



ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

||Обобщенная схема вакуумного конденсационного нанесения покрытий



Блок 6 модуль 17

Автор: доц. Глушкова Д.Б.

Lect10_1M_TKMIM_GDB_31.03.15

ПЛАН

- 1.Классификация методов
- 2.Механизм и кинетика формирования вакуумных конденсационных покрытий
- 3.Основные параметры вакуумного конденсационного нанесения покрытий и их влияние на эффективность процесса

Классификация методов

В методах и технологических особенностях вакуумного конденсационного нанесения покрытий (ВКНП) встречается много общего, в связи с этим целесообразно рассмотреть обобщенную схему процесса.

Известно, что покрытия при вакуумном конденсационном нанесении формируются из потока частиц, находящихся в атомарном, молекулярном или ионизированном состоянии.



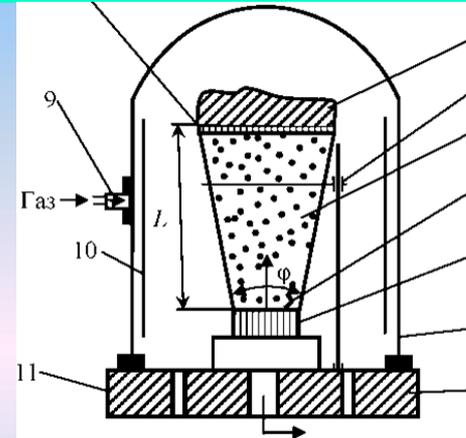
Потоки частиц наносимого материала получают методом термического испарения, взрывного испарения - распыления и ионным распылением твердого материала.

В покрытия переходят нейтральные и возбужденные частицы (атомы, молекулы, кластеры) с нормальной и высокой энергией и ионы с широким диапазоном энергий. Поток частиц получают испарением или распылением материала посредством воздействия на него различными энергетическими источниками.

Классификация методов

Процесс нанесения проводят в жестких герметичных камерах при давлении $13,3 - 13,3 \cdot 10^{-3}$ Па благодаря чему обеспечивают необходимую длину свободного пробега частиц и защиту процесса от взаимодействия с атмосферными газами.

Перенос частиц в направлении к поверхности конденсации осуществляется в результате разности парциальных давлений паровой фазы. Наиболее высокое давления пара ($13,3$ Па и более) вблизи поверхности распыления (испарения) обуславливает перемещение частиц в направлении поверхности изделия, где давление паров минимально.



Обобщенная схема процесса вакуумного конденсационного нанесения покрытий (ϕ - угол расхождения потока частиц): 1 - базовая плита; 2 - камера; 3 - испаряемый (распыляемый) материал; 4 - подвод энергии для распыления материала; 5 - поток конденсирующихся частиц; 6 - заслонка; 7 - обрабатываемое изделие; 8 - покрытие; 9 - на- текатель рабочего газа; 10 - экран; 11 - коммуникационные отверстия.

Другие силы переноса действуют в потоке частиц в ионизированном состоянии; ионизированные частицы обладают большей энергией, что облегчает формирование покрытий.

Классификация методов

Методы вакуумного конденсационного нанесения классифицируют по различным признакам:

1. По способам получения потока пара из материала покрытия и формирования частиц: термическим испарением материала из твердого или расплавленного состояния, взрывным (интенсифицированным) испарением - распылением; ионным распылением твердого материала;



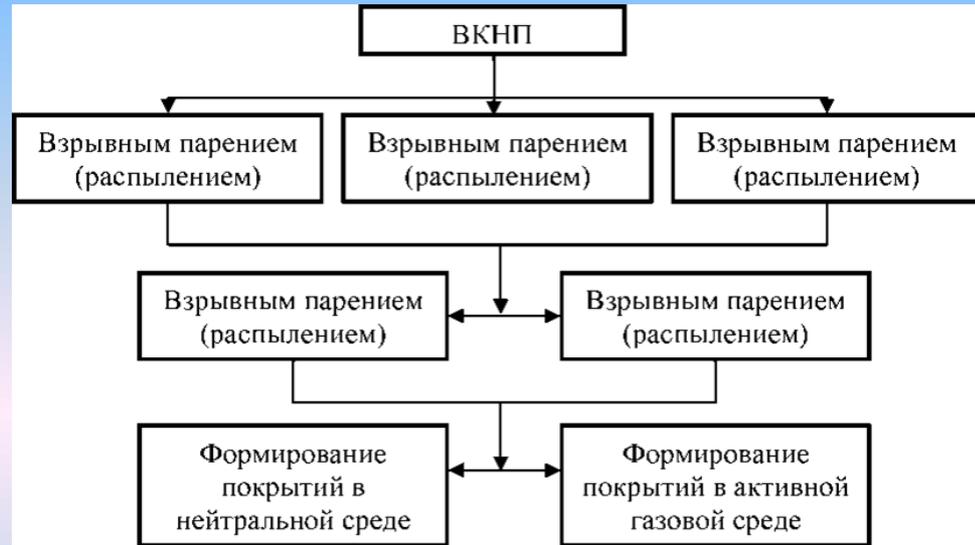
3. По взаимодействию частиц с остаточными газами камеры: нанесение в инертной разреженной среде или высоком вакууме ($13,3$ МПа); и в активной разреженной среде ($133 - 13,3$ Па).

2. По энергетическому состоянию частиц: нанесение нейтральными частицами (атомами, молекулами) с различным энергетическим состоянием; ионизированными частицами, ионизированными ускоренными частицами (в реальных условиях в потоке присутствуют различные частицы);

Классификация методов

Введение в камеру активных газов позволяет перейти к способу вакуумного реакционного нанесения покрытий

Частицы в потоке или на поверхности конденсации вступают в химическое взаимодействие с активными газами (кислородом, азотом, оксидом углерода и др.) и образуют соответствующие соединения: оксиды, нитриды, карбиды и др.



Классификация методов и способов вакуумного конденсационного нанесения покрытий

Выбор метода и его разновидностей (способов) определяется требованиями, предъявляемыми к покрытиям с учетом экономической эффективности, производительности, простоты управления, автоматизации и др. Наиболее перспективны способы вакуумного конденсационного нанесения с ионизацией потока напыляемых частиц (стимулирование плазмой); часто эти способы называют ионно-плазменными.

Классификация методов

К изделиям, полученным вакуумными конденсационными методами, предъявляют следующие основные требования:

1. Соответствие размеров требованиям, предъявляемым современной промышленностью;
2. Невысокое давление насыщенных паров материала изделия при температуре процесса;
3. Возможность нагрева поверхности для повышения адгезионной прочности покрытий.



Вакуумное конденсационное нанесение покрытий широко применяют в различных областях техники. Вакуумным реакционным процессом создаются износостойкие покрытия на изделия различного назначения: парах трения, прессовом и режущем инструменте и др.

Классификация методов

Вакуумное конденсационное нанесение позволяет получать покрытия с высокими физико-механическими свойствами; из синтезированных соединений (карбидов, нитридов, оксидов и др); тонкие и равномерные; с использованием широкого класса неорганических материалов.

Технологические процессы, связанные с вакуумным конденсационным нанесением, не загрязняют окружающую среду и не нарушают экологию. В этом отношении они выгодно отличаются от химических и электрохимических методов нанесения тонких покрытий.



К недостаткам метода вакуумного конденсационного нанесения следует отнести невысокую производительность процесса (скорость конденсации около 1 мкм/мин), повышенную сложность технологии и оборудования, низкие показатели энергетических коэффициентов распыления, испарения и конденсации.

Процесс вакуумного конденсационного нанесения покрытий целесообразно рассматривать состоящим из трех стадий:

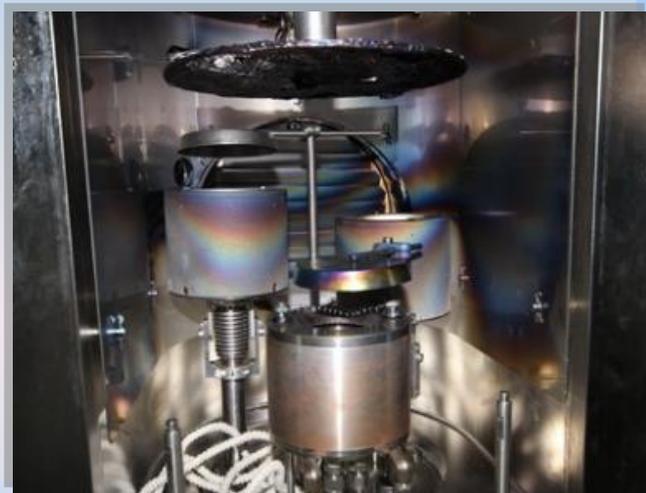
1. Переход конденсированной фазы (твердой или жидкой) в газообразную (пар);
2. Формирование потока и перенос частиц на поверхность конденсации;
3. Конденсация паров на поверхности изделия - формирование покрытия.

Для получения качественных покрытий необходимо гибкое управление процессами посредством создания оптимальных условий их протекания.

Механизм и кинетика формирования вакуумных конденсационных покрытий Общие закономерности формирования потока частиц

При вакуумном конденсационном нанесении покрытий на поверхность изделий поступают потоки частиц, как это было отмечено ранее, атомарных, молекулярных или в ионизированном состоянии

Наряду с этим в потоке присутствует и некоторое количество конденсированной фазы в виде кластеров или других образований. Формирование покрытий начинается с конденсации частиц на поверхности.



Поступающие на поверхность конденсации частицы потока взаимодействуют с силовым полем поверхности, обусловленным поверхностным натяжением, вызванным некомпенсированными силами поверхностных атомов.

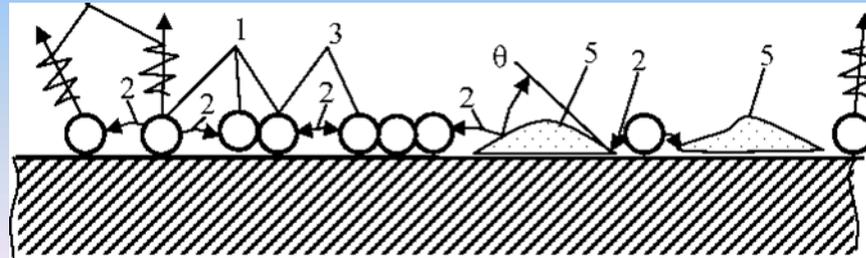
Высокий уровень концентрации неуравновешенных поверхностных атомов облегчает закрепление конденсирующихся частиц, поступающих из потока. Не все частицы потока удерживаются поверхностью конденсации; некоторые из них отражаются, другие, мигрируя по поверхности, сосредотачиваются в наиболее благоприятных участках (потенциальных ямах), образуя скопления с различной степенью термодинамической стабильности.

Механизм и кинетика формирования вакуумных конденсационных покрытий

Общие закономерности формирования потока частиц

Процессы формирования конденсационных покрытий достаточно подробно рассмотрены в монографии М. М. Никитина.

Частицы из парового потока, поступающие на поверхность конденсации, имеют достаточно высокий энергетический уровень. В связи с этим частицы (атом, ион и др.) могут быть захвачены поверхностью или отражены. Захват частиц означает их конденсацию - переход из газообразного состояния в жидкое или твердое.



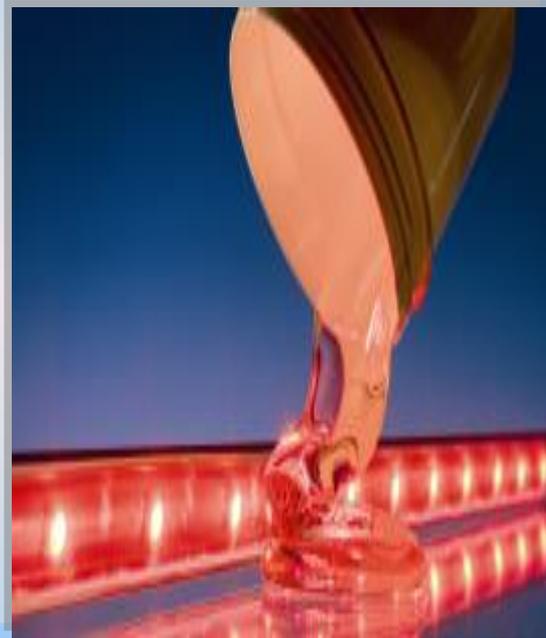
Процессы взаимодействия частиц потока на поверхности конденсации. 1 - адсорбция; 2 - поверхностная диффузия (миграция); 3 - возникновение кластеров; 4 - отражение частиц (реиспарение); 5 - зарождение новой фазы (кристаллического зародыша); 6 - переход на поверхность конденсированной фазы потока.

Вероятность перехода характеризует коэффициент конденсации a_k - отношение количества частиц, закрепившихся на поверхности, к общему количеству частиц, поступающих из потока на поверхность.

Формирование покрытий

Адсорбированные атомы (адатомы), мигрируя по поверхности и взаимодействуя друг с другом, в результате флуктуации объединяются в термодинамически устойчивые зародыши новой фазы - критические зародыши.

Наиболее вероятно образование зародышей в потенциальных ямах поверхности конденсации на расстояниях, кратных межатомным расстояниям. Между атомами в зародыше начинают действовать силы химической связи, в результате формируются кристаллы с плотной упаковкой атомов.



Образование критических зародышей связано с увеличением поверхностной энергии, что обуславливает их нестабильное состояние. В зависимости от условий конденсации возможен распад или образование термически стабильной новой фазы в виде микроскопических островков.

Зародышевое образование может происходить и на базе конденсированной фазы (твердой или жидкой), поступающей из парового потока на поверхность формирования покрытия.

Формирование покрытий

В общем случае образование критических зародышей возможно:

- прямым захватом частиц из потока пара;
- миграцией атомов по поверхности конденсации;
- переходом конденсированной фазы из парового потока.



Механизм и кинетика образования критических зародышей при формировании покрытий из парового потока во многом аналогичны образованию критических зародышей при кристаллизации жидкостей. Известно, что количество возникающих центров кристаллизации в объеме и скорость их роста определяют структурное состояние твердого тела.

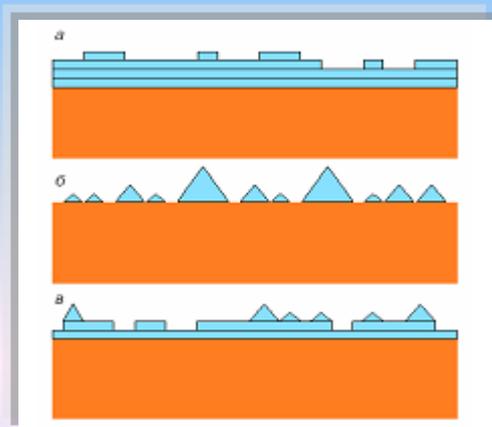
Таким образом, возникновение на поверхности островков конденсированной фазы представляет начальную стадию роста покрытия.

Контактирование островков и их срастание (коалесценция) достигаются за счет как миграции, так и разрастания без смещения сформировавшейся части островка.

Формирование покрытий

Питание растущих зародышей достигается в основном в результате поверхностной диффузии. Вероятность прямого попадания частиц на зародыши мала.

Между отдельными островками могут возникать новые зародышевые образования. При высоких температурах срастание островков подобно слиянию капель.



Теоретические и экспериментальные исследования позволили выделить четыре схемы формирования структурных покрытий

1. Островковый рост (механизм Фольмера - Вебера);
2. Послойный рост (механизм Франка и Ван-дер-Мерве);
3. Послойный с последующим островковым ростом (механизм Крастанова - Странского);
4. Столбчатый рост.

Движущей силой коалесценции является уменьшение свободной энергии взаимодействующей системы.

Формирование покрытий

Схема 1 - возникновение трехмерных зародышей; изолированный (островковый) их рост и последующая коалесценция. Образующаяся структура типична для тонких металлических покрытий и пленок, осажденных на поверхность диэлектриков и полупроводников.

Схема 2 - послойный рост покрытия, характерна для родственных сочетаний основного материала и покрытия.

Схема 3 - представляет собой двухмерное (послойное) зарождение с последующим ростом по островковому механизму формирования покрытия.

Схема 4 - обуславливает вертикальный (столбчатый) рост кристаллов благодаря последовательной кладке двухмерных слоев, в результате ограниченной диффузии адсорбированных атомов.

Особенно большое влияние на характер роста кристаллов из паровой фазы оказывает температура поверхности конденсации. Разные модели механизма роста кристаллов будут рассмотрены ниже при оценке влияния параметров процесса на основные показатели качества конденсационных покрытий.

Формирование покрытий

Выявление закономерностей механизмов и кинетики формирования кристаллов позволяет изменением условий и параметров процесса регулировать структуру, а следовательно, и свойства осажденных покрытий.

Исследования показали, что образующиеся из паровой фазы кристаллиты и структура покрытия отличаются высокой степенью неравновесности и большим количеством различных дефектов.



Особенно это относится к условиям формирования покрытий при низких температурах поверхности конденсации и при наличии в паровом потоке атомов с невысоким энергетическим состоянием.

Реактивные процессы при формировании конденсационных покрытий

Покрyтия из некоторых карбидов, нитридов, оксидов и других соединений трудно наносить обычными вакуумными конденсационными методами, так как происходит частичное или полное их разложение.

Такие соединения для покрытий целесообразно получать с помощью реакций между атомами парового металла или неметалла и атомами специально введенных в камеру химически активных газов.



Покрyтия из некоторых карбидов, нитридов

Молекулы соединений образуются при столкновении атомов реагирующих элементов, например, при столкновении атомов азота и титана образуются молекулы нитрида титана; кислорода и титана -оксида титана и другие

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВАКУУМНОГО КОНДЕНСАЦИОННОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА

Для вакуумного конденсационного нанесения характерно большое количество параметров, оказывающих влияние на качество покрытий, производительность, коэффициент использования энергии и другие показатели эффективности процесса.

При оценке качества покрытий наибольшее внимание уделяется адгезионной прочности и величине остаточных напряжений.



Производительность процесса в основном определяется скоростью распыления (испарения) и значениями коэффициента использования материала (КИМ).

Конструктивные параметры установок

Наибольшее влияние на эффективность процесса оказывают размеры и конструкция рабочей камеры, средства откачки, конструктивные особенности распылителя (испарителя) и др.

Размеры рабочей камеры зависят от геометрии обрабатываемых изделий, одновременности их загрузки, конструктивных особенностей распылителей, технологической оснастки и др. С размерами рабочей камеры в первую очередь связано колебание давления остаточных или рабочих газов в процессе нанесения покрытий.



Увеличение объема камеры оказывает положительное влияние, однако увеличение ее внутренней поверхности связано с повышенным газоотделением. Качество осажденных покрытий в значительной мере зависит от способа создания вакуума в рабочей камере. Наиболее высокие результаты реализуются при использовании безмасляной системы откачки с применением насосов сорбционного типа.

Эффективность процесса связана также с конструктивными особенностями распылителя (испарителя), в частности он должен обеспечивать минимально потери энергии, подводимой к распыляемому (испаряемому) материалу.

Энергетические параметры режима работы распылителя (испарителя)

Наиболее общим параметром режима испарения или распыления можно считать удельную мощность, затрачиваемую на создание потока пара заданной плотности. С увеличением энергии, подводимой к распыляемому (испаряемому) материалу, парциальное давление паров и плотность потока напыляемых частиц будут расти.

Часть энергии затрачивается на повышение энергетического уровня частиц в распыленном потоке. Таким образом, с увеличением энергии, подводимой к единице поверхности распыляемого материала, растет производительность процесса. С повышением плотности потока частиц при конденсации уменьшается критическая величина зародышей ($g_{кр}$) и увеличивается скорость их возникновения.



В условиях высокоскоростного осаждения пара возрастает возможность образования столбчатой структуры покрытия, в этом случае частица удерживается на поверхности напыления в точке столкновения без существенной поверхности диффузии. Регулированием подводимой мощности к распыляемому материалу получают покрытия с различной структурой и свойствами.

Параметры распыляемого материала и условий его ввода в зону распыления

Физико-химические свойства распыляемого материала и его температура оказывают большое влияние на процессы испарения и распыления. Эффективность процесса зависит также от формы и размеров распыляемого материала.

Выбор формы материала во многом зависит от метода и способа распыления, условий его подачи в зону распыления, физико-химических свойств и других особенностей. Наиболее часто для распыления используют компактные материал в виде стержней, проволоки, таблеток, дисков. Применяют и диспергированный материал в виде порошка, гранул и т.д.



Размеры материала выбирают из условий получения оптимальной площади распыления (испарения), максимального его использования, равномерной подачи в зону распыления.

Температура распыляемого материала имеет решающее значение при обычном термическом испарении, при высокоскоростных способах распыления ионами или дуговым разрядом ее влияние меньше.

Параметры, характеризующие условия нанесения покрытий

Основные параметры: дистанция переноса частиц, угол расхождения потока напыляемых частиц; угол встречи потока с поверхностью конденсации, давление и рабочая среда; температура и размеры обрабатываемого изделия и др.

Дистанция переноса частиц выбирается с соблюдением условия $V \ll l$ (V - дистанция переноса; l - длина свободного пробега частиц). Дистанция оказывает большое влияние на равномерность покрытия при неизменных значениях угла встречи потока частиц с поверхностью изделия. В этом отношении проявляется идентичность с газотермическими методами. При вакуумных конденсационных методах для паровых потоков применимы законы Ламберта - Кнудсена.



Первый закон констатирует, что интенсивность пара в направлении поверхности конденсации пропорциональна косинусу угла расхождения потока из точечного источника.

Параметры, характеризующие условия нанесения покрытий

По второму закону количество осажденного материала в покрытии зависит от дистанции, оно обратно пропорционально квадрату расстояния от распылителя (испарителя) до поверхности конденсации. Так, например, при испарении материала с малой поверхности область равномерного покрытия при дистанции $B = 200$ мм распространяется на пятно диаметром 80-120 мм.

На практике для получения равномерных покрытий увеличивают дистанцию, используют несколько распылителей, изменяют конфигурацию площади распыления; применяют различные траектории перемещения обрабатываемых изделий и др. Дистанция оказывает влияние и на другие показатели эффективности.



Увеличение дистанции свыше оптимальных значений снижает коэффициент использования материала, изменяются условия зарождения и роста покрытий, приводящие к снижению адгезионной прочности.

Для различных способов вакуумного конденсационного нанесения дистанцию выбирают в широких пределах - от 20 до 500 мм.

Параметры, характеризующие условия нанесения покрытий

Давление в камере P_k

С этим параметром в первую очередь связана длина свободного пробега частиц при их переносе. Максимальная степень разрежения (глубокий вакуум) облегчает процесс переноса частиц. Так, например, при $P_k = 0,10$ МПа длина свободного пробега частиц составляет около 1000 мм, а при $P_k = 0,1$ Па она равна ~ 10 мм

Давление насыщенных паров мало зависит от величины P_k , однако диффузия частиц из пограничного слоя распылителя и скорость распыления (испарения) существенно снижаются при его повышении.

Давление в камере оказывает влияние и на равномерность конденсационных покрытий



. На практике иногда прибегают к увеличению давления в камере с целью получения покрытий с большой равномерностью по толщине.

Параметры, характеризующие условия нанесения покрытий

Температура обрабатываемого изделия

оказывается одним из наиболее значимых параметров процесса, с которым в первую очередь связана адгезионная прочность, структура покрытия, уровень остаточных напряжений и, соответственно, его свойства.



Температура поверхности конденсации отличается от температуры в объеме покрытия. Разность оценивают в сотни градусов, время релаксации-12

температуры составляет порядка 10 с.

Различные исследователи предлагают зонные модели зависимости структуры толстых покрытий (свыше 1 мкм) от температуры поверхности.

Параметры, характеризующие условия нанесения покрытий

Параметры потока конденсирующихся частиц

Параметры потока конденсирующихся частиц оказывают решающее влияние на показатель эффективности процесса вакуумного конденсационного осаждения.

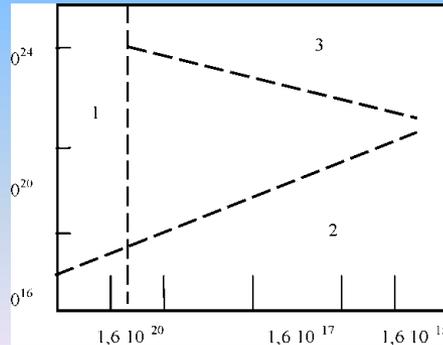


Диаграмма распределения плотности потока частиц N и энергии $Ж$ для различных способов ВКНП.

К параметрам потока относят: плотность потока частиц [$Д$ частиц/(см \cdot с)]; их энергию ($Ж$, Дж/ат); степень ионизации ($п$, %); скорость частиц в направлении поверхности конденсации ($уч$, м/с); угол расхождения потока частиц (ϕ , град).

Область 1 охватывает в основном способы распыления термическим испарением, характеризуется высокими плотностями потока частиц $10^{16} - 10^{24}$ с малыми значениями энергий ($Ж < 0,8 \cdot 10$ Дж). Область 2 характерна для ионного распыления материала с последующим ускорением заряженных частиц. Область 3 включает высокоскоростные способы распыления с последующей ионизацией частиц и их ускорением.

Параметры, характеризующие условия нанесения покрытий

Верхняя граница соответствует максимально допустимому потоку энергии на поверхность, в соответствии с возможностями отвода теплоты в результате теплопроводности и излучения без существенного перегрева. Степень ионизации потока частиц зависит от способа нанесения покрытия.

Термическое испарение даже электронным лучом дает малую степень ионизации (0,01 - 10 %). Степень ионизации любых потоков может быть увеличена с помощью дополнительных источников энергии, дуговые способы испарения и распыления обеспечивают высокую степень ионизации потока (до 90 %).



Скорость частиц в направлении поверхности изделия зависит от способа получения потока пара, применения ускоряющих устройств и характеризуется значениями 2000 м/с и более.

Угол расхождения частиц при распылении колеблется в широких пределах и определяется способами распыления, поверхностью распыления и др.

Контрольные вопросы:

1. Приведите классификацию методов вакуумного конденсационного нанесения покрытий.
2. Из чего состоит обобщенная схема процесса вакуумного конденсационного нанесения покрытий?
3. На какие три стадий целесообразно делить процесс вакуумного конденсационного нанесения покрытий?
4. Сформулируйте общие закономерности формирования потока частиц.
5. Дайте формулировку термина «коэффициент конденсации».
6. Как происходит формирование покрытий?
7. Что понимают под «критическими зародышами»?
8. Назовите четыре схемы формирования структурных покрытий.
9. Что Вы знаете о реактивных процессах при формировании конденсационных покрытий?
10. Назовите энергетические параметры режима работы распылителя.
11. Перечислите параметры распыляемого материала и условий его ввода в зону распыления.
12. Какие параметры характеризуют условия нанесения покрытий?



Кафедра технології металів і матеріалознавства

E-mail diana.borisovna@gmail.com

**Автор: доц. Глушкова Д.Б.
Lect9_1M_TKMIM_GDB_31.03.15**