

УДК 537.525.5

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ И ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ TiN ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ МАЛЫХ РАЗМЕРОВ

В.М. Хороших, С.А. Леонов, В.А. Белоус, Г.И. Носов, Г.Н. Куриленко

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий

ННЦ ХФТИ, 61108, Харьков, Украина, ул. Академическая 1

Поступила в редакцию 20 ноября 2007

Проведены зондовые измерения параметров плазмы вакуумной дуги с титановым катодом при наличии азота в объеме вакуумной камеры. Изучены особенности получения покрытий на образцах малых размеров (порядка протяженности слоя объемного заряда ионов на границе плазма - поверхность конденсации). Исследования показали, что с ростом давления газа в разрядном промежутке происходит увеличение концентрации плазмы, обусловленное снижением энергии ионов металла при столкновениях с частицами газа. Столкновения ионов металла с молекулами газа приводят к хаотизации плазмы. Снижение энергии ионов и хаотизация плазменного потока обуславливают высокие скорости осаждения покрытий на основе нитрида титана в области давления азота $\sim 1,5 \dots 2$ Па на образцах малого размера. В области давлений азота $\sim 1,5 \dots 2$ Па при обработке изделий следует учитывать их взаимное влияние друг на друга.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: вакуумная дуга, осаждение покрытий, зондовые измерения, геометрия подложки, плазменный поток, концентрация плазмы, энергия ионов.

С середины 70-х годов в технологии упрочнения инструментов и в машиностроении широко применяются защитные покрытия, получаемые конденсацией вещества из плазменного потока, генерируемого дугой низкого давления (вакуумной дугой) [1]. Его преимущества обусловлены эффектом генерирования дугой низкого давления интенсивных потоков металлической плазмы, движущихся с высокой (10^6 см/с) скоростью в направлении от катода к аноду разряда.

Так, способ позволяет проводить обработку поверхностей высокоэнергетичными ионами, экстрагируемыми из плазмы путем подачи на изделие высокого (1...3 кВ) отрицательного потенциала, что обеспечивает эффективную очистку поверхностного слоя изделия от загрязнения и примесей, обуславливая высокие адгезионные свойства покрытий.

Введение в рабочий объем химически активных газов позволяет получать покрытия сложного состава (карбиды, оксиды и т. п.), обладающие широким спектром полезных физико-механических свойств. Высокая скорость протекающих при этом химических реакций обусловлена наличием в зоне конденсации ионизированных частиц металла, а также атомов и молекул газа, активированных в процессе взаимодействия с ионами и электронами плазмы. Характер взаимодействия плазменных потоков с поверхностью и степень активации газа в объеме определяется параметрами плазмы в установке для получения покрытий.

Исследованию параметров плазмы и определению их взаимосвязи со свойствами покрытий посвящено большое количество публикаций, анализ которых проведен в работах [2, 3]. При этом большинство исследований проведены в диапазоне давлений рабочего газа 0,001...1 Па. Кроме того, в литературе практически отсутствуют данные об особенностях получения покрытий на изделиях малого размера, т.е. таких, габариты которых соизмеримы с масштабом разделения частиц на границе плазма – подложка.

В данной работе проведены зондовые измерения параметров плазмы вакуумной дуги в присутствии азота при его давлении $\sim 0,01 \dots 10$ Па. Изучено влияние давления газа на особенности формирования покрытий на образцах малых размеров.

Целью работы является установление взаимосвязи между свойствами плазмы, изменяющимися при наличии газа, и особенностями процесса роста конденсатов на объектах размером порядка длины слоя объемного заряда ионов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Измерения проводили на вакуумной установке, снабженной источником плазмы с фокусировкой плазменного потока, аналогичным описанному в работе [4]. В качестве катода источника плазмы использовали титан марки ВТ – 1. Диаметр катода – 60 мм. Анод, диаметром 180 мм и длиной 200 мм, был изготовлен из нержавеющей стали. Индукция магнитного поля, создаваемого стабилизирующей магнитной катушкой составляла 15 мТ, а фокусирующим соленоидом – 5 мТ. Ток дугового разряда в источнике плазмы был равен 80 А.

Для исследования плазмы использовали цилиндрический и плоский зонды. Диаметр токоприемной поверхности цилиндрического зонда составлял 0,6 мм, длина 30 мм. Диаметр токоприемной поверхности плоского зонда был равен 8 мм. Зонды располагали в осевой области источника плазмы на расстоянии 150 мм от его выходного торца. Ось цилиндрического зонда была ориентирована перпендикулярно оси источника плазмы.

Для плоского зонда измерения проводили при различной ориентации его поверхности относительно оси исследуемого устройства. Угол θ между данной осью и нормалью к собирающей поверхности зонда составлял либо 0° (рабочая поверхность зонда обращена на выходной торец источника плазмы), либо 90° .



Рис. 1. Схема ориентации проволочных образцов относительно плазменного потока. $l_{обп}$ – расстояние между образцами

Покрывают наносили на проволочные образцы с размерами близкими к размерам цилиндрического зонда (диаметром 0,5 и длиной 40 мм). Для фиксации расположения образцов относительно друг друга проволоки изгибались в виде буквы U и подвешивались на крючках в вакуумной камере. Схема ориентации образцов относительно плазменного потока показана на рис. 1. В экспериментах по получению покрытий образцы в вакуумной камере располагали аналогично размещению зондов.

Скорость конденсации в граммах на единицу поверхности в единицу времени оценивали по привесу материала, конденсируемого на образцах за время 30 мин. Распределение толщины покрытий по боковой поверхности образца изучали с помощью металлографического микроскопа ММР-4Р.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость ионного тока насыщения на цилиндрический зонд от давления азота представлена на рис. 2.

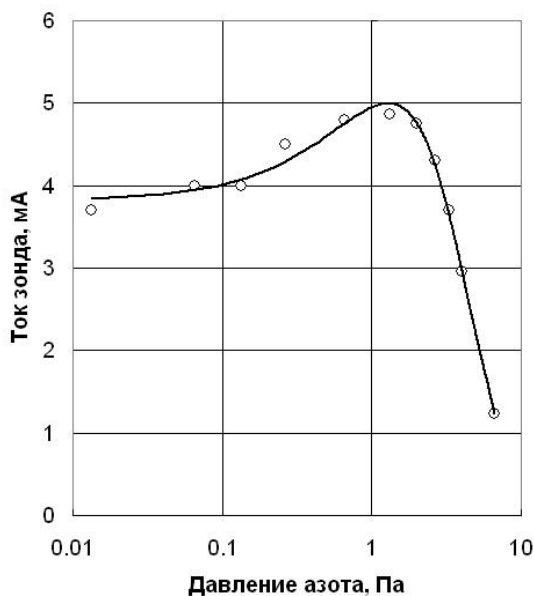


Рис. 2. Зависимость ионного тока от давления азота, $U_s = -300$ В.

С увеличением давления от 0,01 до 1,5...2 Па наблюдается рост тока, обусловленный ростом числа столкновений ионов титана с молекулами азота.

Упругие столкновения и перезарядка уменьшают степень направленности и среднюю энергию ионов плазмы. Уменьшение степени направленности плазменного потока ведет к росту числа частиц, поступающих на поверхность зонда, обращенную в противоположном, относительно источника плазмы, направлении, а снижение энергии ионов титана облегчает их захват в области слоя объемного заряда ионов на границе плазма - токоприемная поверхность зонда.

О снижении энергии ионов свидетельствует характер зависимости концентрации плазмы от давления азота (рис. 2). Кривая получена расчетным путем из зависимости ионного тока от давления газа, приведенной на рис. 2. Расчет производился по методике, описанной в работе [5].

Для высоких отрицательных потенциалов зонда ионный ток I_i на единицу длины цилиндрического зонда определяется выражением:

$$I_i = 0,8\pi r_i n_0 \left(\frac{2kT_e}{M_i} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где n_0 , T_e – концентрация и температура электронов в невозмущенной области плазмы, k – постоянная Больцмана, M_i – масса иона.

Величина r_i (радиус двойного слоя) определяется законом «трех вторых» Чайлда – Ленгмюра:

$$j_i = \frac{FV_s^{3/2}}{r_i r \beta^2}, \quad (2)$$

где $r = 0,03$ см – радиус зонда; V_s – потенциал подложки; β^2 – функция отношения r_i/r , табулированные значения которой приведены в работе [5]; $F = 5,455 \cdot 10^{-8} A^{-1/2}$ (A – молекулярный вес иона, для титана $A = 48$).

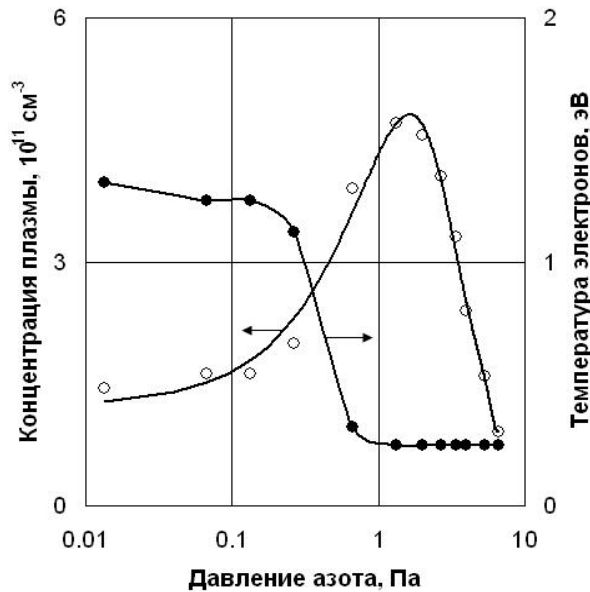


Рис. 3. Зависимость концентрации плазмы и температуры электронов от давления азота

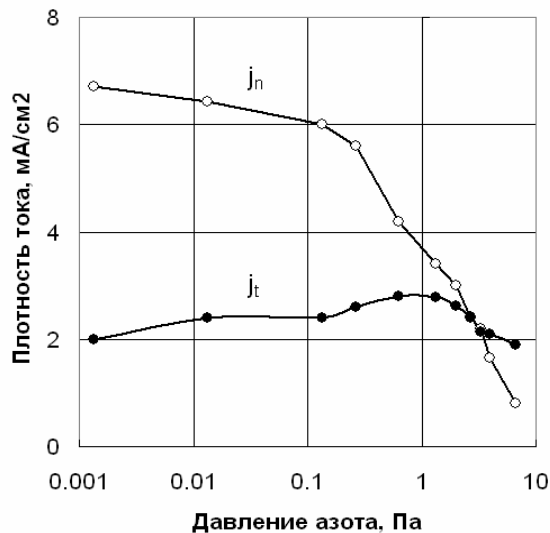


Рис. 4. Зависимость ионного тока на плоский одиночный зонд от давления азота, $U_3 = -300$ В.

мы, происходящее при повышении давления газа следует учитывать при нанесении покрытий на изделия малых размеров (сверла малого диаметра, зубные боры и т.п.).

На рис. 5 приведены зависимости скорости осаждения покрытий от расстояния между проволочными образцами диаметром 0,5 и длиной 40 мм.

Из приведенных кривых следует, что при давлении азота 2,66 Па взаимное влияние проволочных образцов существенно при расстояниях между ними менее 2,5...3 мм. Данное расстояние более чем в 2 раза превышает значение протяженности слоя объемного заряда ионов при данном давлении (~ 1 мм), рассчитанной по формуле (2). Данное обстоятельство связано с тем, что расчеты по формулам (1), (2) в нашем случае носят оценочный характер, поскольку в них не учитывалась многокомпонентность плазмы (наличие ионов титана различной кратности заряда, а также молекулярных и атомарных ионов азота) и наличие направленной скорости ионов

Вычисляя r_i по формуле (2), из выражения (1) находим значение концентрации плазмы. В расчетах использовали зависимость электронной температуры от давления азота приведенную в работе [3], полученную из зондовых измерений.

Как следует из графика зависимости концентрации плазмы от давления азота (рис. 3), с ростом давления газа от 0,01 до 1,5...2 Па происходит повышение концентрации плазмы, обусловленное, очевидно, снижением скорости направленного движения ионов титана.

Снижение концентрации плазмы при давлении более 2 Па обусловлено, по-видимому, рекомбинационными процессами.

Уменьшение направленности плазменного потока, происходящее при росте давления газа иллюстрируется зависимостями плотности ионного тока на плоский одиночный зонд от давления азота представленных на рис. 4.

Кривая j_n получена для зонда, расположенного на оси системы в случае, когда угол θ между данной осью и нормалью к собирающей поверхности зонда составлял 0° . Для кривой j_t , $\theta = 90^\circ$.

Как следует из рис. 4, в области давлений $\sim 1,5...2$ Па происходит хаотизация плазменного потока (тангенциальный и нормальный токи уравниваются).

При давлениях азота более 3 Па величина тангенциального тока превышает его значение для нормального падения частиц на поверхность зонда. Данное обстоятельство связано, по-видимому, с тем, что при таких давлениях существенная часть тока переносится ионами газа. Ранее установлено [3], что основным процессом, определяющим генерацию газовых ионов в плазме вакуумной дуги является перезарядка многозарядных ионов (зарядовое число 2...4) на частицах газа. Поскольку процесс перезарядки характеризуется рассеянием частиц в область больших углов, при заметном содержании в плазме газовых ионов следует ожидать роста тангенциальной составляющей ионного тока. Образующиеся газовые ионы обладают средней энергией 4...10 эВ, в то время как ионы металла имеют энергию 20...40 эВ (данные получены в работе [3] при давлении менее 1 Па). Повышение содержания сравнительно медленных газовых ионов в плазме вносит вклад в увеличение ее концентрации (рис. 3).

Наличие слоя объемного заряда на границе подложки с плазмой и изменение параметров плазмы,

титана. Кроме того, слой объемного заряда ионов не имеет четкой границы, и область влияния электрического поля на низкоэнергетичные ионы распространяется за его пределами.

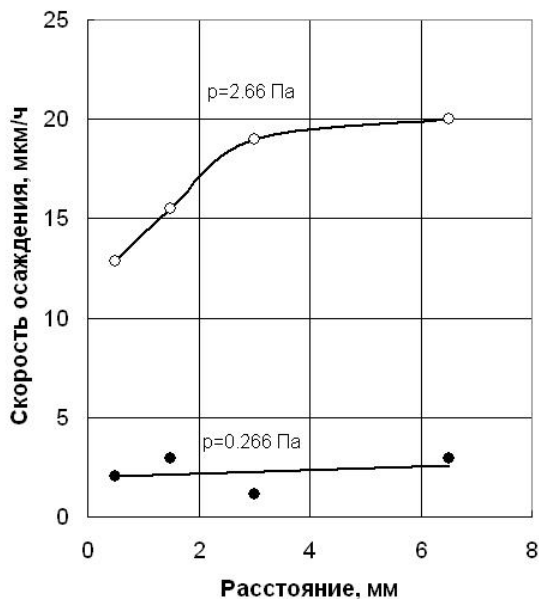


Рис. 5. Зависимости скорости осаждения покрытий от расстояния между проволочками, полученные при различных давлениях азота.

Напряжение на проволоках $U_{\text{п}} = -350$ В.



Рис. 6. Угловое распределение толщины пленки (радиальная ось – толщина в мкм) по боковой поверхности проволоки при различных расстояниях между ними:

1- $l_{\text{обp}} = 1$ мм, 2- $l_{\text{обp}} = 6,5$ мм. Напряжение на проволоках $U_{\text{п}} = -350$ В. Давление азота – 2,66 Па

Снижение энергии ионов и хаотизация плазменного потока обуславливают высокие скорости осаждения покрытий на основе нитрида титана в области давления азота $\sim 1,5 \dots 3$ Па на образцах малого размера. Критерием малости размеров обрабатываемых изделий служит протяженность слоя объемного заряда ионов на границе плазма-подложка.

В области давлений азота $\sim 1,5 \dots 3$ Па при обработке изделий следует учитывать их взаимное влияние друг на друга. Область взаимного влияния изделий при таких давлениях достигает $2,5 \dots 3$ мм. При давлениях азота менее $\sim 0,5 \dots 0,7$ Па размер области взаимного влияния не превышает 0,5 мм.

Ионный ток на проволоочный образец, при давлении 0,266 Па мало отличается от его значения для давления 2,66 Па (см. рис. 2). Однако, скорость осаждения при давлении 0,266 Па почти на порядок ниже, чем при давлении 2,66 Па. Данное обстоятельство может быть связано с более высокими значениями средней кратности заряда и энергии ионов титана в области малых давлений газа [3]. Более высокая кратность заряда при низких давлениях газа ведет к увеличению энергии $E_i = E_{i,0} + ZeV_s$, для ионов, достигающих поверхности образцов (здесь $E_{i,0}$ – энергия иона в плазме, Z – кратность его заряда, e – элементарный заряд).

Поскольку коэффициент конденсации частиц уменьшается с ростом их энергии [5], данное обстоятельство обуславливает более низкую скорость осаждения покрытий в области малых давлений.

Эксперименты, проведенные при давлении азота 0,266 Па, не выявили существенного влияния взаимного расположения проволоочных образцов на скорость осаждения покрытий при расстояниях между ними от 0,5 мм и более. Более высокое значение $E_{i,0}$ для давления 0,266 Па затрудняет отбор частиц из слоя объемного заряда ионов на поверхность конденсации.

Перекрытие областей отбора частиц на малых расстояниях при давлении более $\sim 1,5 \dots 2$ Па приводит к уменьшению скорости осаждения и появлению неоднородности толщины покрытий по поверхности образцов (рис. 6).

На поверхностях образцов, обращенных друг к другу, толщина покрытий заметно меньше, чем на внешних поверхностях. Снижение скорости конденсации и появление неоднородности толщины покрытий связано с разделением частиц на два потока, поступающих на каждый образец.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования показали, что с ростом давления газа в разрядном промежутке происходит увеличение концентрации плазмы, обусловленное снижением энергии ионов металла при столкновениях с частицами газа.

Столкновения ионов металла с молекулами газа приводят также к потере направленности плазменного потока, т.е. к хаотизации плазмы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов И.И., Андреев А.А., Романов А.А., Падалка В.Г., Толок В.Т., Хороших В.М. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // УФЖ.- 1979. - Т. 24, № 4. - С. 515-525.

2. Хороших В.М. Стационарная вакуумная дуга в технологических системах для обработки поверхностей // Физическая инженерия поверхности.- 2003. - Т. 1, №1. - С. 19-26.
3. Хороших В.М. Плазма вакуумной дуги в присутствии газа в разрядном промежутке // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 82-96.
4. Белоус В.А., Хороших В.М. Динамика плазмы вакуумной дуги в магнитном поле и системы формирования плазменных потоков // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 108-112.
5. Козлов О.В. Электрический зонд в плазме. – М.: Атомиздат, 1969 – 292 с.

VACUUM ARC PLASMA PARAMETERS AND THE FEATURES OF *TiN* COATING DEPOSITION PROCESS FOR SMALL DIMENSION SAMPLES

V.M. Khoroshikh, S.A. Leonov, V.A. Belous, G.I. Nosov, G.N. Kurilenko

*Institute of solid-state physics, materials science and technologies
NSC KIPT, 1, Akademicheskaya St., Kharkov, 61108, Ukraine*

Probe investigations of vacuum arc plasma parameters for the discharge with titanic cathode at presence of nitrogen in the vacuum chamber volume were provided. The features of coating deposition process for small dimension samples are studied (of order sheath thickness on border plasma – condensation surface). Investigations showed that with gas pressure growth in a discharge ambient there is plasma concentration multiplying, conditioned the decreasing of metal ions energy at collisions with the gas particles. The collisions of metal ions with the gas molecules result to plasma chaotization. The decreasing of ions energy and plasma stream chaotization leads to high coating deposition rate of titanium nitride films for small dimension samples at nitrogen pressure $\sim 1,5 \dots 2$ Pa. At nitrogen of pressures $\sim 1, 5 \dots 2$ Pa it is necessary to take into account samples mutual influencing on each other.

KEY WORDS: vacuum arc, coating deposition, probe investigations, substrate geometry, plasma flux, plasma concentration, ion energy.