

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ БОМБАРДИРОВКОЙ ИОНАМИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

В.А. Столбовой¹, С.С. Фурсов¹, И.С. Зуйко²

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

²Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила в редакцию 18.06.2011

Рассмотрены вопросы, связанные с очисткой поверхности подложки путём бомбардировки ионами титана и циркония вакуумно-дуговым методом. Показано, что очистку подложек перед нанесением вакуумно-дуговых покрытий необходимо проводить в высоком вакууме (давление не более 0,004 Па) при отрицательном потенциале не менее 900 В. Показано, что очистка поверхности подложки ионами хрома более эффективна, чем ионами титана или циркония.

Ключевые слова: вакуумная дуга, ионы, титан, цирконий, распыление, осаждение.

Розглянуто питання, пов'язані з очищенням поверхні підкладки шляхом бомбардування іонами титану й цирконію вакуумно-дуговим методом. Показано, що очищення підкладки перед нанесенням вакуумно-дугових покриттів необхідно проводити у високому вакуумі (тиск не більше 0,004 Па) при негативному потенціалі не менш 900 В. Показано, що очищення поверхні підкладки іонами хрому більше ефективна, чим іонами титану або цирконію.

Ключові слова: вакуумна дуга, іони, титан, цирконій, розпилення, осадження.

The problems associated with cleaning the surface of the substrate by bombardment of ion titanium and zirconium a vacuum-arc method investigation. Shown that treatment of substrates before application of vacuum arc coatings should be carried out in high vacuum (pressure less than 0.004 Pa) at a negative potential of 900 V. It is shown that cleaning the substrate surface with chromium ions is more effective than titanium or zirconium ions.

Keywords: vacuum arc, ions, titanium, sputtering, deposition.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что окончательной стадией очистки подложек перед нанесением вакуумных покрытий является бомбардировка ионами инертных газов (обычно, аргона) или металлов. Очистка бомбардировкой ионами аргона менее эффективна, чем ионами металла. Например, после очистки стальной подложки бомбардировкой ионами аргона в тлеющем разряде при потенциале подложки 1200 В, критическая нагрузка осаждённого затем покрытия TiAlN, характеризующая адгезию, составила (27 ± 3) Н, в то время как после бомбардировки ионами хрома в дуговом разряде при том же потенциале подложки этот параметр увеличился до (63 ± 2) Н [1].

Вакуумно-дуговой метод характеризуется наличием потоков высоко-ионизированной плазмы испаряемого материала [2]. При подаче на подложку высокого отрицательного потенциала происходит очистка и активация (путём распыления) её поверхности ионами

испаряемого материала, а также диффузия атомов покрытия в подложку. При последующем нанесении покрытия наблюдается взаимная диффузия атомов материала подложки в покрытие, и наоборот, а на границе образуется диффузионный слой толщиной до $1,5 \div 2,5$ мкм. Это обеспечивает адгезию покрытий к подложке значительно более высокую, чем при других PVD-методах нанесения.

Обычно подготовку подложки к нанесению покрытия (очистку распылением, нагрев и активацию поверхности) производят ионами металла, на основе которого осаждается покрытие. Наиболее широко используются в промышленности износостойкие покрытия на основе соединений титана и циркония, поскольку это одни из самых износостойких, и относительно дешевых металлов.

При вакуумно-дуговой бомбардировке ионами титана при давлении остаточных газов порядка $1 \cdot 10^{-3}$ Па “равновесный” потенциал (т.е. потенциал подложки, при котором

скорости распыления и осаждения равны) составляет около 700 В [3]. Для качественной очистки необходимо, чтобы скорость распыления в высоком вакууме превышала скорость осаждения. Однако на практике в начале очистки давление $1 \cdot 10^{-3}$ Па достигается не всегда. Более того, в начальной стадии очистки из-за газовыделений из внутренних элементов вакуумной камеры давление остаточных газов нередко увеличивается до $3 \cdot 10^{-2}$ Па, что приводит к увеличению “равновесного” потенциала. Поэтому представляет интерес выяснение условий очистки подложки при увеличенном давлении азота при бомбардировке ионами титана. Аналогичные исследования также важно провести при очистке подложки ионами циркония. Целью данной работы является выяснение влияния величины потенциала подложки и давления азота в вакуумной камере на процессы распыления подложки при бомбардировке ионами титана и циркония вакуумно-дуговым способом.

МАТЕРИАЛЫ И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились с использованием вакуумно-дуговой установки “Булат-6”. Испаряемые материалы – молибден марки МЧВП и хром марки ВХ-2К. Подложки диаметром 18 мм и толщиной 3 мм изготовлены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. После полирования и промывания в ультразвуковой ванне щелочным раствором и протирки бязью, смоченной нефрасом 80/20 С2 их взвешивали на аналитических весах ВЛР-200. На этих же весах их взвешивали после проведения экспериментов.

Расстояние от испарителя до подложки 250 мм. Ток дуги в испарителях составлял 100 А, давление в камере изменяли в пределах от 0,004 Па до 0,66 Па путём напуска азота. При проведении экспериментов на подложку подавали отрицательный потенциал в диапазоне $50 \div 1300$ В. Время бомбардировки во всех экспериментах составляло 10 мин. Температура подложки, измеряемая термопарой хромель-алюмель, составляла $450 \div 550$ °С.

Морфология поверхности и характер распределения частиц капельной фазы исследо-

вались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты изменения толщины подложки в случаях осаждения покрытия ($+\Delta h$) и при распылении подложки ($-\Delta h$) после бомбардировки ионами молибдена. Они были определены путём взвешивания. В случае положительных значений Δh при расчёте принимали удельный вес нитрида титана или циркония, при отрицательных значениях Δh учитывали удельный вес нержавеющей стали.

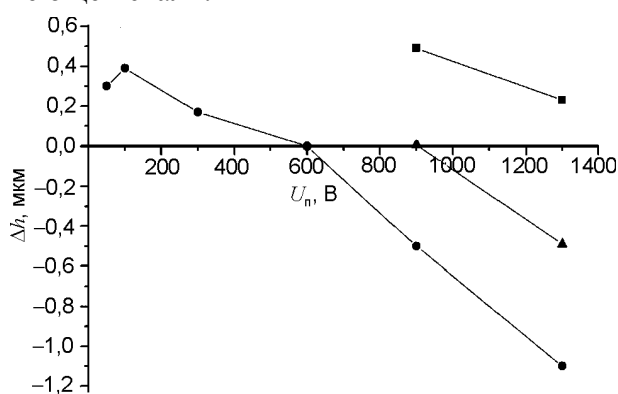


Рис. 1. Зависимость изменений толщины подложки от её потенциала. ● – $p = 0,004$ Па, ▲ – $p = 0,0665$ Па, □ – $p = 0,4$ Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты изменений толщины подложки в случаях осаждения покрытия ($+\Delta h$) и при распылении подложки ($-\Delta h$) после бомбардировки ионами титана. Они были определены путём взвешивания. В случае положительных значений Δh при расчёте принимали удельный вес титана или нитрида титана, при отрицательных значениях Δh принимался удельный вес нержавеющей стали.

Необходимо отметить, что при потенциалах -900 и -1300 В температура подложек возрастала до 550 и 600 °С соответственно.

Для наглядности эти данные представлены в виде кривых (рис. 1).

Как видно из результатов исследований в высоком вакууме при потенциалах подложки в диапазоне $-50 \div -300$ В происходит осаждение титанового покрытия, толщина кото-

Таблица 1

Изменение толщины подложки и её микротвёрдость после бомбардировки ионами титана при различных потенциалах и давлениях азота

$-U_{\text{и}}, \text{В}$	$P, \text{Па}$	$\Delta h, \text{мкм}$	$H_{50}, \text{ГПа}$
50	0,004	+0,3	0,3
100	0,004	+0,39	0,313
300	0,004	+0,17	0,313
600	0,004	0	0,370
900	0,004	-0,5	0,286
1300	0,004	-1,1	0,236
900	0,0665	+0,075	0,435
1300	0,0665	-0,26	0,500
900	0,4	+0,49	0,345
1300	0,4	+0,23	0,286

рого уменьшается по мере увеличения потенциала вследствие распыления. При потенциале -600 В наступает равновесие между процессами распыления и осаждения, а при дальнейшем увеличении потенциала превалирует распыление.

Твёрдость подложек перед ионной обработкой составляла около $0,160 \text{ ГПа}$.

Увеличение твёрдости после распыления свидетельствует о том, что присутствию на её поверхности тонкого слоя соединений титана с металлами, содержащимися в нержавеющей стали, и диффузии титана в поверхностный слой подложки [4]. Отрицательное значение Δh может свидетельствовать о том, что имеет место очистка поверхности подложки от различных загрязнений. Уменьшение твёрдости подложки при потенциалах -900 и -1300 В может быть следствием двух конкурирующих факторов: увеличения температуры и, как следствие, протекания фазовых превращений в стали, снижающие твёрдость, и присутствием атомов титана, способствующих её увеличению.

В случаях присутствия азота в вакуумной камере равновесие между осаждением и распылением наступает при потенциале -900 В при давлении $0,0665 \text{ Па}$, при этом подложка имеет бледно-жёлтый цвет, свидетельствующий о наличии нитрида титана. При давлении $0,4 \text{ Па}$ на подложке образуется покрытие жёлтого цвета, характерного для нитрида титана.

Морфология поверхности подложек, подвергнутых ионной бомбардировкой в высо-

ком вакууме при потенциалах -600 и -1300 В представлена рис. 2 и 3.

На рис. 2 видны следы травления, при этом нет изменения толщины подложки. Имеется значительное количество капель с размерами от 4 мкм и меньше. Большинство их имеет сферическую форму. Плотность расположения капель увеличивается по мере уменьшения их размеров.

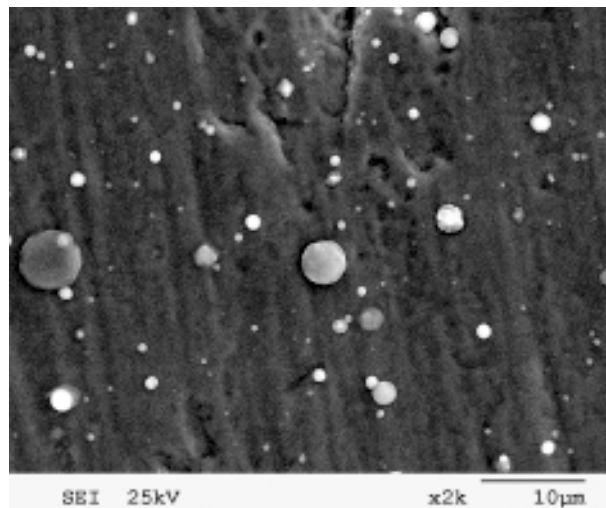


Рис. 2. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами титана. $U_{\text{и}} = -600 \text{ В}$, $p = 0,004 \text{ Па}$.

Явные следы интенсивного травления видны на рис. 3. Форма капель отличается от сферической. Более крупные капли имеют неправильную плоскую форму. Видно, что капли были нагреты до высоких температур, частично распылены.

Присутствие покрытий видно на рис. 4 и 5, несмотря на распыление подложки, представленной на рис. 4.

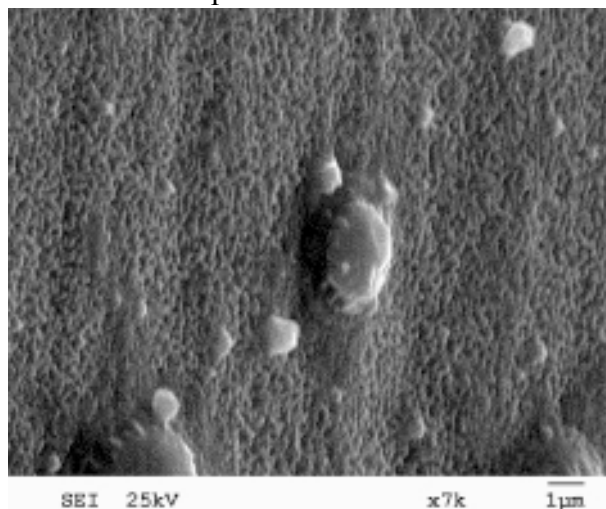


Рис. 3. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами титана. $U_{\text{и}} = -1300 \text{ В}$, $p = 0,004 \text{ Па}$. (снято под углом 45°).

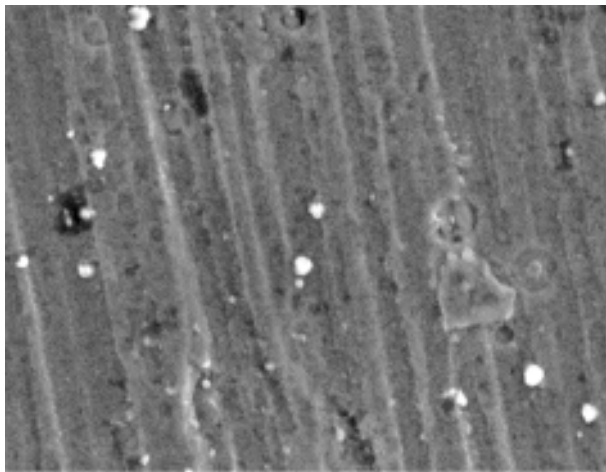


Рис. 4. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами титана. $U_n = -1300$ В, $p = 0,0665$ Па.

Заметно, что плотность и размеры капель снижаются по мере увеличения давления азота

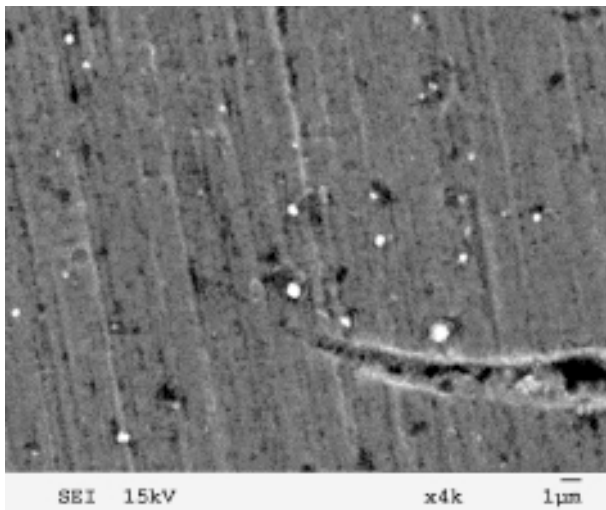


Рис. 5. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами титана. $U_n = -1300$ В, $p = 0,4$ Па.

Обработка подложек бомбардировкой ионами циркония показывает аналогичные результаты.

В табл. 2 представлены результаты изменений толщины подложки в случаях осаждения покрытия ($+\Delta h$) и при распылении подложки ($-\Delta h$) после бомбардировки ионами циркония.

Также эти данные приведены в виде кривых на рис. 6.

Заметно, что ход этих кривых подобен кривым, полученным при бомбардировке ионами титана (рис. 1). Также имеется уменьше-

Таблица 2

Изменение толщины подложки и её микротвёрдость после бомбардировки ионами циркония при различных потенциалах и давлениях азота

$-U_n, \text{В}$	$P, \text{Па}$	$\Delta h, \text{мкм}$	$H_{50}, \text{ГПа}$
50	0,004	+0,368	0,270
100	0,004	+0,645	0,210
300	0,004	+0,184	0,260
600	0,004	-0,08	0,230
900	0,004	-0,782	0,286
1300	0,004	-1,303	0,336
300	0,0665	+0,26	0,330
600	0,0665	+0,32	0,386
900	0,0665	+0,12	0,345
1300	0,0665	-0,72	0,190
600	0,4	+0,41	0,270
900	0,4	+0,645	0,320
1300	0,4	+0,322	0,370

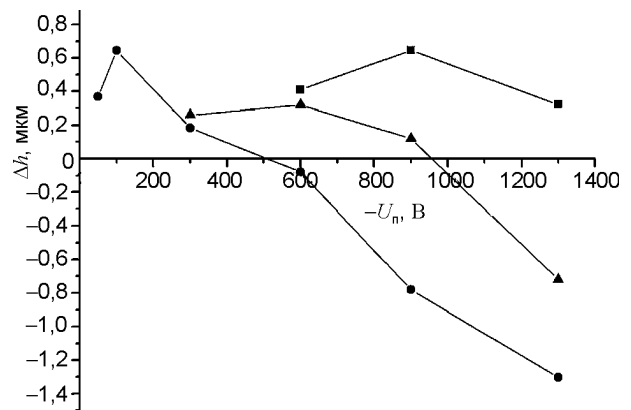


Рис. 6. Зависимость величины изменений толщины подложки от её потенциала. ● – $p = 0,004$ Па, ▲ – $p = 0,0665$ Па, ◻ – $p = 0,4$ Па.

ние $+\Delta h$ при потенциале -50 В, вызванное шелушением покрытий, осаждённых на не подготовленную ионной бомбардировкой подложку. Наблюдается снижение Δh с увеличением потенциала подложки. Равновесие ($\Delta h = 0$) в высоком вакууме имеет место при потенциале -500 В, а при $p = 0,0665$ Па оно также наступает при -900 В.

Необходимо отметить, что в производственных условиях, в особенности при больших нагрузках изделий в вакуумной камере, при достижении исходного высокого вакуума в начальный момент ионной бомбардировки давление резко повышается почти на порядок. Поэтому обычно требуется импульсная обработка, чтобы во время пауз восстанавли-

вался высокий вакуум. Однако в это время частично осаждаются соединения испаряемого металла с остаточными газами, для распыления которых требуется потенциал подложки больший, чем значение равновесного, определённого в условиях высокого вакуума. Исходя из этих соображений, потенциал для ионной очистки подложек при использовании титана или циркония следует устанавливать на уровне не менее -1000 В.

Морфология поверхности подложек аналогична подложкам, обработанным бомбардировкой ионами титана.

Ниже представлен график зависимости изменений толщины подложки от её потенциала при бомбардировке ионами Cr, Mo, Zr, Ti в высоком вакууме ($p = 0,004$ Па) (рис. 7).

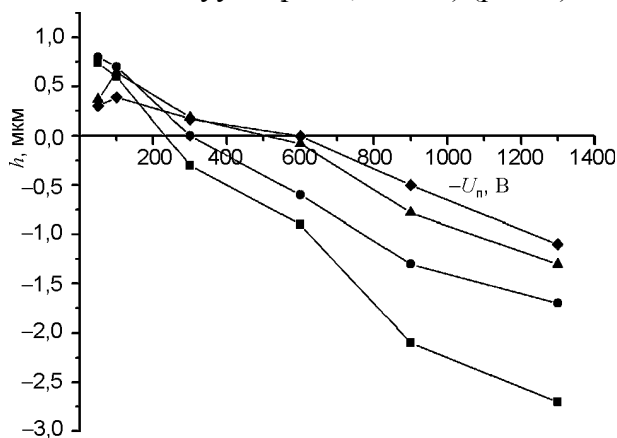


Рис. 7. Зависимость изменений толщины подложки от её потенциала, при бомбардировке ионами различных металлов в высоком вакууме ($p = 0,004$ Па). (□ — хром; ● — молибден[5]); ▲ — цирконий; ◆ — титан.

Из рис. 7 видно, что наиболее эффективная вакуумно-дуговая очистка поверхности подложки осуществляется ионами хрома. Несколько хуже себя происходит очистка ионами молибдена, а травление ионами титана и циркония происходит не столь эффективно. Поэтому для подготовки поверхности изделий перед нанесением покрытий желательнее использовать бомбардировку ионами хрома. При этом процесс нужно проводить в импульсном режиме, чтобы за период паузы давление в вакуумной камере успевало восстанавливаться.

ВЫВОДЫ

1. Для обеспечения высокой адгезии вакуумно-дуговых покрытий на основе титана или циркония подготовку поверхности

подложки ионной бомбардировкой нанесением необходимо проводить в высоком вакууме (давление не более $0,004$ Па) и при отрицательном потенциале не менее -1000 В.

2. Для снижения температуры подложки при очистке следует использовать молибденовый либо хромовый катод. Это позволяет снижать потенциал на подложке, что в свою очередь приводит к меньшему разогреву поверхности образцов, что особенно важно при последующем нанесении покрытий на изделия с низкой температурой отпуска.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schonjahn S., Donohue L.A., Levis D.W., Munz W.-D., Twesten R.D., Petrov I. Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system//J. of Vacuum Science Technology. — 2000. — Vol. A, 18(4). — P. 1718-1723.
2. Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. НИЦ ХТИ, 2010. — 318 с.
3. Аксенов И.И., Андреев А.А., Брень В.Г., и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (Способ конденсации с ионной бомбардировкой)//УФЖ. — 1979. — Т. 24, № 4. — С. 515-525.
4. Кунченко Ю.В., Картмазов Г.Н., Кунченко В.В., Неклюдов И.М. Влияние условий вакуумно-дугового осаждения покрытий и материала подложки на свойства переходного слоя//Труды 16-й Межд. конф. по физике радиационных явлений и радиационного материаловедения. Алушта. — 2004. — С. 293.
5. Столбовой В.А. Вакуумно-дуговое распыление поверхности подложки ионами хрома и молибдена//Физическая инженерия поверхности. — 2009. — Т. 7, № 1-2. — С. 90-95.

LITERATURA

1. Schonjahn S., Donohue L.A., Levis D.W., Munz W.-D., Twesten R.D., Petrov I. Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system//J. of Vacuum Science Technology. — 2000. — Vol. A, 18(4). — P. 1718-1723.

2. Andreyev A.A., Sablev L.P., Grigoryev S.N. Vakuumno-dugovyye pokrytiya. NNTs KhTI, 2010. – 318 s.
3. Aksenov I.I., Andreyev A.A., Bren V.G., i dr. Pokrytiya, poluchennyye kondensatsiyey plazmennykh potokov v vakuume (Sposob kondensatsii s ionnoy bombardirovkoy)//UFZh. – 1979. – Т. 24, № 4. – S. 515-525.
4. Kunchenko Yu.V., Kartmazov G.N., Kunchenko V.V., Neklyudov I.M. Vliyaniye usloviy vakuumnodugovogo osazhdeniya pokrytiy i materiala podlozhki na svoystva perekhodnogo sloya //Trudy 16-y Mezhd. konf. po fizike radiatsionnykh yavleniy i radiatsionnogo materialovedeniya. Alushta. – 2004. – S. 293.
5. Stolbovoy V.A. Vakuumno-dugovoye raspyleniye poverkhnosti podlozhki ionami khroma i molibdena//Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – S. 90-95.