УДК 621.735.016.2

Дин Кай Цзянь

ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ В СМЕШАННОМ ПОТОКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАРА И БЫСТРЫХ МОЛЕКУЛ ГАЗА

Аннотация: описано осаждение покрытий на диэлектрики с использованием источника атомов металла в смеси с быстрыми молекулами газа, образованными при перезарядке ускоренных ионов в рабочей камере. Атомы металла образуются при распылении ионами мишени на дне полого катода внутри источника. При использовании смеси аргона с азотом осаждаются со скоростью до 4 мкм/ч нитридные покрытия, непрерывно бомбардируемые молекулами с энергией, регулируемой от 10 до 300 эВ.

Ключевые слова: мишень, распыление, пар, покрытие, осаждение, быстрые молекулы.

Ding Kai Jian

COATING DEPOSITION IN A MIXED FLOW OF METAL VAPOR AND FAST GAS MOLECULES

Abstract: coating deposition on dielectrics is used a source of metal atoms and fast gas molecules produced due to charge exchange collisions of accelerated ions in a processing chamber is described. The metal atoms are produced due to ion sputtering of a target placed at the bottom of the hollow cathode inside the source. When a mixture of argon and nitrogen is used, nitride coatings are produced with deposition rate up to 4 μ m/h, the coatings being interruptedly bombarded by molecules with energy regulated from 10 to 300 eV.

Keywords: target, sputtering, vapor, coating, deposition, fast molecules.

Ионно-плазменная обработка изделий в вакуумных камерах позволяет методом ионного азотирования [1] повысить твердость поверхностного слоя стали толщиной до 0,1 мм методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации [2] модифицировать структуру и вводить в поверхностный слой легирующие добавки, а с помощью источников металлического пара и/или плазмы синтезировать износостойкие покрытия из карбидов, карбонитридов и нитридов титана, хрома и других металлов. Такая обработка позволяет уменьшить коэффициент трения, повысить износостойкость и коррозионную стойкость изделий, многократно увеличить срок их службы. Упомянутые методы обработки основаны на бомбардировке изделия ионами из плазмы, в которую оно погружено, ускоряемым отрицательным по отношению к плазме потенциалом.

Потенциал изделий с хорошей электропроводностью можно понизить до необходимой величины путем подачи на них напряжения отрицательной полярности. Однако при обработке диэлектриков и полупроводников это невозможно, и приходится использовать источники широких пучков ионов или быстрых нейтральных молекул [3]. В этом случае углы падения на поверхность изделия атомов металла и бомбардирующих покрытие быстрых частиц определяются формой изделия и его расположением относительно источника атомов металла и источника пучка. Если на поверхности планетарно вращающихся в рабочей вакуумной камере изделий имеются выступы и пазы, то медленные атомы металла и быстрые частицы попадают на их боковые поверхности по очереди. Это не позволяет обеспечить необходимое качество и однородность синтезируемых покрытий на всей поверхности изделия.

Для сохранения постоянства отношения плотности потока быстрых частиц к плотности потока медленных атомов осаждаемого материала было предложено совместить источники медленных и быстрых частиц в одном устройстве [4]. В данной статье приводятся результаты исследования осаждения покрытий с помощью одного из таких устройств.

Экспериментальная установка

На рис. 1а представлена фотография установки для упрочнения инструмента с работающим по схеме, описанной в [5], источником пучка диаметром 220 мм быстрых нейтральных молекул (справа) и электродуговыми испарителями металла (слева), а на рис. 16 – схема проводившихся на ней экспериментов по синтезу износостойких покрытий на диэлектрических подложках.

3



Рис. 1. Фотография установки по нанесению износостойких покрытий (a), схема эксперимента (б), микрошлиф покрытия из нитрида титана (в)

В одном из экспериментов плоская подложка из оксида алюминия 1 была установлена неподвижно в центре камеры 2, откачиваемой диффузионным насосом 3, на расстоянии 0,5 м от эмиссионной сетки источника 4 пучка быстрых нейтральных молекул 5. Расстояние от подложки 1 до испаряемой поверхности титанового катода источника 6 потока титановой плазмы 7 также равно 0,5 м. Углы падения на подложку как медленных, так и быстрых частиц равны45 градусам, а угол α между осями обоих источников составляет 90 градусов.

Поверхность подложки в течение 5 минут активируют пучком атомов аргона с энергией 900 эВ и эквивалентным током 0,5 А. Затем вместо аргона в камеру напускают азот до давления p = 0,2-0,3 Па, потенциалплазменного эмиттера источника 4 относительно камеры 2 снижают до минимальной величины ~ 200 В, повышают ток пучка до 1 А и включают испаритель 6 с током дуги в цепи титановой мишени ~ 100 А. При p = 0,2 Па длина перезарядки эмитируемых катодными пятнами вакуумной дуги 2- и 3-кратно – ионизованных атомов титана на порядок меньше длины 0,5 м их пути до подложки. Поэтому заметная доля атомов титана осаждается на ней уже в виде нейтральных частиц. При этом осаждаемое покрытие непрерывно бомбардирует пучок быстрых молекул азота с энергией ~ 200 эВ. На рис. 1в представлен микрошлиф покрытия из нитрида титана толщиной 6 мкм с микротвердостью ~ 2500HV50, осаждавшегося на подложке из оксида алюминия в течение 2 часов.

Кроме проводящего покрытия из нитрида титана на подложки из разных материалов по той же схеме были нанесены диэлектрические покрытия из нитрида алюминия. Полученные результаты показали, что на установке с дуговым испарением металлов можно осаждать износостойкие покрытия без подачи на изделия напряжения отрицательной полярности. Однако новый метод осаждения нитридных покрытий, бомбардируемых быстрыми нейтральными молекулами азота, не избавил покрытия от известного недостатка – отвердевших капель металла размером до 10 мкм, эмитируемых катодными пятнами.

5

Было установлено, что при повороте подложки 1 на 45 градусов по часовой стрелке (рис. 1б) осаждается покрытие из титана, а при ее повороте на 45 градусов против часовой стрелки не осаждается ни нитридное, ни металлическое покрытие. Поэтому при синтезе покрытий на поверхности планетарно – вращающихся изделий с пазами и выступами угол α между осями источников металла и быстрых нейтральных молекул необходимо уменьшать до минимума. Что касается макрочастиц, то их можно полностью исключить, заменив испарение мишени катодными пятнами вакуумной дуги на распыление ионной бомбардировкой.

Можно, например, установить мишень на дне полого катода, распылять ее ионами аргона из заполняющей катод плазмы тлеющего разряда с энергией до 3 кэВ и при давлении аргона 0,04 Па осаждать со скоростью 5–10 мкм/ч покрытия на подложки, удаленные от мишени на 0,1–0,2 м [6]. При указанном давлении распыленные атомы пролетают до подложки без столкновений и осаждаются на ней с полученной при распылении энергией в десятки электрон-вольт. Поэтому подвижность атомов на поверхности достаточна для осаждения качественных покрытий на подложках из любых материалов, в том числе диэлектрических. Однако при большем расстоянии до мишени и при большем давлении энергия атомов снижается из-за столкновений с молекулами газа, и тогда синтезируемые на диэлектрических изделиях износостойкие покрытия нужно непрерывно бомбардировать быстрыми молекулами.

Если мишень установить на дне полого катода источника быстрых нейтральных атомов и молекул [5] подать на нее относительно катода высокое

напряжение отрицательной полярности, то через эмиссионную сетку источника в камеру будет поступать не содержащий макрочастиц поток атомов металла, совмещенный в пространстве и во времени с потоком быстрых нейтральных частиц. На рис. 2а представлена фотография, а на рис. 26 – электрическая схема источника с охлаждаемой водой мишенью 1 диаметром 160 мм, установленной на дне полого катода 2 диаметром 300 мм и глубиной 100 мм. Выходное отверстие катода диаметром 200 мм перекрыто сеткой 3 из листа титана толщиной 0,8 мм с отверстиями диаметром 4,6 мм на расстоянии 5 мм между их центрами. Вертикальный участок анода 4 из молибденового прутка диаметром 3 мм и длиной 160 мм удален от мишени и дна полого катода на 60 мм.



Рис. 2. Фотография экспериментальной модели источника (а)

и его электрическая схема (б)

Электропитание источника металлического пара осуществляется с помощью трех источников 5, 6 и 7 постоянного напряжения, которые при образовании катодных пятен вакуумной дуги на мишени 1, катоде 2, сетке 3 или камере 8 и уменьшении вследствие этого разности потенциалов между одним из этих электродов и анодом 4 ниже 100 В одновременно отключаются. Напряжение до 0,7 кВ источника 5 между анодом 4 и катодом 2 и напряжение до 2 кВ источника 6 между анодом 4 и сеткой 3 автоматически включаются через 10 мс после общего отключения, а напряжение до 2 кВ источника 7 между катодом 2 и мишенью 1 включается через 20 мс после отключения. Камера 8 и сетка 3 соединены между собой через резистор 9 обратной связи с сопротивлением R, варьируемым от 20 Ом до 20 кОм.

Газ подается в камеру 8 и через сетку 3 попадает в полый катод 2 источника. При подаче напряжений ~500 В от источников 5 и 6 плазма низкой концентрации внутри полого катода 2 инициирует зажигание тлеющего разряда [7, 8], и катод 2 заполняется однородным плазменным эмиттером 10, отделенным от катода слоем 11. При напряжении источника 6, превышающем напряжение источника 5 на 50–100 В, ионы 12 ускоряются измеряемым вольтметром 13 напряжением между эмиттером 10 и вторичной плазмой 14 в камере 8. Потенциал ф вторичной плазмы 14 относительно камеры измеряется с помощью термоэмиссионного зонда. При столкновениях с молекулами газа 15 ионы 12 превращаются в быстрые нейтральные молекулы 16. Ток образованных при перезарядке медленных ионов 17 в цепи камеры 8 индуцирует падение напряжения на резисторе 9, которое понижает потенциал сетки 3 и препятствует проникновению электронов из плазмы 14 в плазменный эмиттер 10.

Результаты экспериментов

При давлении аргона 0,2 Па и напряжении между анодом и полым катодом Uc = 400 B ток в цепи последнего Ic = 1 A, ток в цепи мишени It = 0.18 A, ток в цепи сетки Ig = 0,17 A, а ток в цепи камеры Ich = 0,08 A через резистор с сопротивлением R = 2 кОм индуцирует разность потенциалов между камерой и сеткой Ug = 160 B, запирающую ток электронов из камеры 8 в эмиттер 10. В этом случае эквивалентный ток пучка быстрых молекул 16 равен Ib = $\eta(Ig +$ Ich) = 0.2 A, где η = 0,8 – геометрическая прозрачность сетки [5]. Повышение напряжения между катодом и мишенью до 2 кВ приводит к увеличению в 6 раз энергии ионов 18, ускоряемых в слое 19, и скорости распыления ими мишени 1. Распыленные атомы 20 через отверстия сетки 3 поступают в камеру 8 и осаждаются на расположенных внутри нее изделиях. При том же токе в цепи катода Ic = 1 А ток в цепи мишени увеличивается за счет вторичной электронной эмиссии до It = 0.3 A. Однако даже при энергии ионов 2,4 кэВ скорость осаждения покрытий на подложки, расположенные на расстоянии ~ 0,1 м от сетки 3, меньше 1 мкм/ч.

При давлении аргона 0,2 Па и напряжении между анодом и полым катодом Uc = 400 В ток в цепи последнего Ic = 1 A, ток в цепи мишени It = 0,18 A, ток в цепи сетки Ig = 0,17 A, а ток в цепи камеры Ich = 0,08 A через резистор c сопротивлением R = 2 кОм индуцирует разность потенциалов между камерой и сеткой Ug = 160 B, запирающую ток электронов из камеры 8 в эмиттер 10. В этом случае эквивалентный ток пучка быстрых молекул 16 равен Ib = $\eta(Ig + Ich) = 0.2$ A, где $\eta = 0.8 -$ геометрическая прозрачность сетки [5]. Повышение напряжения между катодом и мишенью до 2 кВ приводит к увеличению в 6 раз энергии ионов 18, ускоряемых в слое 19, и скорости распыления ими мишени 1. Распыленные атомы 20 через отверстия сетки 3 поступают в камеру 8 и осаждаются на расположенных внутри нее изделиях. При том же токе в цепи катода Ic = 1 A ток в цепи мишени увеличивается за счет вторичной электронной эмиссии до It = 0.3 A. Однако даже при энергии ионов 2,4 кэВ скорость осаждения покрытий на подложки, расположенные на расстоянии ~ 0,1 м от сетки 3, меньше 1 мкм/ч.

При R = 1 кОм, давлении аргона в камере p = 0,4 Па и катодном падении Uc = 700 В ток в цепи катода Ic возрастает до 5 A, а ток в цепи мишени It – до 1,6 A с ионной составляющей Ii \approx 1 A. Ускоренные разностью потенциалов между эмиттером 10 и плазмой 14 ионы 12 превращаются в ней в быстрые молекулы 16 с эквивалентным током Ib ~ 1 A. Однако, при уменьшении давления до 0,1 Па оба тока снижаются на порядок. Это объясняется увеличением примерно в 3 раза температуры полого катода и газа внутри него, соответствующим снижением плотности молекул. В рассматриваемом режиме можно при постоянном токе Ib быстрых молекул снижать их энергию от сотен до десятков электронвольт, повышая сопротивление R резистора 9 до 20 кОм и пропуская через него ток до 50 мA от дополнительного источника постоянного тока. При p = 0,4 Па мощность распыляющих мишень ионов достигает ~ 3 кВт при эквивалентном токе Ib ~ 1 А молекул, сопровождающих осаждение распыленных атомов на изделиях, с энергией, регулируемой от 50 до 200 эВ.

При использовании смеси аргона (85%) и азота (15%) описанный источник позволяет наносить покрытия из TiN, AlN и TiAlN. Для осаждения покрытий из TiAlN одновременно используются две мишени: внутренний диск диаметром 90 мм из алюминия и внешнее кольцо из титана с внутренним диаметром 90 мм и внешним диаметром 160 мм. В рассмотренном выше режиме с током в цепи мишени It = 1.6 А при давлении газа 0,4 Па скорость осаждения на подложки из твердого сплава на расстоянии 0,1 м от центра эмиссионной сетки покрытий из нитрида титана с микротвердостью ~ 2300HV50 составляет v ~ 4 мкм/ч.

На рис. 3 представлена полученная с использованием методики, описанной в [9–11], зависимость от расстояния r до оси источника скорости v осаждения покрытия на титановую полосу, удаленную от сетки на 0,1 м. В центральной зоне радиусом r = 0,1 м скорость v \approx 3,75 ± 0,25 мкм/ч, а далее быстро снижается до v \sim 1 мкм/ч при r = 0,2 м.



Рис. 3. Радиальное распределение скорости осаждения v покрытия из нитрида титана на удаленную от эмиссионной сетки на 0.1 м титановую подложку при напряжении между анодом и камерой U = 100 В, напряжении между анодом

и катодом Uc = 0.7 кB, напряжении между катодом и мишенью 2 кB, токе в ее цепи It = 1.6 A и давлении p = 0.4 Па смеси аргона (85%) и азота (15%)

Таким образом, установка распыляемой ионами мишени на дне полого катода источника быстрых молекул обеспечивает непрерывность бомбардировки быстрыми молекулами покрытия, синтезируемого на поверхности вращающегося в рабочей вакуумной камере изделия сложной геометрической формы с углублениями и выступами. Высокое напряжение на мишени многократно повышает скорость ее распыления по сравнению с мишенью магнетронного распылителя при равных токах в их цепях, а высокая однородность плотности тока ионов из плазменного эмиттера обеспечивает равномерное распыление ее поверхности.

Исследованная в настоящей статье экспериментальная модель является универсальным источником, обеспечивающим последовательное выполнение всех операций, необходимых при синтезе износостойких покрытий: нагрева и активации поверхности изделия, упрочнения его поверхностного слоя толщиной ~ 50 мкм азотированием [12; 13] и синтеза на нем сверхтвердого покрытия толщиной 3–5 мкм.

Список литературы

1. Метель А.С. Тлеющий разряд с электростатическим удержанием электронов в камере, облучаемой быстрыми электронами / А.С. Метель, С.Н. Григорьев, Ю.А. Мельник [и др.] // Физика плазмы. – 2011. – Т. 37. №7. – С. 674. – EDN NXQNHH

 Metel A. Plasma immersion ion implantation based on glow discharge with electrostatic confinement of electrons // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 156. No 1/3.
P. 38; 96. No 1. P. 81.

Метель А.С. Пучки быстрых нейтральных атомов и молекул в плазме газового разряда низкого давления / А.С. Метель // Физика плазмы. – 2012. – Т.
№3. – С. 281. – EDN OWEXND

4. Grigoriev S., Melnik Yu., Metel A. Broad fast neutral molecule beam sources for industrial-scale beam-assisted deposition // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 156. No 1/3. P. 44.

5. Григорьев С.Н. Источник широкого пучка быстрых атомов, получаемых при перезарядке ионов, ускоряемых между двумя областями, заполненными плазмой / С.Н. Григорьев, Ю.А. Мельник, А.С. Метель [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – №4. – С. 166. EDN KPTMZD

6. Григорьев С.Н. Компактный источник пара материала проводящей мишени, распыляемой ионами с энергией 3 кэВ при давлении 0,05 Па / С.Н. Григорьев, Ю.А. Мельник, А.С. Метель [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – №5. – С. 127. EDN KWIGTT

7. Метель А.С. Особенности установления квазистационарного состояния сильноточного тлеющего разряда с полым катодом при пониженных давлениях газа / А.С. Метель // Журнал технической физики. – 1986. – Т. 56. №12. – С. 2329. – EDN PXDHXD

 Метель А.С. Влияние ионизации в катодном слое на характеристики тлеющего разряда с осциллирующими электронами. І. Разряд с полым катодом / А.С. Метель // Журнал технической физики. – 1985. – Т. 55. №10. – С. 1928. – EDN PYVVGH

9. Метель А.С. Тлеющий разряд с электростатическим удержанием электронов: физика, техника, применения / А.С. Метель, С.Н. Григорьев. – М., 2005. – 296 с. – EDN PKLVYN

10. Григорьев С.Н. Разработка технологии нанесения износостойких покрытий на режущий инструмент на основе минералокерамики и кубического нитрида бора / С.Н. Григорьев, В.Г. Боровский // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2003. – №3. – С. 5–6. – EDN ORIYEH

11. Григорьев С.Н. Современное вакуумно-плазменное оборудование и технологии комбинированного упрочнения инструмента и деталей машин / С.Н. Григорьев // Технология машиностроения. – 2004. – №3. – С. 20–26. – EDN PCZJNZ

 Метель А.С. Несамостоятельный тлеющий разряд с электростатическим удержанием электронов, поддерживаемый пучком быстрых нейтральных молекул / А.С. Метель, Ю.А. Мельник, В.В. Панин // Физика плазмы. – 2011. – Т.
№4. – С. 387. – EDN NSYPXL

13. Метель А.С. Заполнение рабочей камеры технологической установки однородной плазмой с помощью стационарного тлеющего разряда / А.С. Метель, С.Н. Григорьев, Ю.А. Мельник [и др.] // Физика плазмы. – 2009. – Т. 35.

№12. – C. 1140–1149. – EDN KYGJUP

14https://interactive-plus.ruСодержимое доступно по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 license (CC-BY 4.0)

Дин Кай Цзянь – канд. техн. наук, профессор Технологический университет Китая, Китайская Народная Республика.