

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЁННЫХ НА СТЕКЛО МЕТОДОМ ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

Ю.А. Марченко, Н.В. Перун, В.Н. Воеводин, А.Ф. Ванжа, В.А. Александров
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина
E-mail: van_@kft.kharkov.ua, факс +38(057)335-37-95, тел. +38(057)335-62-09

Представлены результаты исследования адгезии методом склерометрии тонких металлических плёнок Ti на стеклянных подложках, формируемых в условиях осаждения с одновременным облучением ионами He с энергией 30 кэВ при температуре 300 °С. Обнаружено, что максимальная адгезия реализуется при толщине плёнки Ti 0,2...0,3 мкм и соотношении He/Ti при имплантации равном 0,3...0,35. При этом прочность сцепления пленки со стеклом составляет 350 МПа.

ВВЕДЕНИЕ

Использование стимулирующего облучения ионами газов высоких энергий для придания определенных свойств покрытиям имеет ряд особенностей по сравнению с традиционными способами получения защитных покрытий путем термической обработки в газовой среде или электрохимического осаждения. Основной особенностью ионно-стимулированного метода нанесения покрытий является образование значительного количества точечных дефектов как в покрытии, так и в подложке, что обуславливает усиление диффузионных процессов, сопровождающих рост пленок. Радиационно-стимулированная диффузия способствует формированию зоны перемешивания между покрытием и подложкой, а также ускоренному образованию фаз внедрения.

Одной из основных характеристик, определяющих работоспособность покрытия, является адгезия (прочность его сцепления с подложкой).

Целью настоящей работы было исследование методом склерометрии адгезии тонких металлических плёнок Ti на стеклянных подложках, полученных методом ионно-стимулированного осаждения с предварительным облучением подложек ионами азота.

МЕТОДИКА НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Эксперименты проводились на установке ионно-стимулируемого осаждения АРГО-2 [1], схема которой приведена на рис. 1.

Титан испарялся из электронно-лучевого модуля и осаждался на стеклянные подложки размером 10x30 мм. Осаждение осуществлялось при давлении в камере $2.4 \cdot 10^{-3}$ Па в условиях одновременной бомбардировки ионами He⁺ с энергией 30 кэВ при плотности тока на мишени $6 \cdot 10^{14}$ ион/(см²·с).

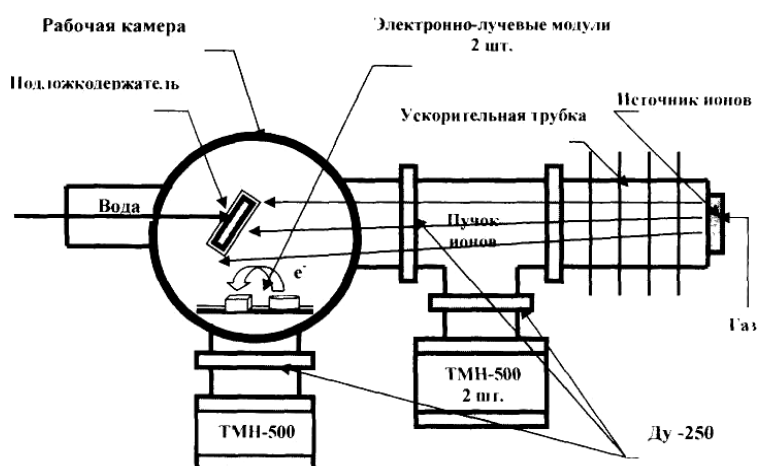


Рис. 1. Установка ионно-стимулируемого осаждения покрытий АРГО-2

Предварительно подложка с образцами облучалась высокоэнергетичными ионами N до дозы $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², что позволило, во-первых, очистить подложку и предотвратить её загрязнение продуктами разложения углеводородов, которые

присутствуют в среде остаточных газов вакуумной камеры и, во-вторых, увеличить степень дефектности структуры подложки [2]. Скорость испарения титана контролировалась с помощью кварцевых датчиков и менялась для разных

образцов от 0.1 до 0.6 нм/с. Контроль дозы облучения производился с помощью цилиндра Фарадея, расположенного непосредственно около мишени, а распределение плотности тока пучка – горизонтальной линейкой из десяти цилиндров Фарадея, расположенных на убирающейся шторке. Плотность тока во время эксперимента поддерживалась постоянной.

Мишенный узел представлял собой медную площадку, на которой закреплена кассета из четырёх одинаковых стеклянных подложек, открывающихся передвижной шторкой. Мишенный узел оснащен эмиссионным нагревателем для поддержания необходимой температуры во время роста плёнки.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИИ

Существует ряд методов определения адгезии. Их можно классифицировать в зависимости от преобладающих нормальных или касательных нагрузок, действующих при испытании, на границу раздела с подложкой. Наиболее распространёнными методами количественного определения величины адгезии являются методы вдавливания различными инденторами, прямого отрыва плёнки от подложки, а также метод склерометрии (царапанья) [3].

Определение адгезии покрытий, нанесённых в результате ионно-стимулированного осаждения (ИСО), методами вдавливания различными инденторами и в интервалах нагрузок, возможных на приборах Виккерса и Роквелла, не привело к скалыванию или отслаиванию покрытий. Покрытия хорошо сопротивляются нормальным нагрузкам, что обусловлено высокой аксиальной текстурой и сжимающими напряжениями в покрытии. Метод прямого отрыва плёнки от подложки также не дал количественных результатов, так как адгезия плёнки с основой оказалась выше прочности сцепления клеевого соединения на основе эпоксидной смолы. Наиболее тонким и быстрым способом оценки адгезионных характеристик является метод склерометрии (царапанья). При определении адгезии методом царапанья происходит прорыв плёнки до обнажения подложки и отслоения покрытия. Для количественной оценки прочности сцепления необходимо точное измерение величины критической нагрузки, приводящей к разрыву плёнки.

При определении адгезии покрытий, полученных методом ИСО, была выбрана методика, приведённая в работе [4]. В основе этой методики лежит предположение, что сцепление с подложкой обеспечивает слой покрытия, непосредственно прилегающий к ней. В связи с этим определяются следующие силы при движении индентора через покрытие:

$F_{общ}$ - сила, необходимая для перемещения индентора через покрытие при такой вертикальной нагрузке на индентор (P_1), когда на следе от последнего остается чистое стекло (наличие остатков покрытия $\leq 5\%$ от площади следа);

$F_{сц}$ - сила, необходимая для перемещения индентора через покрытие при такой вертикальной

нагрузке (P_2), когда на следе от индентора чистое стекло составляет менее 5% от площади следа;

$F_{см}$ - сила, необходимая для деформации стекла при вертикальной нагрузке, равной $P_1 - P_2$.

При соблюдении этих условий сила сцепления покрытия со стеклом может быть найдена из уравнения:

$$F_{сц} = F_{общ} - F_{сц} - F_{см} \quad (1)$$

Прочность сцепления покрытия с подложкой определяется из формулы

$$P_{сц} = F_{сц} / s, \quad (2)$$

где s - площадь, освобождаемая индентором на стекле при прохождении по нему за 1 с.

$$s = d \cdot l / t, \quad (3)$$

где d - ширина следа индентора на стекле; l - общая длина передвижения; t - время перемещения.

Для проведения экспериментов было разработано и изготовлено устройство для измерения адгезии покрытий, схема которого показана на рис. 2.

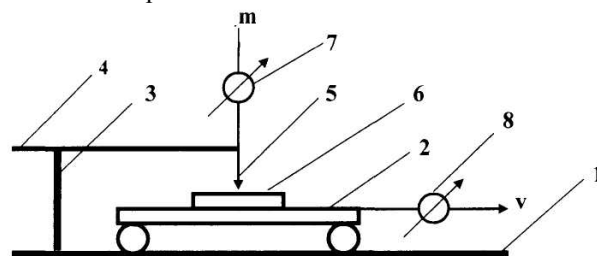


Рис. 2. Устройство для определения адгезионных свойств покрытий: 1 – стол; 2 - платформа; 3 - стойка; 4 - коромысло; 5 - царапающий индентор; 6 - образец; 7,8 - динамометр

Устройство состоит из неподвижного стола 1, на котором размещена стойка 3 с коромыслом 4. Царапающий индентор 5 находится на конце коромысла. Нагрузка на индентор устанавливается и фиксируется с помощью динамометра 7, размещенного на стержне с индентором. Подвижная платформа 2 с закреплённой на ней подложкой с покрытием 6 перемещается по столу с помощью электродвигателя РД-09. После установки образца на подвижную платформу динамометром определяется необходимое значение вертикальной нагрузки на индентор. Во время передвижения платформы происходит сцарапывание плёнки. Горизонтальная сила, возникающая при царапании, определяется динамометром 8. Ширина царапины измерялась на микроскопе ММР-4. В качестве царапающего острья использовался индентор с радиусом закругления острья ~ 60 мкм, изготовленного из твердого сплава ВК-6. Определение адгезионных свойств покрытий проводилось при нагрузках на индентор от 20 до 150 г и скорости перемещения индентора 0,2 мм/с. Основное отличие от схемы, приведенной в работе [4], заключается в том, что индентор остаётся неподвижным, а движется платформа с образцом. Новая схема значительно уменьшает вибрацию индентора во время измерений, а отсутствие противовесов улучшает калибровку устройства.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные методом ионно-стимулированного осаждения титановые покрытия визуально имеют однородную бездефектную поверхность разного цвета от серого до золотисто-белого в зависимости от толщины покрытия и соотношения между газовой и металлической компонентами He^+/Ti .

После испытания след от индентора на покрытии характеризуется наличием зоны потери сцепления между покрытием и подложкой шириной d и зоны повышенной толщины покрытия вблизи следа (рис. 3).

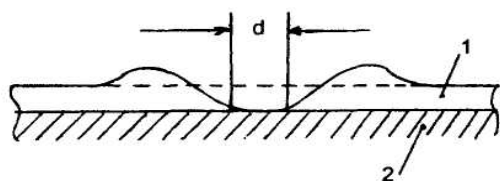


Рис. 3. Схема поперечного сечения царапины [4]: d - ширина следа; 1 - Ti-покрытие; 2 - стекло

На рис. 4 показана структура покрытия после испытаний при различных нагрузках на индентор.

При малых нагрузках полного отслоения покрытия не происходит (см. рис. 4,а). Нагрузки индентора порядка 100...150 г дают полное отслоение титанового покрытия с образованием следа от индентора постоянной ширины.

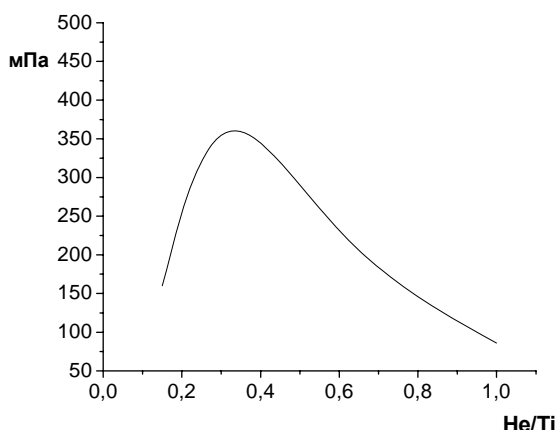


Рис. 5. Зависимость адгезии от отношения He/Ti

Согласно разработанной В.А. Соловьевым с соавторами теории отслаивания пленок [5] в системе покрытие-подложка изменяющаяся часть системы складывается из энергии, необходимой для образования поверхности раздела, и энергии упругих напряжений в пленке. Первая характеризуется уравнением

$$\gamma = \gamma^{(1)} + \gamma^{(2)} - \gamma^{(12)} + \gamma^{(p)}, \quad (4)$$

где $\gamma^{(1)}$, $\gamma^{(2)}$, $\gamma^{(12)}$ – поверхностные энергии пленки, подложки и границы раздела пленки с подложкой соответственно, а $\gamma^{(p)}$ – работа пластической деформации при образовании единицы площади поверхности с нарушенной адгезией.

Следует отметить, что ионная имплантация непосредственно влияет на величины $\gamma^{(2)}$ и $\gamma^{(12)}$, причем предварительное облучение ионами азота

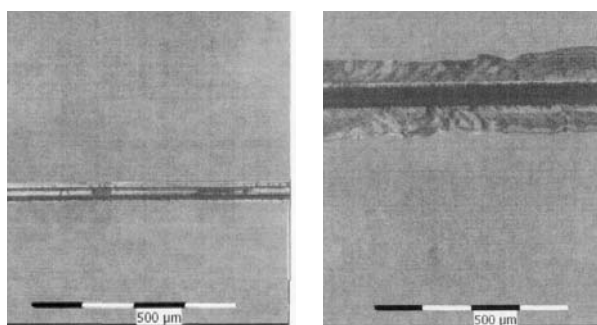


Рис. 4. Структура титановой пленки после испытаний при различных нагрузках на индентор: а – малая нагрузка, б – большая нагрузка.

Для получения зависимости адгезии от соотношения между газовой и металлической компонентами He/Ti (рис. 5) для каждого образца менялась скорость испарения, при этом остальные образцы закрывались передвижной шторкой. Температура образцов во время эксперимента поддерживалась постоянной и составляла 300 °С.

На рис. 6 приведена полученная зависимость адгезии от толщины плёнки. Скорость осаждения при этом составляла 0,3 нм/с, а плотность тока - 80 мкА/(см²·с).

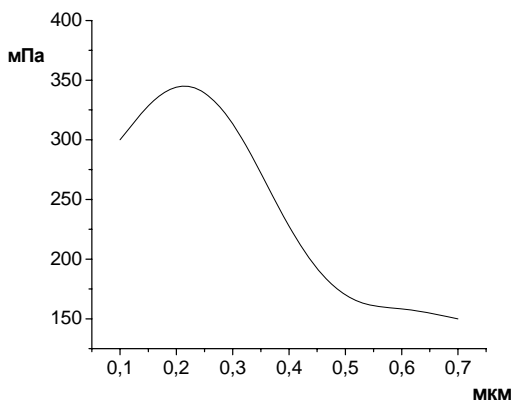


Рис. 6. Зависимость адгезии от толщины покрытия

создает в подложке слой перемешивания атомов глубиной 50...100 нм [2]. Совместное облучение ионами гелия и титана приводит к росту увеличения поверхностных энергий системы, а следовательно, и увеличению адгезии покрытия, поскольку при этом изменяется поверхностная энергия системы за счет образования переходного слоя с глубиной залегания ионов до 100 нм в подложке и покрытии. При увеличении доли газовой компоненты в ионном пучке происходит коагуляция гелиевых включений в переходной зоне, что ведет к росту в ней внутренних напряжений. В результате адгезия между покрытием и подложкой резко снижается.

Зависимость величины адгезии от толщины плёнки можно объяснить изменением величины $\gamma^{(p)}$, поскольку при этом растут внутренние напряжения в теле покрытия, и при достижении толщины пленки

0,3 мм их величина становится настолько значительной, что возможность пластической деформации при образовании единицы площади поверхности с нарушенной адгезией резко снижается. Данный вывод хорошо коррелирует с экспериментальными результатами работы [3], где указывается на аналогичную зависимость для ионно-плазменных покрытий TiN на стальной подложке.

ВЫВОДЫ

Результаты настоящей работы показывают возможность получения методом ионной имплантации покрытий титана с высокой адгезией со стеклянной подложкой.

Отработана методика нанесения титановых покрытий с предварительным облучением подложки высокоэнергетичными ионами азота до дозы $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², что позволило, во-первых, очистить подложку до нанесения покрытий, предотвратить её загрязнение продуктами разложения углеводородов, которые присутствуют в среде остаточных газов вакуумной камеры во время эксперимента и, во-вторых, увеличить степень дефектности структуры.

Разработано и изготовлено устройство для определения адгезионных свойств покрытий методом склерометрии, обладающее высокой надежностью в процессе калибровки и измерений.

Исследовано влияние на адгезию титанового покрытия со стеклом доли гелиевой компоненты в ионном пучке He⁺Ti, а также влияние на неё общей толщины покрытия титана при скорости осаждения 0,3 нм/с и плотности тока 80 мкА/(см²·с).

Показано, что при толщине плёнки Ti 0,2...0,3 мкм, осаждённой в условиях одновременной бомбардировки ионами He⁺ с энергией 30 кэВ, прочность сцепления титанового

покрытия со стеклом максимальна и составляет 350 МПа.

Высказано предположение, что при таких условиях нанесения покрытия происходит образование переходного слоя со взаимным перемешиванием атомов титана, гелия и стекла толщиной 200 нм, обладающего максимальной поверхностной энергией, при допустимом уровне внутренних напряжений в титановом покрытии.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Г. Гугля, Ю.А. Марченко, Н.В. Перун, И.В. Сасса, И.В. Лопатин, А.С. Тищенко. Технологическая установка ионно-стимулированного осаждения покрытий АРГО-2 // *ИТЭ*. 2007, №3 с. 4.
2. В.Д. Вирич, А.Г. Гугля, М.Л. Литвиненко, Н.В. Перун, В.А. Шкуропатенко. О влиянии предварительной ионной бомбардировки на структуру переходной зоны покрытие–подложка // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*. 2005, №3, с. 155–159.
3. Г.С. Фукс-Рабинович, В.Ф. Моисеев, А.А. Кацура, Г.К. Досбаева, Л.Б. Крапошина. Использование метода склерометрии для определения адгезионных свойств ионно-плазменных покрытий // *Заводская лаборатория*. 1990, №2, с. 95–98.
4. В.А. Белоус, В.М. Лунев, В.С. Павлов, А.К. Турчина. Количественное определение прочности сцепления тонких металлических пленок со стеклом // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*. 2006, №4, с. 221–223.
5. В.А. Соловьев, В.Н. Сачко, Т.Д. Шермергор. Теория отслаивания пленок и защитных покрытий // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1982, № 10, с. 51–58.

Статья поступила в редакцию 02.07.2009 г.

АДГЕЗИОННІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ, НАНЕСЕНИХ НА СКЛО МЕТОДОМ ІОННО-СТИМУЛЮЮЧОГО ОСАДЖЕННЯ

Ю.О. Марченко, М.В. Перун, В.М. Воєводін, О.Ф. Ванжа, В.О. Александров

Представлені результати дослідження адгезії методом склерометрії тонких металевих плівок Ti на скляних підкладках, що формуються в умовах осадження з одночасним опромінюванням іонами He з енергією 30 кеВ при температурі 300 °С. Виявлено, що максимальна адгезія реалізується при товщині плівки Ti 0,2...0,3 мкм і співвідношенні He/Ti при імплантації рівному 0,3...0,35. При цьому міцність зчеплення плівки з склом складає 350 МПа.

ADHESION PROPERTIES OF THIN METALLIC COATINGS, INFLICTED ON GLASS THE METHOD OF THE ION-STIMULATED BESIEGING

Yu.A. Marchenko, N.V. Perun, V.N. Voyevodin, A.F. Vanzha, V.A. Aleksandrov

The results of research of adhesion the method of sclerometry of thin metallic tapes of Ti are presented on glass substrates, formed in the conditions of besieging with a simultaneous irradiation ions He with energy 30 keV at the temperature of 300 °C. It is discovered that maximal adhesion will be realized at the thickness of tape of Ti 0,2...0,3 mkm and correlation of He/Ti during implantation equal 0,3...0,35. Thus durability of coupling of tape with glass is 350 MPa.