

**МАШИНОЗНАВСТВО.
ОБРОБКА МАТЕРІАЛІВ У МАШИНОБУДУВАННІ**

УДК 538.975:621.793

І.Г. Грабар, д.т.н., проф.
В.А. Рудніцький, к.ф.-м.н., доц.
Житомирський державний технологічний університет

**МОДЕЛЮВАННЯ І ТЕХНОЛОГІЇ ОБ'ЄМНОГО
НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ У ВАКУУМІ**

В роботі наводяться дані експериментального дослідження і моделювання умов об'ємного нанесення покриттів з метою удосконалення вакуумних технологій. Проведено аналіз досліджень і зроблено висновки про фактори, що найбільш впливають при формуванні плівки на об'ємних підкладках. Установлено оптимальні значення тиску напуску газів при проведенні напилення і доведена перевага плазмових випарників при об'ємному нанесенні покриттів у вакуумі перед термічними.

Постановка проблеми та аналіз досліджень і публікацій.

Вироби із суцільних однорідних матеріалів вичерпали можливість удосконалення, на їх зміну приходять плівки, які дають можливість використання їхніх цінних властивостей на дешевій основі. Існують різноманітні способи отримання плівок, серед них – вакуумно-плазмові. Ці методи цінні, перш за все, можливістю зчеплення матеріалу, який конденсується, безпосередньо з поверхнею при віддаленні шару адгезованих газів з поверхні підкладки, а також можливістю керування енергією частинок, які створюють плівку. Ця енергія впливає на адгезію та інші властивості плівки.

Практичне застосування вакуумно-плазмових методів обмежене у великій мірі через недостатність даних з теорії та практики об'ємного напилення. Мається на увазі, що у випадку наявності деталей складної форми знайдуться поверхні, з яких довгий час не видно джерела пари, нормаль до яких складає великий кут з напрямком на джерело пари речовини, яка напилюється або є компонентом синтезу плівки. Ці поверхні і потребують бомбардування потоками, які конденсуються, під різними кутами одночасно, а при обертанні деталей той чи інший напрямок конденсації буде відігравати основну роль в конкретний момент часу.

Об'ємне нанесення (напилення) покриттів – спосіб ізотропного формування плівки на об'ємних підкладках (виробах) складної форми. В практиці вакуумного осадження плівок і покриттів доводиться мати справу із великою кількістю виробів, які встановлені на одній основі (підкладці). При цьому одні вироби можуть перекривати напрям на випарник для інших у певних положеннях підкладки. Тому практичну цінність будуть мати дослідження, які розширюють потік пари робочої речовини, щоб в його зону попадали поверхні виробів, які в деяких положеннях підкладки по відношенню до випарника перекриті. Крім розширення потоку важливим для об'ємного нанесення покриттів є дослідження частинок, які рухаються не по прямій лінії і можуть осаджуватись на перекритих поверхнях виробів. Наведені факти складають у цілому ефект об'ємного напилення, який виявляється навіть у випадку осадження від одного випаровувача робочої речовини. На практиці, звичайно, для підсилення цього ефекту використовують декілька випаровувачів, потоки пари робочої речовини від яких перетинаються в районі підкладки.

Об'ємне напилення не досліджувалось з метою створення цілісної теорії. Поради стосовно розміщення випаровувачів у вакуумній камері можна знайти в літературі практичного змісту [1]. Існують розрізнені дані в наукових роботах за ступенем розсіяння плазмових пучків і потоків [2], [3].

Формулювання цілей статті.

Наша концепція передбачає для такого напилення наявність декількох випарників, які дають взаємно перпендикулярні напрямки потоків пари, а також підвищений надлишковий тиск у вакуумній камері для ефективного зіткнення молекул і зміни напрямку бомбардування ними підкладки. В задачу наших досліджень входило знайти величини, які могли б ефективно

характеризувати режим роботи випарника і його потік плазми з метою використання для об'ємного напилення, вивчення діаграми направленості (просторового радіального розподілу інтенсивності) потоку плазми випарника та її залежність від режиму подачі газу, місця розміщення і режиму роботи випарника з метою визначення можливостей цілеспрямованого керування. Ці дослідження не обмежувались теоретичними, а висновки з них лягли в основу створення більш досконалих випарників.

Основний матеріал досліджень.

Випарник металів, який отримує енергію для випаровування із електричного розряду (плазмовий випарник), має специфіку в поширенні парів у вакуумній камері. Вона проявляється у більш широкій діаграмі направленості потоку, ніж у термічних випарників (тигель гріється резистивним або індукційним струмом). Діаграма направленості (радіальний розподіл інтенсивності) потоку – це графічна залежність відносної інтенсивності переміщення речовини (відносної швидкості конденсації півки на одиницю площі підкладки) від кута, який відкладається між віссю симетрії випарника і нормаллю підкладки, продовження якої попадало на середину площі поверхні випаровування. На рис. 1, а зображено поширення парів титану від тигля із нітриду бору, який підігрівався до температури 1800 °С, а на рис. 1, б – діаграма направленості потоку пари від такого ж тигля, який розігрівався до температури 1800 °С електричним розрядом у парах титану (катод був плазмовий, падіння потенціалу між заземленою камерою і анодом 90 В, струм розряду 10 А, запалювання розряду здійснювалось попереднім нагріванням тигля електронним струмом). Температура була вибрана такою, що відповідала ефективному запалюванню розряду в парах речовини тигля і контролювалась пірометричними методами. Для обох випадків тиск у вакуумній камері – $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Початок координат на діаграмі направленості – це точка, яка відповідає центру поверхні випаровування, яка найчастіше була кругом. Крім того, початок координат – це центр концентричних кіл, радіуси яких рівні відносній інтенсивності потоку $k_\theta = \frac{I_\theta}{I_0}$,

де I_0 – інтенсивність у напрямку осі симетрії випарника ($\theta = 0^\circ$). Відносна інтенсивність потоку відкладається вздовж радіуса, напрямок якого визначається кутом відносно нормалі до поверхні випаровування, яка проведена через її центр. Напрямок підписується значенням кута в радіанній мірі.

Додаткові дослідження проводились за інтенсивністю потоку на підкладку, розміщену по осі симетрії випарника ($\theta = 0^\circ$), але при повернутій від цього напрямку нормалі на кут φ . Якщо розглядати потік частинок, які мають тільки складову швидкості вздовж напрямку осі симетрії випарника, то інтенсивність I_φ потоку для підкладки під кутом φ повинна косинусоїдально залежати від інтенсивності I_0 , яка визначає у випадку співпадіння осі симетрії випарника і нормалі до підкладки ($\varphi = 0^\circ$).

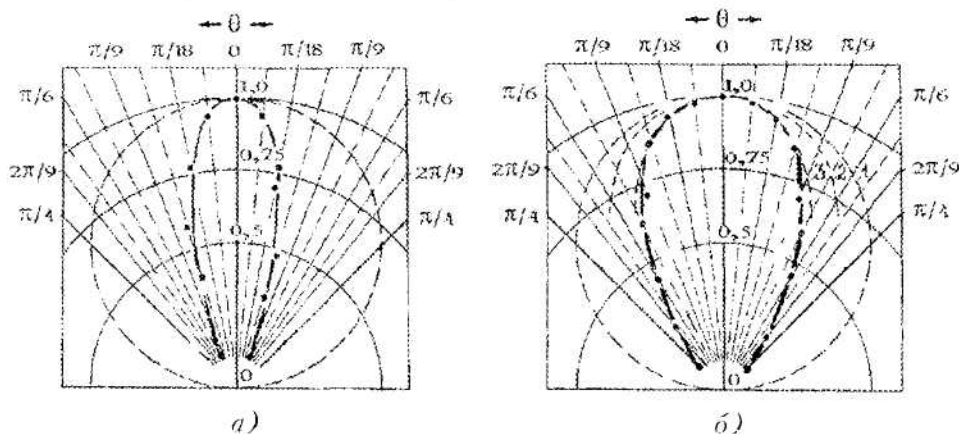


Рис. 1. Діаграма направленості потоку речовини, яка випаровується з тигля, що нагрівається:

а) від додаткового нагрівника $\mu = 0,52$; б) від електричного розряду $\mu = 0,6$

Оскільки $\frac{I_\varphi}{I_0} = \cos \varphi$, то $\frac{I_{60^\circ}}{I_0} = 0,5$. Але зіткнення між частинками, які призводять до розширення діаграми направленості, збільшують також відношення $\mu = \frac{I_{60^\circ}}{I_0}$ (бокове заповнення).

Радіальні розподіли потоку пари у двох випадках показують, що електричний розряд стимулює зіткнення частинок у потоці пари. З цієї причини діаграма направленості для розряду пирща і μ більше.

Збільшення тиску призводить до збільшення зіткнень у зоні електричного розряду, що, у свою чергу, викликає збільшення кількості іонізованих частинок.

У випадку, коли електродом служить вакуумна камера, силові лінії електричного поля майже перпендикулярні до осі потоку пари. Заряджені частинки, рухаючись вздовж силових ліній електричного поля, стимулюють збільшення кількості зіткнень і розсіяння всього потоку. Ці висновки підтверджуються дослідженнями радіального розподілу інтенсивності потоку пари.

Для випадку, зображеного на рис. 1, а, відносна інтенсивність потоку k_θ для $\theta = \pi/4$ менша 0,01. Якщо тиск у вакуумній камері підняли до 10^{-3} мм рт. ст., то $k_{\pi/4}$ зросло до 0,05. Проте значно ефективніше для об'ємного наплення використати плазмове випаровування. На рис. 2, а наведена діаграма направленості потоку пари за тих же умов, що і для рис. 1, б, але при підвищеному тиску ($p = 10^{-3}$ мм рт. ст.). Для цього випадку $k_{\pi/4} \approx 0,2$.

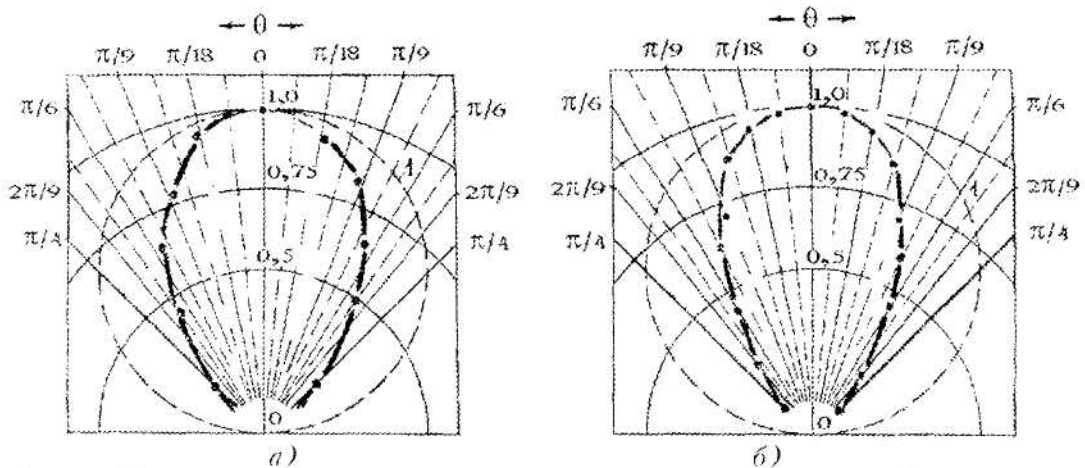


Рис. 2. Діаграма направленості потоку пари матеріалу анода при різних тисках: а) $p = 10^{-3}$ мм рт. ст., $\mu = 0,71$; б) $p = 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $\mu = 0,55$

Підвищення тиску газу у вакуумній камері може призвести до ситуації, при якій відстань від випарника до підкладки в багато разів перевищуватиме довжину вільного пробігу. В цьому випадку розширення діаграми направленості інтенсивності потоку пари в районі підкладки буде не суттєвим у порівнянні з тим, що значно зменшиться чисельне значення інтенсивності потоку пари. На рис. 2, б зображено діаграму направленості плазмового випарника за однакових всіх інших умов з випадком, який зображено на рис. 2, а, крім тиску азоту. Тиск азоту був підвищений до $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., а інтенсивність потоку пари на підкладку в напрямку осі випарника зменшилась у 10 разів.

Розсіяння речовини на шляху до підкладки, навіть при розширеній діаграмі направленості потоку пари на підкладці, є невідгідним для практик осадження і синтезу тонких плівок у вакуумній камері.

На рис. 3 зображено діаграми направленості для випарника на основі вакуумно-дугового розряду. Дослідження інтенсивності потоку пари проводилось за таких умов: струм розряду для титанового катода, який охолоджується проточною водою, 100 А, робоча поверхня катода мала площу 34 см^2 і була віддалена від підкладки на 25 см. Тиск азоту у вакуумній камері складає:

$$p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст. (рис. 3, а); } p = 1 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст. (рис. 3, б).$$

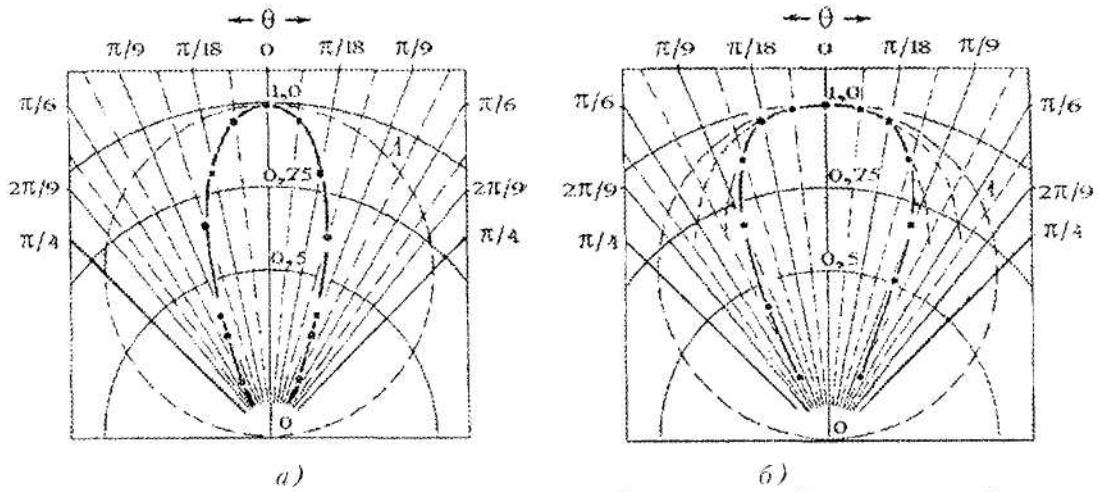


Рис. 3. Діаграма направленості потоку для вакуумно-дугового розряду:
 а) $\mu = 0,57$; б) $\mu = 0,66$

Збільшення тиску у вакуумній камері, шляхом напуску газу (інертного або реакційного), спочатку призводить до зменшення довжини вільного пробігу, яка стає одного порядку із проміжком між випарником і підкладкою. За цих умов спостерігається ефективне розсіяння потоку пари і розширення діаграми направленості (рис. 3, б). Численні дослідження, проведені в аналогічних умовах, показують, що зменшення довжини вільного пробігу частинок, яка пропорційна тиску у вакуумній камері, впливає на підсилення ефекту об'ємного наповнення значно ефективніше, ніж це мало б бути тільки від зіткнень атомів і молекул між собою і зміни при цьому напрямку їх поширення.

При збільшенні тиску від $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. всього до $1,1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. відносна інтенсивність під кутом 45° зростає у 2 рази.

Разом з тим спостерігається підвищення у 2 рази відношення струму іонів, які падають під кутом 45° до осі випарника, до швидкості осадження вздовж осі випарника. Це говорить про те, що зменшення довжини вільного пробігу впливає на ефективність об'ємного наповнення, перш за все, через підвищення іонізації потоку пари, збільшення рухливості заряджених частинок в електричному полі.

На підтвердження цього висновку говорить те, що розширити діаграму направленості потоку пари можна збільшенням струму розряду. При цьому на рис. 4 видно, як зростає швидкість випаровування, яка пропорційна тиску парів у потоці відповідно до теорії Герца-Кнудсена [4], при збільшенні розрядного струму (крива 1). Крива 2, яка відповідає залежності коефіцієнта іонізації потоку α при куті вимірювання 45° від розрядного струму, зростає значно крутіше кривої 1. Розрахунки α були проведені на основі запропонованого в [5] виразу експериментально одержаних величин іонного струму на підкладкотримач I_i і маси напленої речовини Δm_0 :

$$\alpha = \frac{n_i \cdot v_i}{(n_i \cdot v_i + n_a v_a)} = \frac{I_i \cdot M_a \cdot t}{Z \cdot e \cdot \Delta m_0},$$

де n_i, v_i – концентрація і швидкість іонів потоку; n_a, v_a, M_a – концентрація, швидкість і маса атомів напленої речовини; t – час наповнення; $Z \cdot e$ – заряд іона. Покладено $Z = 1$.

На рис. 4 видно, що відносна інтенсивність потоку, виміряна під кутом 45° (крива 3), зростає так, як крива 2. Це підтверджує те, що діаграма направленості потоку пари ефективно розширюється від зростання кількості зіткнень за одиницю часу іонної складової потоку через взаємодію з електричним полем.

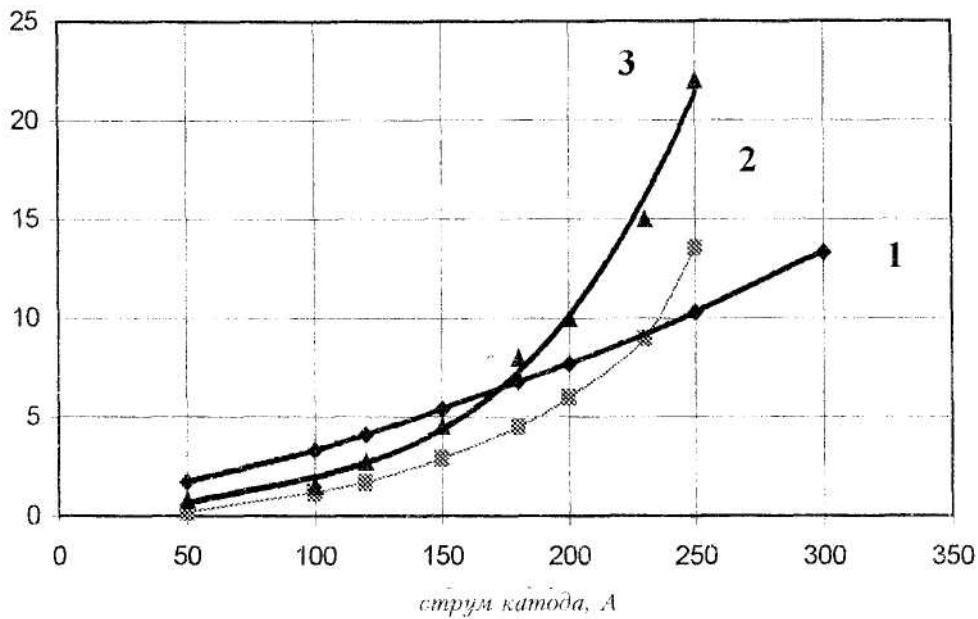


Рис. 4. Залежність від струму катода вакуумно дугового розряду:
 1 - швидкості випаровування V , мг/с; 2 - коефіцієнта іонізації $\alpha * 10^2$ ($\theta = 45^\circ$),
 3 - відносна інтенсивність потоку (швидкість осадження) $\frac{I_\theta}{I_0} * 10^2$ ($\theta = 45^\circ$)

В той же час можна сказати, що зіткнення атомів і молекул потоку пари і молекул газу в меншій мірі впливає на об'ємне наповнення. На рис. 5 наведено діаграми направленості потоку пари для термічного випарника хрому. Випаровування проводилось із тигля пітриду бору з площею випаровування 3 см² на підкладку, яка знаходилась від тигля на 15 см. Тигель розігрівався від вольфрамової спіралі, яка була зовні закрита системою теплових екранів. Температура поверхні випаровування підтримувалась 1400 °С, що контролювалось пірометричними методами. Тиск азоту у вакуумній камері для рис. 5, а відповідає $3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. при граничному залишковому тиску $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., а для рис. 5, б - $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

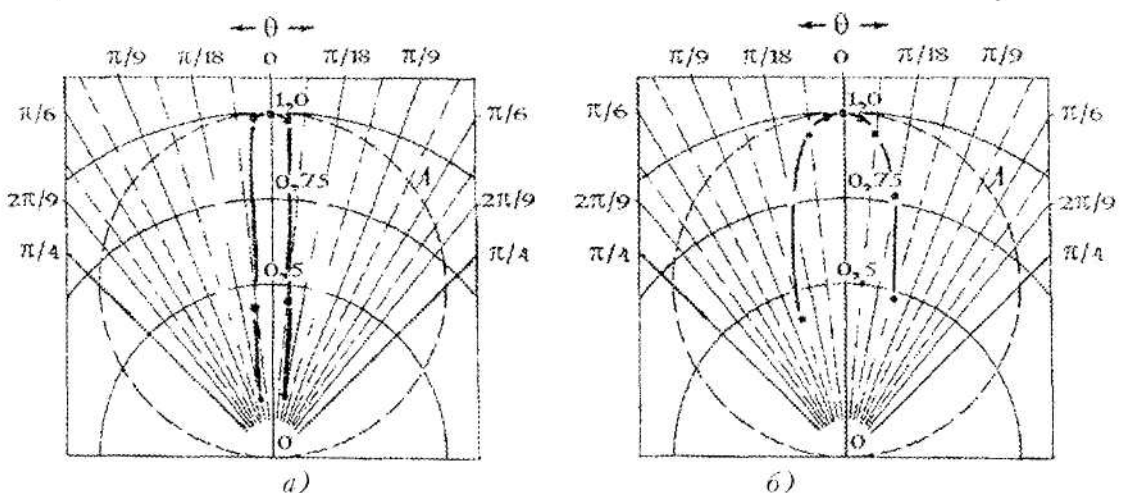


Рис. 5. Діаграма направленості потоку хрому, який випаровується термічно

Дослід показав, що значне збільшення відносної інтенсивності потоку пари спостерігається під кутами від 5° до 15°. При цьому видно кореляцію між збільшенням тиску і, відповідно, збільшенням кількості зіткнень між частинками та збільшенням відносної інтенсивності потоку пари.

Висновки.

Наші дослідження виявили значний вплив на просторовий розподіл інтенсивності потоку пари і бокове запылення від тиску газу, який напускається у вакуумну камеру, і відстані від випарника до підкладки. Залежність пояснюється впливом додаткової іонізації і має екстремум функції. Найкращим для технологій, які використовують об'ємне нанесення покриттів, є створення для кожного випарника умов, при яких відстань від випарника до підкладки в 2-3 рази перевищує довжину вільного пробігу молекул. За цих умов чисельне значення інтенсивності потоку пари зменшується тільки в 2 рази. За цієї причини можемо говорити про переваги плазмових випарників над термічними. Проте практика осадження та синтезу плівок у вакуумній камері накладає додаткові вимоги до плівок, наприклад, однорідності плівки. Використання вакуумно-дугових випарників для об'ємного напылення здійснюється простіше, ніж випарників з тиглями. Це пояснюється можливістю розмістити інтегрально-холодний катод у будь-якому положенні у вакуумній камері. Так само можна говорити про випарники сублимуючих матеріалів. Проте використання вакуумно-дугового розряду для випаровування обов'язково призводить до крапельної фази, а значить, і неоднорідності плівки. Наближення такого випарника до підкладки призводить до збільшення крапельної фази, а віддалення зменшує коефіцієнт використання речовини випарника і ефективність об'ємного напылення, як наслідок зменшується інтервал оптимального тиску реакційного газу.

У випадку використання джерел плазми з однорідним випаровуванням якісна плівка може бути отримана на відстанях 5-40 см. Це дає можливість говорити, що оптимальний інтервал тиску газів (реакційних чи інертних), які напускаються у вакуумну камеру, для об'ємного напылення відповідає $6 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. – $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Для вакуумно-дугових джерел можна говорити лише про інтервал $6 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. + $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Для сублимуючих матеріалів можна зробити однорідне випаровування як для термічних, так і для плазмових випарників. У випадку, якщо технологія дозволяє використання матеріалів, у яких тиск насиченої пари досягає $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. ще у твердому стані, треба використовувати плазмові випарувачі, наприклад, на основі розряду з термоізолюваним анодом. Із плазми парів при напуску газу позитивний потенціал анода ефективно витягує рухливі електрони, які розігрівають робочий матеріал для випаровування.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Вишков Ю.П., Марков А.А., Лаврова Л.В., Бердышев Н.Ю. Нанесение износостойких покрытий на быстрорежущий инструмент. – К., 1992. – 143 с.
2. Габович М.Д., Плешивцев Н.В., Семашко Н.П. Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 248 с.
3. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.: Наука, 1987. – 590 с.
4. Технология тонких пленок: Справочник / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга. – М.: Сов. радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.
5. Саенко В.А. Устройства термоионного осаждения // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 3. – С. 9-21.

ГРАБАР Іван Григорович – доктор технічних наук, професор, перший проректор, проректор з наукової роботи Житомирського державного технологічного університету, завідувач кафедри автомобілів і механіки технічних систем.

Наукові інтереси:

- міцність конструкцій;
- пелінійні явища та моделі;
- ствердіння;
- нові технології.

РУДНІЦЬКИЙ Валентин Анатолійович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- нові технології;
- плазма газового розряду.