного вещества на образце, расположенном непосредственно под испарителем (например на образце *2* или *5* — см. рис. 6.17, *а*); $m_i$ — массы осажденного вещества на остальных образцах, расположенных вдоль поверхности (номер $i$ возрастает по мере удаления от контрольного образца); сплошная и штриховая кривые соответствуют покрытиям, получаемым от испарителей *8* и *7*.

По нормированным кривым можно рассчитать состав покрытия на любом образце, полученном в ходе основного эксперимента. Зная массы чистых компонентов на образцах *2* и *5*, рассчитывают их значения для любого $k$-го образца и определяют массовую долю любого компонента, например легирующего: $c_k = m_{k7}/(m_{k7} + m_{k8})$, где индексы 7 и 8 соответствуют позиции испарителя по схеме на рис. 6.17, *а*; $m_{k7}$ и $m_{k8}$ — рассчитывают по нормированным кривым распределения (см. рис. 6.17, *б*).

Методика достаточно простая, не требует много времени на подготовительные эксперименты, обеспечивает высокую точность определения состава. Так, при определении адгезии и механических свойств медно-цинковых покрытий на стали отклонение данных по определению состава не превышает ±2 %.

Преимуществом метода является также возможность варьирования длины любой области составов изменением геометрии испарения, в частности, расстояния между испарителями и расстояния от каждого испарителя до приемной поверхности, либо одновременным изменением этих двух параметров.

Если убрать вертикальные экраны *3* и *4* и проанализировать возможный характер распределения состава вдоль поверхности, нетрудно видеть, что при конденсации покрытия на плоские подложки всегда отсутствуют участок конденсации чистого компонента, а также участки низко- и среднелегированных сплавов. Эти области наиболее интересны для исследователей и про-

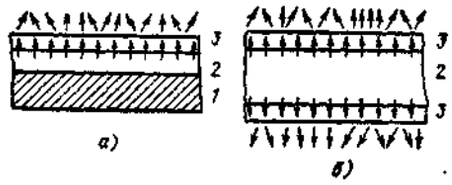



Рис. 6.18. Опытные образцы для определения параметров диффузии в тонких металлических пленках весовым методом

изводственников. В работе [13] дан анализ разновидности метода раздельного испарения компонентов, впервые предложенного Л. С. Палатником с сотрудниками. Суть метода (см. рис. 6.16, *б*) заключается в нанесении покрытий на криволинейную поверхность, преимущественно цилиндрическую или сферическую. В этом случае на приемной поверхности образуются участки низколегированных сплавов и участки чистых металлов. Например, образцы, расположенные в зоне *BC*, недоступны для потока паров вещества из испарителя *4*, в зоне *DE* — для потока паров вещества из испарителя *3*. Как и в случае плоской подложки, при этом можно менять распределение состава вдоль поверхности изменением взаимного расположения испарителей и расположения их относительно поверхности подложки.

**Получение покрытий диффузионными методами. Определение параметров диффузии в тонких пленках.** Как отмечено в п. 6.1, методы, основанные на использовании диффузионных процессов, не нашли широкого применения в практике вакуумной металлизации, особенно при получении защитных вакуумных покрытий. В то же время они перспективны при получении покрытий из сплавов, компоненты которых имеют резко отличающиеся термодинамические характеристики (сплавы типа Cu — Zn, Cu — Cd, Ag — Cd и др.), а также при изучении параметров диффузии в конденсированных системах.

Техника получения покрытий достаточно простая (см. рис. 6.7, 6.8). Для отработки технологии получения покрытий с заданным составом или с заданной неравномерностью распределения компонентов по толщине покрытия необходимо знать параметры диффузии в конденсированных системах. Бо̀льшая часть методов определения параметров диффузии основана на изучении характера распределения легирующего компонента по толщине слоя металла-растворителя до и после отжига при определенной температуре. По соответствующим методикам определяют коэффициент диффузии $D$ и энергию $Q$ активации диффузии. Как правило, методики разработаны для достаточно крупных объектов (толщиной несколько миллиметров) и предусматривают использование дорогостоящей аппаратуры (микрорентгеноанализаторов, электронных микроскопов, спектральных анализаторов и др.). Применение этих методик при изучении тонкопленочных объектов вызывает значительные трудности.

Рассмотрим достаточно простой способ определения параметров диффузии в тонких пленках, не требующий использования специальных приборов. Способ разработан для исследования систем с резко отличающимися термодинамическими параметрами испарения [13]. Для проведения эксперимента не требуется специальной теоретической подготовки, расчеты достаточно просты, и их может выполнить оператор 5—6-го разряда.

Образцы для исследования готовят следующим образом (рис. 6.18, *а*). На стальную подложку *1* наносят слой диффузанта *2* (например, Zn), а затем слой металла-растворителя (например, Cu). Толщину слоя металла-растворителя тщательно измеряют. Затем образец взвешивают, подвергают диффузионному отжигу в вакууме при определенной температуре $T$ и снова взвешивают. Толщину слоя *3* и температуру отжига $T$ подбирают таким образом, чтобы за время $\tau$ отжига часть диффузанта прошла через слой *3* и испарилась с его поверхности (направления диффузии и испарения указаны стрел-

ками). По уменьшению массы образца в процессе диффузионного отжига определяют коэффициент диффузии, см²/с

$$D = \Delta m h / [S (c_2 - c_1) \tau], \tag{6.4}$$

где $\Delta m$ — уменьшение массы образца, г; $h$ — толщина слоя металла-растворителя, см; $S$ — площадь поверхности образца, см²; $c_2 - c_1$ — разность концентраций диффузанта на внутренней и внешней границах слоя металла-растворителя, г/см³; $\tau$ — время диффузионного отжига, с.

Энергию активации диффузии рассчитывают с учетом температурной зависимости коэффициента диффузии:

$$Q = -RT \ln (D/D_0), \tag{6.5}$$

где $R$ — универсальная газовая постоянная; $T$ — температура отжига; $D_0$ — частотный множитель.

Погрешность определения $D$ зависит от погрешностей определения $\Delta m$ и толщины $h$ слоя металла-растворителя. Схема на рис. 6.18, *а* соответствует односторонней диффузии [13]. Если изготовить образцы по варианту, показанному на рис. 6.18, *б*, то при неизменном $\tau$ значение $\Delta m$ возрастает вдвое, что повышает точность определения $D$. Использование таких образцов позволяет также повысить экспрессность метода: для достижения требуемого уменьшения массы $\Delta m$ необходимо меньшее время отжига при фиксированной температуре, поскольку площадь диффузии увеличивается вдвое (двусторонняя диффузия).

Рассмотренные технические приемы получения многокомпонентных покрытий могут быть полезны оператору установок по нанесению покрытий в вакууме как при ведении технологических процессов различного назначения, так и при исследовательских работах по изучению закономерностей испарения и конденсации многокомпонентных систем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. **Адамсон А. А.** Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. 568 с.
2. **Андронова Т. М., Гриките В. К., Липин Ю. В.** Защитно-декоративные вакуумные покрытия: Обзорная информация. Рига, ЛатНИИНТИ, 1986. 62 с.
3. **Газотермические** покрытия из порошковых материалов: Справочник / Ю. С. Борисов, Ю. А. Харламов и др. Киев: Наукова думка, 1987. 544 с.
4. **Гончаренко В. Г.** Повышение износостойкости инструмента путем покрытия его нитридом титана // Технология и организация производства. 1980, № 1. С. 37—38.
5. **Грановский В. Л.** Электрический ток в газах. М.: Наука, 1971. 544 с.
6. **Дворина Л. А.** Научные принципы создания материалов для тонкопленочной технологии на основе тугоплавких соединений // Новые материалы для микроэлектроники. 1983. С. 5—20.
7. **Закиров Ф. Г., Николаев Е. А.** Откачник-вакуумщик. М.: Высшая школа, 1977, 253 с.
8. **Защита** от коррозии, старения и биоповреждений: Справочник / Под ред. А. А. Герасименко. М.: Машиностроение, 1987. Т. 1 — 688 с. Т. 2. 784 с.
9. **Зимон А. Д.** Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1978. 456 с.
10. **Золотарев М. М.** Металлизатор-вакуумщик. М.: Высшая школа, 1978. 239 с.
11. **Комник Ю. Ф.** Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
12. **Конструктивные** особенности вакуумных установок для нанесения покрытий электронно-лучевым способом / А. Н. Жунда, Э. В. Ядин и др.: Обзорная информация. Рига, ЛитНИИНТИ, 1987. 70 с.
13. **Костржицкий А. И., Лебединский О. В.** Многокомпонентные вакуумные покрытия. М.: Машиностроение, 1987. 208 с.
14. **Кучеренко Е. Т.** Справочник по физическим основам вакуумной техники. Киев: Вища школа, 1981. 163 с.
15. **Пипко А. И., Плисовский В. Я., Пенчко Е. А.** Конструирование и расчет вакуумных систем. М.: Энергия, 1979. 504 с.
16. **Розанов Л. Н.** Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 1982. 207 с.
17. **Ройх И. Л., Колтунова Л. Н., Федосов С. Н.** Нанесение защитных покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1976. 358 с.
18. **Технология** тонких пленок: Справочник / Пер. с англ. Под ред. Л. Майселла и Р. Глэнга. М.: Советское радио, 1977. Т. 1, 664 с.

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ


## А

**Агрегаты вакуумные**
— Назначение 25
— Основные параметры 26—29
— Примеры обозначения 27—28
**Адгезия** 113
**Активности** компонентов сплавов 150, 151, 162
— коэффициент 149
**Активность вещества** 149
**Анализ закономерностей формирования покрытий**, получаемых диффузионными методами 166
— испарением в стационарном режиме 162
— испарением конечных навесок 158
— раздельным испарением компонентов 163
**Аппарат ионного осаждения с электродуговым испарителем** — Схема 80

## В

**Вакуум** 5
**Вакуумметры** жидкостные 107
— ионизационные 108
— магнитные 109
— тепловые 108
— Технические характеристики 110
**Вводы вакуумные** высоковольтные 35
— с магнитной связью 32, 33
— с механической связью 33
— силовые 35
— сильфонные 33
**Вивера** метод 121
**Вильсона уплотнение** 34

## Г

**Герметичность вакуумной системы** 40
— Методы контроля 41—51

## Д

**Диффузии коэффициент** 167

## З

**Закон Рауля** 148
**Законы Ламберта—Кнудсена** 5
**Затворы высоковакуумные** — Характеристики 37

## И

**Измерение прочности сцепления** инерционными методами 118
— методом ультрацентрифугирования 117
— опрокидыванием 116
— отслаиванием 118—120
— отрывом 115—116
— царапанием 121—122
**Изнашивание** 137—138
**Испарение сплавов в вакууме** 148
**Испарители прямонакальные** — Конструкции 13
— Материалы 13
**Испарители электродуговые** 15
— Принцип действия 17
**Испарители электронно-лучевые** — Принцип действия 15
— Конструкции 16
— Преимущества 16, 17
**Испытания коррозионные ускоренные** в атмосфере с примесью диоксида серы 131
— в камере соляного тумана 130
— методом Корродкот 130
— методом CASS 129
— переменным погружением в раствор 130
— расчетно-экспериментальным методом 132
— сравнительные 132
**Исследование фракционирования испарением конечных навесок** 158—161

**Источники ионов** 77

К

**Камера для напыления в вакууме** — Схема 112
**Катод Пеннинга** 18, 19
**Классификация методов** измерения и контроля прочности сцепления 113
— получения многокомпонентных покрытий в вакууме 145
**Контроль покрытий**
— защитных свойств 125—134
— качества 113—143
— коррозионной стойкости 128—129
— механических свойств 134—139
— пористости 125—128
— электрофизических свойств 139—143
**Контроль пористости** анодированием 126
— взвешиванием гидростатическим 127
— гравиметрическим и электрофотографическим методами 126
— испытанием в растворах 125
— наполнением пор 127
— стравливанием основы 126
**Контроль процесса металлизации** 104—112
**Коэффициент** активности 149
— диффузии 167

Л

**Ламберта—Кнудсена законы** 5

М

**Масс-спектрометр** 109
**Материалы для прямонакальных испарителей** — Свойства 13
**Метод** вспышки 144
— иглы (Вивера) 121—123
**Метод ионного напыления** 76—83
— Схемы 78
**Метод обнаружения течи** аммиачный 51
— барокамерой и щупом 48
— вакуумными присосками 47
— ВЧ-разрядом 50
— гелиевыми чехлами или камерами 46
— манометрический 42
— масс-спектрометрический 44
— обдувом 46
**Метод получения покрытий** в стационарном режиме 144
— диффузионный 147
— испарением конечных навесок 146
— раздельным испарением компонентов 146
**Методы контроля качества очистки поверхности** 72—73
**Механизм конденсации** пар — кристалл (ПК), пар — жидкость — кристалл (ПЖК) 8, 9
**Микровесы** 104
**Микротвердость** 136

Н

**Нанесение защитных покрытий** 83
— Параметры процесса, свойства и области применения покрытий 86—88
— Подготовка испаряемого материала 84
— Расположение испарителя и подложки 84
— Температурный режим 85, 88
**Нанесение износостойких покрытий** 76
**Нанесение многокомпонентных покрытий в вакууме** взрывным испарением 144, 145
— диффузионными методами 147, 148
— испарением конечных навесок сплавов 146
— испарением с догрузкой 144, 145
— насыщением в парах 147, 148
— раздельным испарением компонентов 146
**Нанесение функциональных покрытий для изделий электронной техники** 89
**Нагреватель термостабилизированный** 67
**Напряжения остаточные** 137
— Методы измерения 138
**Насосы вакуумные** геттерно-ионные 27
— диффузионные 25—26
— жидкостно-кольцевые 24
— пароструйные 24—25
— пластинчато-роторные 22—23
— с масляным уплотнением 22—23
— электроразрядные 27
**Натекатели вакуумные** — Конструкция 38
— Характеристики 37
**Низкий вакуум** 5, 24

О

**Оксиды тугоплавкие для тиглей** 13
— Термическая прочность 14
**Очистка изделия перед металлизацией** механическая 54—56
— химическая 56—60

П

**Параметры основные вакуумных насосов** бустерных 25
— диффузионных 26
— жидкостно-кольцевых 24
— с масляным уплотнением 23
**Пленки карбида титана** — Примеры применения 82
**Подготовка поверхности** механическая 54—56
— термообработкой 66—71
— химическая 56—60
— электрофизическая 60—61
— — излучением импульсных ламп 61
— — тлеющим разрядом 61
**Подложка термоградиентная** 68
**Покрытия защитные** 83
— износостойкие 76
— многокомпонентные 144
— функциональные 89

**Покрытия многокомпонентные** 152
— Закономерности формирования 158—167
— Основные правила получения 152
— Рекомендации по технике получения 153—158
— Техника получения взрывным испарением 155—156
**Покрытия нитрида титана** — Условия получения, свойства 83
**Покрытия функциональные** — Материалы 89—97
— Нанесение 89—104
— Расчет толщины пленки 97—100
— Свойства 90, 91, 93, 95, 96
**Потери коррозионные** — Расчет 133
**Прибор для измерения переходного сопротивления** 141
**Пример расчета скорости испарения металла** 5
**Прочность сцепления** 113
— Схемы измерения 116, 118, 120—122

## Р

**Разряд тлеющий** 61
— Конструктивная схема ввода 64
— Порядок действий оператора 64—65
— Расстояние от электрода до подложки 65
— Схемы питания, структура 62—63
**Растворители органические** — Характеристики 57
**Расчет коррозионных потерь** 133
**Рауля закон** 148
**Режимы (типовые) очистки стеклянных и металлических подложек** 59
**Рекомендации по использованию установок типа «Булат»** 81, 82
**Рекомендации по термообработке подложек в вакууме** 67, 70

## С

**Свойства пленок** дисилицидов, нитридов металлов 91
— сплавов Cr—SiO 90
— — Cu—Mn 93
— — Cu—Ni—Mn—Ti 94
— — Cu—Sn, Cu—Cr 95
— — Cu—Cr—Ti 96
**Сильфоны** 32, 33
**Системы вакуумные** — Методы контроля герметичности 41—43
— Схемы испытаний на герметичность 45—46
**Системы магнетронные распылительные** 18
— Принцип действия 18
— Схемы 18—20, 102
**Скорость газовыделения металлов** 69
— испарения вещества 4
**Соединения вакуумные** с металлическими уплотнениями 31
— с резиновыми уплотнениями 31
**Составы для химической очистки металлов** 59
**Средний вакуум** 5
**Стенд для исследования электрических свойств пленок** — Схема 139
**Стойкость коррозионная** — Методы оценки 128
— Шкала десятибалльная 129
**Схема измерения твердости** по Бринеллю 135
— по Виккерсу 134
— по Роквеллу 135
**Схема контроля толщины пленки** 105
**Схемы измерения прочности сцепления** 116, 118, 120—122
**Схемы роста пленки** 8

## Т

**Твердость по Бринеллю** — Расчет, схема измерения 135
**Твердость по Виккерсу** — Расчет, схема измерения 134
**Твердость по Роквеллу** — Расчет 136
— Схема измерения 135
**Техника испарения чистых металлов в вакууме** — Рекомендации для операторов 4 — 6-го разряда 10—12
— Требования к материалу испарителя 12
**Техническая характеристика** установки «Булат-3Т» 80—81
— установок «Юннон», «Пуск» 81
**Течеискатели галогенные** 49
— катарометрические 50
— Основные параметры 51
**Течь типа «гелит»** 44
**Тигли графитовые** — Свойства 15
**Толщиномеры** — Технические характеристики 106—107
**Турбонасос вакуумный** 28

## У

**Угол смачивания краевой** — Определение 71
— поверхности металлических подложек 73
— поверхности полимерных подложек 74
**Уплотнение Вильсона** 34
**Уплотнения вакуумных соединений**—Основные характеристики 31
— Конструкции 31
**Установка вакуумная барабанного типа** — Схема 95
**Установка ионного осаждения** — Схема 39
**Устройства испарительные тигельные** 13
— Материалы 13—15
— Свойства 13
**Устройство для получения покрытий** — Схема 102

## Х

Характеристики термодинамические элементов 6—7

## Ч

Чувствительность пороговая течеискателя 45

## Э

Электрод тлеющего разряда 61
Электрооборудование вакуумной установки 38—40
Энергия поверхностная твердых кристаллических тел 53

## ОГЛАВЛЕНИЕ


Предисловие . . . . . 3

Глава 1. Физико-химические основы и элементы технологии нанесения покрытий в вакууме . . . . . 4

1.1. Закономерности испарения и конденсации металлов в вакууме 4
1.2. Техника испарения металлов в вакууме . . . . . 9
1.3. Конструкции прямонакальных испарителей и области их применения 13
1.4. Основные принципы работы электронно-лучевых и электродуговых парителей . . . . . 15
1.5. Магнетронные распылительные системы . . . . . 18

Глава 2. Оборудование для нанесения покрытий в вакууме . . . . . 22

2.1. Основные типы вакуумных насосов . . . . . 22
2.2. Основные виды вакуумных соединений и уплотнений . . . . . 30
2.3. Электрическая схема вакуумной установки . . . . . 38
2.4. Проверка вакуумной системы на герметичность . . . . . 40

Глава 3. Подготовка изделий и внутрикамерных устройств перед нанесением покрытия . . . . . 52

3.1. Общие технологические приемы очистки изделий перед металлизацией . . . . . 52
3.2. Химическая подготовка поверхности . . . . . 56
3.3. Электрофизические методы подготовки поверхности . . . . . 60
3.4. Термообработка подложек в вакууме . . . . . 66
3.5. Контроль качества очистки поверхности подложек . . . . . 71

Глава 4. Технологические приемы нанесения покрытий а вакууме . . . . . 76

4.1. Нанесение износостойких покрытий методом ионного напыления 76
4.2. Нанесение защитных покрытий методом термического напыления 83
4.3. Функциональные покрытия для изделий электронной техники . . 89
4.4. Контроль процесса металлизации . . . . . 104

Глава 5. Контроль качества покрытий . . . . . 113

5.1. Адгезия и методы ее исследования . . . . . 113
5.2. Контроль защитных свойств покрытий . . . . . 125
5.3. Определение механических свойств покрытий . . . . . 134
5.4. Контроль электрофизических свойств покрытий . . . . . 139

Глава 6. Нанесение многокомпонентных покрытий в вакууме . . . . . 144

6.1. Методы получения покрытий из сплавов в вакууме . . . . . 144
6.2. Общие сведения об испарении сплавов в вакууме . . . . . 148
6.3. Техника получения многокомпонентных покрытий в вакууме . . 152
6.4. Практические методы анализа закономерностей формирования многокомпонентных покрытий в вакууме . . . . . 158

Список литературы . . . . . 168

Предметный указатель . . . . . 169

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Костржицкий Анатолий Игоревич, Карпов Вячеслав Федорович, Кабанченко Марина Петровна, Соловьева Ольга Никитична**

СПРАВОЧНИК ОПЕРАТОРА УСТАНОВОК ПО НАНЕСЕНИЮ ПОКРЫТИИ В ВАКУУМЕ

Редактор *О. В. Марголис*
Обложка художника *В. А. Галкина*
Художественный редактор *В. В. Лебедев*
Технический редактор *Л. А. Макарова*
Корректоры *О. Ю. Садыкова, Л. Я. Шабашова*

ИБ № 6204

---

Сдано в набор 10.05.90. Подписано в печать 24.04.91.
Формат 70×100 1/16. Бумага офсетная № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 14,3. Усл. кр.-отт. 14,62. Уч.-изд. л. 14,95. Тираж 7000 экз.
Заказ 307 Цена 4 р.

---

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Машиностроение»,
107076, Москва, Стромынский пер., 4

---

Московская типография № 4 Госкомпечати СССР
129041, Москва, Б. Переяславская, 46.

ЛИНИЯ ОТРЕЗА

## *УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!*

С целью получения информации о качестве наших изданий просим Вас в прилагаемой анкете подчеркнуть позиции, соответствующие Вашей оценке этой книги.

1. Необходимость издания:
   значительная
   незначительная
2. Эффективность книги с точки зрения практического вклада в отрасль:
   высокая
   незначительная
3. Эффективность книги с точки зрения теоретического вклада в отрасль:
   высокая
   незначительная
4. Материал книги соответствует достижениям науки и техники в данной отрасли:
   в полной мере
   частично
   слабо
5. Книга сохранит свою актуальность:
   1—2 года
   в течение 5 лет
   длительное время
6. Название книги отвечает содержанию:
   в полной мере
   частично
7. Оформление книги
   хорошее
   удовлетворительное

Фамилия, имя, отчество . . . . . .

Ученое звание . . . . . .

Место работы, должность . . . . . .

Стаж работы . . . . . .

Дополнительные замечания приложите отдельно.

Благодарим Вас за помощь издательству.

Заполненную анкету вышлите по адресу:
107076, Москва, Стромынский пер., д. 4
Издательство «Машиностроение»

ЛИНИЯ ОТРЕЗА

**СПРАВОЧНИК ОПЕРАТОРА УСТАНОВОК ПО НАНЕСЕНИЮ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ**

**Авторы: А. И. Костржицкий, В. Ф. Карпов, М. П. Кабанченко, О. Н. Соловьева**