

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЧ РАЗРЯДА В МЕТОДЕ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

В.И. Гриценко, В.М. Береснев*, О.М. Швеи**

Харьковский национальный университет им. В.И. Каразина

*Харьковский институт социального прогресса

**Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт",
(Украина)

Поступила в редакцию 14.01.2003 г.

Исследуются особенности использования ВЧ мощности в процессе нанесения тонкопленочных покрытий вакуумно-дуговым методом на установках типа "Булат". Показана возможность получения высококачественных покрытий на поверхности различных материалов (стекло, полимеры, керамика) за счет эффективной предварительной активации покрываемых материалов газовой плазмой ВЧ разряда.

ВВЕДЕНИЕ

Усовершенствование технологии нанесения покрытий методом вакуумно-дугового осаждения [1] путем ввода ВЧ мощности в плазму открывает новые возможности в технологии нанесения покрытий [2]. Как известно, в методе вакуумно-дугового осаждения, где источником плазмы материала покрытия служит вакуумная дуга, постоянное отрицательное напряжение на покрываемой поверхности обеспечивает ее регулирующую бомбардировку ионами покрывающего вещества. Одновременно идет процесс конденсации на обрабатываемую поверхность нейтрального компонента плазмы. При приложении ВЧ напряжения к плазменной нагрузке (между металлической подложкой, на которой располагается покрываемое изделие, и заземленным корпусом вакуумной камеры) через разделительную емкость "закрытый выход" происходит накопление постоянного отрицательного потенциала на подложке, соизмеримого по величине с амплитудой ВЧ колебаний, вследствие проявляющихся в этом случае детектирующих свойств плазмы, обусловленной большей подвижностью электронов по сравнению с ионами. Именно этот эффект, обнаруженный нами ранее [3], играет существенную роль в процессе нанесения покрытий, т.к. при этом происходит бомбардировка покрываемой поверхности ионами плазмы с регулируемой энергией. Это обеспечивает улучшенное качество покрытий, а также возможность их нанесения на инструментальные материалы с низкой температурой отпуска.

Важной особенностью ВЧ разряда является возможность нанесения покрытий на керамику, эмали, стекло, полиэтилен, пластмассы. Выбор режима работы ВЧ генератора позволяет осуществлять перед нанесением покрытия эффективную очистку и активацию поверхности для повышения адгезионной прочности покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Были исследованы режимы активации керамики, стекла, различных пластмасс, металлов. ВЧ генератор мощностью 3 кВт, работающий на частоте 13,56 МГц, создавал плазму рабочего газа (азот, воздух) при давлении 0,1-0,5 Па. ВЧ напряжение прикладывалось между подложкой, на которой размещались изделия, и заземленным корпусом вакуумной камеры установки "Булат" (рис. 1). Согласование ВЧ генератора с нагрузкой осуществлялось разделительной переменной емкостью.

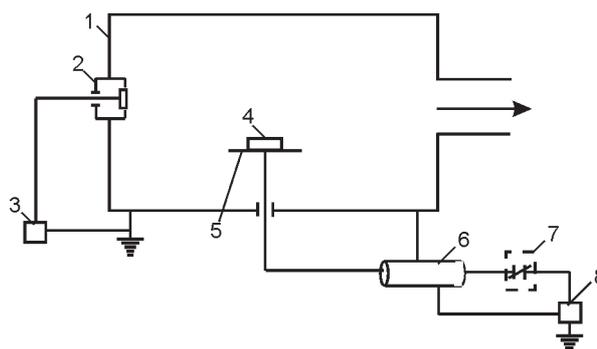


Рис.1. Схема подключения ВЧ генератора для активации поверхности изделий: 1 – вакуумная камера; 2 – электродуговой источник; 3 – источник питания электродугового испарителя; 4 – обрабатываемое изделие; 5 – подложка; 6 – коаксиальная кабель; 7 – конденсатор переменной емкости; 8 – ВЧ генератор.

Шероховатость покрытий исследовалась на профилометре мод. 201, а адгезия покрытий – методом склерометрии.

Ход процесса осаждения покрытий в этом случае, благодаря ВЧ составляющей электрического поля, отличается от обычного тем, что рабочая плазма имеет высокую химическую активность (высокая энергия электронов, степень возбуждения ее частиц, процент ионизации, уровень ультрафиолетового излучения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

На Рис. 2 представлено относительное изменение угла смачиваемости от времени обработки. Наиболее рез-

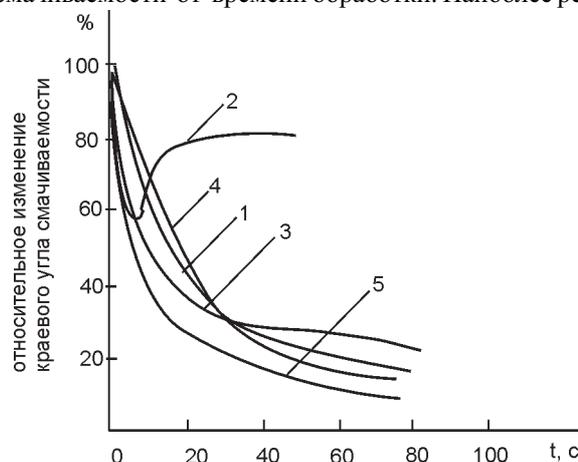


Рис.2. Относительное изменение гидрофильности в зависимости от времени обработки материалов в плазме ВЧ разряда. 1 – полистирол УПМС 509; 2 – полиэтилен ГОСТ 16387-85; 3 – сополимер; 4 – полиамид ПА6-12; 5 – стекло М-2.

кое изменение свойства поверхности полиэтилена, оцениваемое по краевому углу смачиваемости (рис. 2), происходит в первые 5–20 с обработки. В дальнейшем с увеличением времени обработки, гидрофильность возрастает, а затем уменьшается, что связано с разрушением поверхностного слоя полиэтилена при длительном пребывании в плазме ВЧ разряда.

Важным фактором обработки полимерных материалов является сохранение эффекта активации во времени.

Проведенные измерения угла смачиваемости при выдержке обрабатываемых образцов в атмосферных условиях показали, что краевой угол смачивания мало изменяется во времени (см. рис. 3).

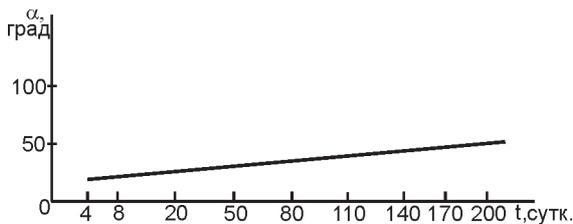


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания поверхности полиэтиленовой пленки, обработанной в плазме ВЧ разряда, от времени выдержки в атмосферных условиях (Т = 270 К, влажность 50 %).

Обработка поверхности полимерных и пластических материалов ВЧ разрядом открывает широкие возможности: она непосредственно проводится перед нанесением покрытий в вакуумной камере, легко управляется и дает возможность получать соединения металл – полимер с высокой адгезией.

В процессе обработки ВЧ разрядом полимерных материалов происходит, прежде всего, разогрев поверхности, обезгаживание и удаление адсорбированных газовых слоев. Основными активно воздействующими на поверхность компонентами газового ВЧ разряда являются потоки электронов и ионов. Потоки заряженных частиц при обработке полимерных пленок вызывают появление поверхностного электрического заряда. Это происходит при внедрении в полимер и закреплении в поверхностном слое (на ловушках) электронов (ионов), в результате образуется электретное состояние. При этом в поверхностном слое происходит травление полимера действием заряженных частиц. Кинетика процесса травления определяется изменением поверхностного заряда, создающего электрическое поле, и составом газовой среды. Следует отметить, что время обработки полимерных материалов ВЧ разрядом значительно меньше времени обработки в тлеющем разряде, приведенное в работе [4].

Обработка полимерных материалов плазмой ВЧ разряда увеличивает его поверхностную энергию путем модификации химии поверхности. Высокая поверхностная энергия приводит к большой реактивности и совместимости с металлическими пленками.

Повышенная поверхностная реактивность определяется по степени смачиваемости водой. Измерение угла контакта можно использовать в качестве обобщенного показателя наличия загрязнения.

Газовая плазма позволяет переделывать поверхность для получения оптимальных характеристик соединения металл – полимер. В процессе активации по-

верхностные полимерные группы заменяются атомами или химическими группами плазмы. В ходе этого процесса плазма разрушает основу полимера, отрывает группы атомов от основы, создавая тем самым на поверхности свободные радикалы. Будучи термодинамически нестабильными, они стремятся соединиться со свободными радикалами плазмы, создавая при этом новые ковалентно связанные сложные группы. Эти новые группы на поверхности полимерных материалов изменяют его адгезионные характеристики.

Для оценки влияния ВЧ разряда на эффективность активационной обработки изучали зависимость краевого угла смачиваемости на адгезионную прочность. Адгезию металл – полимер оценивали методом царапин, который более полно моделирует характер механических повреждений. Критерием адгезионной прочности являлась нагрузка, при которой индентором с радиусом закругления порядка 0,1 мм снимали металлическое покрытие более, чем на 60 % поверхности царапины (табл. 1).

Таблица 1

Влияние краевого угла смачиваемости на адгезию алюминиевого покрытия, осажденного на полимер (полиэтилен)

Краевой угол смачиваемости Град.	Адгезия	Примечание
25	Хорошо	Толщина покрытия 1 мкм; Время обработки ВЧ разрядом 1 мин; краевой угол смачиваемости необработанной поверхности 80 Град.
35	Удовлетворительно	
45	Удовлетворительно	
55	Удовлетворительно	
65	Удовлетворительно	
75	Плохая	

Установлено, что при угле смачиваемости – 25 град. наблюдается повышение ее адсорбционной активности, при этом происходит увеличение адгезии металлической пленки к полимерному материалу.

Таким образом, результаты исследований обработки ВЧ разрядом полимеров позволяют сделать вывод об определяющем влиянии на процесс осаждения металлических пленок электретной структуры, сформированной вследствие перераспределения индуцированных и адсорбированных заряженных частиц в поверхностных слоях.

Введение высокого уровня ВЧ энергии в процесс осаждения вакуумно-дуговым методом позволило стабилизировать, а также активизировать процесс взаимодействия атомов металла и легирующего газа за счет повышения степени ионизации реагирующего вещества и увеличения количества многозарядных ионов.

Возбужденное состояние осаждаемых частиц активирует протекание многих реакций взаимодействия. Было установлено, что ионы образуются преимущественно в катодном пятне дугового разряда, причем ионизируются здесь в основном только атомы металла.

При существовании двух потоков разнородных атомов (азот и титан), из которых азот (из-за более высокого потенциала ионизации) не ионизирован, на

катодном пятне (при наложении мощного ВЧ поля) условия синтеза очень мало изменяются.

Результат весьма существенно отличается, если азот дополнительно ионизировать с помощью специальной ВЧ системы (т.е. осуществить раздельную ионизацию атомов металла и газа). В табл. 2 приведены результаты влияния ВЧ разряда на физико-механические свойства покрытий TiN.

Таблица 2
Физико-механические свойства покрытий на основе нитрида титана

Давление Р, Па	Микротвердость Н, МПа	Шероховатость Ra, мкм	Примечания
0,2	25000	0,3	Без ионизации
5,0	23000-24000	0,05	С ионизацией ВЧ разрядом

Эти результаты свидетельствуют об изменении микротвердости, шероховатости в зависимости от давления легирующего газа (азота). В случае ионизации газа аналогичную микротвердость можно получить при давлении газа на порядок выше, чем без ионизации. Обычно при подаче в камеру газа пленка покрытия содержит максимально 0,8 % азота. При использовании ионизатора удалось получить покрытие, содержащее до 2 % азота. Исследование содержания азота в покрытии проводилось на электростатическом ускорителе с энергетическим разрешением $E = 300$ кэВ для протонов с энергией 992 кэВ с использованием ядерной реакции $^{15}\text{N}\{p, \alpha\}^{12}\text{C}$.

Этот результат свидетельствует о том, что в процессе синтеза нитридов, кроме ионов N, участвуют нейтрально возбужденные молекулы азота. Известно [5], что возбуждение колебательных вращательных состояний молекул азота обеспечивает увеличение вероятности ее диссоциации на поверхности конденсации, т.е. резко снижает порог реакции синтеза, а значит и рост содержания азота в покрытиях.

В случае ионизации легирующего газа с использованием импульсного генератора, поглощение газа металлом увеличивается на порядок (несмотря на то, что средняя мощность не велика – 1 кВт, при 200 кВт в импульсе). Предварительные расчеты показали, что в покрытии на один атом титана приходилось более семи атомов азота, т.е. азот образовывал длинные цепочки.

Таким образом, применяя ВЧ разряд, можно существенно изменить степень ионизации потока легирующего газа.

ВИКОРИСТАННЯ ВЧ РОЗРЯДУ В МЕТОДІ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ

В.І. Гриценко, В.М. Береснев, О.М. Швець

Досліджуються особливості використання ВЧ потужності у процесі нанесення тонкоплівкових покриттів вакуумно-дуговим методом на установках типу "Булат". Показано можливість одержання високоякісних покриттів на поверхні різноманітних матеріалів (скло, полімери, кераміка) завдяки ефективній попередній активації матеріалів, які покриваються, газовою плазмою ВЧ розряду.

Еще одной особенностью использования ВЧ мощности является возможность получать качественные покрытия на диэлектрических материалах. В традиционном методе вакуумно-дугового осаждения при бомбардировке ионами плазмы токопроводящей поверхности диэлектрика на ней происходит накопление положительных зарядов. Как следствие этого, при определенном напряжении происходят поверхностные электрические пробои, возникают микродуги, разрушающие наносимый слой. ВЧ напряжения снимает эти заряды обеспечивает их утечку благодаря токам смещения. Следует заметить, что микродуги могут возникнуть при нанесении покрытий и на токопроводящий материал, имеющий, как правило, участки с различной проводимостью. Приложение ВЧ напряжения снимает возникновения микродуг между этими участками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что использование ВЧ мощности в методе вакуумно-дугового осаждения при обработке полимерных материалов увеличивает поверхностную энергию, которая приводит к большой реактивности и совместимости с металлическими пленками. Использование ВЧ мощности позволяет также получать покрытия на диэлектрических и металлических материалах при этом на порядок ниже, что открывает широкие возможности получения высококачественных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толлок В.Т., Падалка В.Г. Разработка и внедрение новых методов плазменной технологии высших энергий. // Вестник АН УССР.-1979.- № 4.-С.40-49.
2. Устройство для нанесения покрытий в вакууме: А.с № 1757249 СССР, МКИ С 23 С 14/40. / В.Т. Толлок, О.М. Швець, В.И. Гриценко, В.М. Береснев и др.- № 4824783/21; Заявлено 11.05.90; Оpubл.27.04.93, Бюл.№ 18. - 7 с. ил.
3. Швець О.М., Тарасенко В.Ф., Овчиников С.С., Толлок В.Т. Ввод высокочастотной мощности в плазму, находящейся в металлической камере. //Физика плазмы и проблемы управляемого термоядерного синтеза.-1963.- Вып.3.-С.117.
4. Липин Ю.В., Рогачев А.В., Харитонов В.В. Вакуумная металлизация полимерных материалов.- Л.: Химия, 1987.- 148 с.
5. Готт Ю.В. Взаимодействие частиц с веществом в плазменных исследованиях.- М.: Атомиздат, 1978.-411с.

THE INVESTIGATION OF RF DISCHARGE IN THE PROCESS ION-PLASMA METHOD BY COATING FILMS

V.I. Gritsenko, V.M. Beresnev, O.M. Shvets

The features of RF power usage are investigated during deposition of thin-film coatings by a vacuum – arc method on the installations of "Bulat" type. The opportunity of obtaining high-performance coatings of different material surfaces (glass, polymers, and ceramics) at the expense of an effective preliminary activation of coated stuffs by RF gas discharge was shown.