

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ПРОВОЛОКУ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Б.Б. СТРАУМАЛ, Н.Ф. ВЕРШИНИН, В. ГУСТ

Описана конструкция и работа высоковакуумного аппарата для нанесения покрытий на проволоку методом магнетронного распыления. Покрытие наносится одновременно на восемь проволок, которые непрерывно транспортируются сквозь шесть цилиндрических магнетронов. Управляющий компьютер контролирует каждый магнетрон независимо, что позволяет наносить многослойные покрытия (до шести различных металлов за один проход). Максимальный диаметр проволоки (Cu) — до 0,9 мм, максимальная скорость протяжки проволоки составляет 2 м/мин. Для металлов с высоким коэффициентом распыления толщина покрытия может достигать 4 мкм. Продолжительность непрерывной работы аппарата определяется необходимостью замены катушек с проволокой и составляет около 8 ч для проволоки максимальной толщины. Непрерывная продолжительная работа аппарата обеспечивается компьютерной системой контроля и специальной конструкцией анодного узла, а также подвижным узлом для создания магнитного поля, обеспечивающим равномерное распыление катода.

Использование тонкопленочных покрытий играет все большую роль в современной технике. К числу наиболее эффективных методов нанесения покрытий в вакууме относятся газофазное осаждение [1], вакуумное испарение [2], магнетронное распыление [3, 4] и вакуумно-дуговое напыление (А.с. № 1292552, СССР) [5–6]. Широкое применение этих методов в микроэлектронике привело к быстрому развитию вакуумной техники. Удешевление и упрощение вакуумной техники делает возможным и рентабельным использование вакуумных методов нанесения покрытий в областях, где они приходят на замену традиционным металлургическим или химическим технологиям. Вакуумные методы могут успешно конкурировать с гальваническими как по цене, так и по качеству при нанесении функциональных или декоративных покрытий из металлов, полупроводников и диэлектриков.

До сих пор вакуумные методы не использовались для нанесения покрытий на проволоки и волокна. Разумеется, вакуумные методы не могут конкурировать по производительности и цене, например, с плакированием проволоки в расплаве олова. Однако они могут стать важной альтернативой гальваническому нанесению многокомпонентных покрытий сложного состава или покрытий, содержащих такие металлы, как Pb или Cd. Кроме того, создание альтернативы гальваническим методам важно в долгосрочной перспективе из-за постоянно растущих затрат на охрану окружающей среды на гальванических производствах. В процессах вакуумного нанесения покрытий не применяются вредные соли, растворы или газы, и поэтому вакуумные технологии менее опасны для окружающей среды.

Есть и другие причины для создания технологий вакуумного нанесения покрытий на проволоки и волокна. Прежде всего, хорошо известно, что качество покрытий, нанесенных в вакууме, выше, чем у гальванических. Они обычно более плотные, не содержат газов и пор, а также обладают более высокой адгезией к подложке [7]. Их толщина более равномерна, что позволяет снизить среднюю толщину покрытий без

потери их функциональных свойств. Более того, гальванические методы позволяют наносить ограниченный набор металлов и сплавов, причем только на проводящую подложку. Вакуумные методы позволяют наносить очень широкий спектр многокомпонентных и многослойных покрытий практически на любую подложку: покрытия можно нанести даже на непроводящие проволоки и волокна. Проволоки с нанесенными на них покрытиями можно использовать в электронике, химической, строительной и авиакосмической промышленности для замены массивных проволок (например, проволок из Au или Ag), в качестве коррозионно-стойких продуктов (например, стальная проволока с покрытием из Ni или коррозионно-стойкой стали), для изготовления контактов (медная проволока с покрытием из Mo или W).

Наиболее трудной проблемой является обеспечение непрерывного и стабильного процесса нанесения покрытия на движущуюся проволоку в длительном режиме работы [8, 9]. В этой работе описан такой аппарат для нанесения покрытий на проволоку методом магнетронного распыления [10]. Аппарат позволяет за один проход наносить до шести различных элементов на восемь медных проволок максимальным диаметром до 0,9 мм. Максимальная скорость протяжки проволоки составляет 2 м/мин. Для металлов с высоким коэффициентом распыления толщина покрытия может достигать 4 мкм при скорости протяжки 2 м/мин. Продолжительность непрерывной работы аппарата определяется необходимостью замены катушек с проволокой и составляет около 8 ч для проволоки максимальной толщины. В работе обсуждаются конструкция аппарата, примеры применения и направления дальнейшего развития технологии.

1. Конструкция и работа напылительного устройства

Принципиальная схема аппарата СОНГ 9316 приведена на рис. 1. В верхней части аппарата находится вакуумная камера 1, где помещаются восемь стандартных катушек 2 диаметром 200 мм, с которых разматывается проволока перед нанесением на нее покрытия. Промежуточные камеры 3, 4 и 5, где находятся приводные барабаны, предназначены для транспортировки проволоки. В шести напылительных камерах 6 происходит процесс нанесения покрытия. В нижней части аппарата находится вакуумная камера 7, где расположены восемь катушек, на которые наматывается готовая проволока. Во время замены катушек в конце рабочего цикла пневматическая система открывает верхнюю и нижнюю крышки и удерживает их в открытом состоянии. Проволока с восьми катушек 2 попадает в камеру транспортировки 3 через канал 8, находящийся в центре цилиндрической камеры 1, в виде пучка, который формируется механизмом 9. Система поворотных барабанов 10 и 11 направляет пучок проволок в напылительные камеры 6.

Основная часть аппарата состоит из шести магнетронов 12 (рис. 2), которые попарно расположены друг над другом. Пары магнетронов расположены параллельно в одной плоскости. Проволока протягивается вдоль продольной оси каждой камеры. Между тремя верхними и тремя нижними магнетронами располагается промежуточная камера транспортировки 4 с барабанами 13.

Барабаны 10 и 11 в верхней камере транспортировки, а также барабаны 14 в нижней камере транспортировки позволяют направлять пучок проволок по выбору сквозь два, четыре или все шесть магнетронов. Все магнетроны управляются независимо друг от друга. В разных магнетронах могут быть установлены катоды из разных материалов. Это позволяет наносить многослойные покрытия на проволоку, за один проход нанося на нее до шести различных металлов. Барабаны 10, 11, 13 и 14 в камерах транспортировки не только протягивают проволоку через аппарат, но и служат для отвода теплоты от нагретой проволоки, выходящей из магнетрона. После нанесения покрытия проволока попадает в приемную камеру 7 через отверстие в ее центре. Распределительное устройство 15 раскладывает готовую проволоку по восьми приемным катушкам 16, обеспечивая равномерную намотку.

Шесть магнетронов предназначены для нанесения покрытия на проволоку в тлеющем разряде, горящем в скрещенных электрическом и магнитном полях. Все магнетроны устроены одинаково (рис. 2). В средней части магнетрона расположен катодный узел, состоящий из цилиндра 1, изготовленного из коррозионно-стойкой стали, с фланцами для фиксации, катода 2 и набора магнитов 3, 4. По концам магнетрона расположены анодные узлы 5, выполненные из коррозионно-стойкой стали. Нейтральные электроды 6 расположены между катодным узлом и анодными узлами и изолированы от них диэлектрическими кольцами 7.

В каждом магнетроне могут быть смонтированы катоды из разных материалов. Фланцы магнетронов и катодный узел охлаждаются водой. Охлаждение катодов обеспечивается за счет плотного прилегания внешней поверхности цилиндрического катода к внутренней поверхности катодного узла. Узел для создания магнитного поля магнетрона состоит из 24 магнитных дисков 4, изготовленных из материала с высокой магнитной проницаемостью. Они помещены между постоянными магнитами 3, которые расположены так, что полярность их чередуется. Узел для создания магнитного поля может вращаться вокруг его продольной оси и перемещаться вдоль магнетрона. Этим обеспечивается равномерное расходование материала электрода при длительной работе аппарата.

Стабильное горение тлеющего разряда и возможность длительного и устойчивого нанесения покрытий на проволоку обеспечивается специальной геометрией электродного узла. Внутренний диаметр нейтральных электродов 6 больше, чем диаметр цилиндрического катода 2, но меньше, чем диаметр анодных колец 5. Это обеспечивает оптимальное затенение, что замедляет образование проводящего слоя на изолирующих кольцах 7 во время напыления покрытий на проволоку и существенно для продолжительной непрерывной работы устройства. Изолирующие кольца 7 дополнительно защищены вставными медными кольцами 8 и 9, конструкция которых позволяет быстро заменять их.

Вакуум (см. рис. 1) в аппарате обеспечивается четырьмя турбомолекулярными насосами производительностью 1500 л/с. Насосы расположены попарно в верхней и нижней частях устройства. Вакуум на входе каждой пары турбомолекулярных насосов обеспечивается насосом Рутса производительностью 150 л/с и механическим форвакуумным насосом производительностью 5 л/с. Вакуум-проводы размещены по обе

стороны аппарата. Вакуумная система управляется с помощью вакуумных задвижек. Вакуумные камеры могут откачиваться отдельно. Номинальное время выхода на рабочий вакуум составляет около 40 мин. Вакуум в разных частях системы постоянно контролируется с помощью термопарных вакуумных ламп. На холостом ходу в камере может быть достигнуто давление 10^{-4} Па. Номинальное рабочее давление составляет 10^{-1} Па. Рабочий газ подается в вакуумную камеру между нижними и верхними магнетронами (см. рис. 1). Подача газа управляется компьютером. При такой схеме подачи газа в магнетронах возникает поток газа от середины аппарата к транспортным камерам 3 и 5, направленный против потока загрязнений, поступающих из камер 1 и 7. Кроме того, потоком газа из аппарата выносятся загрязнения, испаряющиеся с поверхности проволоки в начале процесса напыления покрытия.

Транспортная система аппарата: сматывает проволоку с восьми катушек в камере подготовки 1; механически очищает проволоку от загрязнений перед напылением покрытия; формирует пучок из восьми проволок и подает его в магнетроны; транспортирует проволоку по выбору через два, четыре или шесть магнетронов; охлаждает проволоку, отводя тепло после напыления в каждом из шести магнетронов; подает проволоку в камеру намотки 7; разделяет пучок и распределяет проволоку по восьми катушкам, обеспечивая равномерную намотку витков.

Приемные катушки вращаются электромоторами 18 через магнитные муфты 17. Такая конструкция позволяет без рывков транспортировать проволоку через аппарат. Скорость задается барабаном 10. Барабаны 11, 13 и 14 позволяют охлаждать проволоку после каждого магнетрона и направлять ее по выбору сквозь разные пары магнетронов. Подшипники смазываются порошковым WS_2 или MoS_2 .

Система контроля и управления состоит из IBM-PC-совместимого компьютера с 15 входными и 30 выходными аналоговыми каналами, 64 входными и 64 выходными цифровыми каналами. Компьютер контролирует вакуум, параметры напыления, подачу рабочего газа, охлаждающей воды и сжатого воздуха, а также управляет работой вакуумной системы, процессом напыления (отдельно для каждого из шести магнетронов) и передвижением проволоки через аппарат. Предусмотрены три различных режима работы. Режим "Оператор" предусмотрен для нанесения покрытий на проволоку в серийном производстве. В этом режиме аппарат работает полностью автоматически после ручной загрузки проволоки и замены пустых и полных катушек. Режим "Инженер" предусмотрен для отработки технологии нанесения и для загрузки рабочих параметров магнетронов в память для работы режима "Оператор". В режиме "Инженер" вакуумная система работает автоматически, но есть возможность изменения рабочих параметров магнетронов, давления рабочего газа и скорости протяжки проволоки. В режиме "Ручной" можно включать и выключать все системы и механизмы аппарата.

Стандартным режимом при производстве проволоки является режим "Оператор". Пустые и полные катушки заменяются вручную. Также вручную проволока заправляется в аппарат. Затем оператор запускает программу. Компьютер проверяет наличие и число

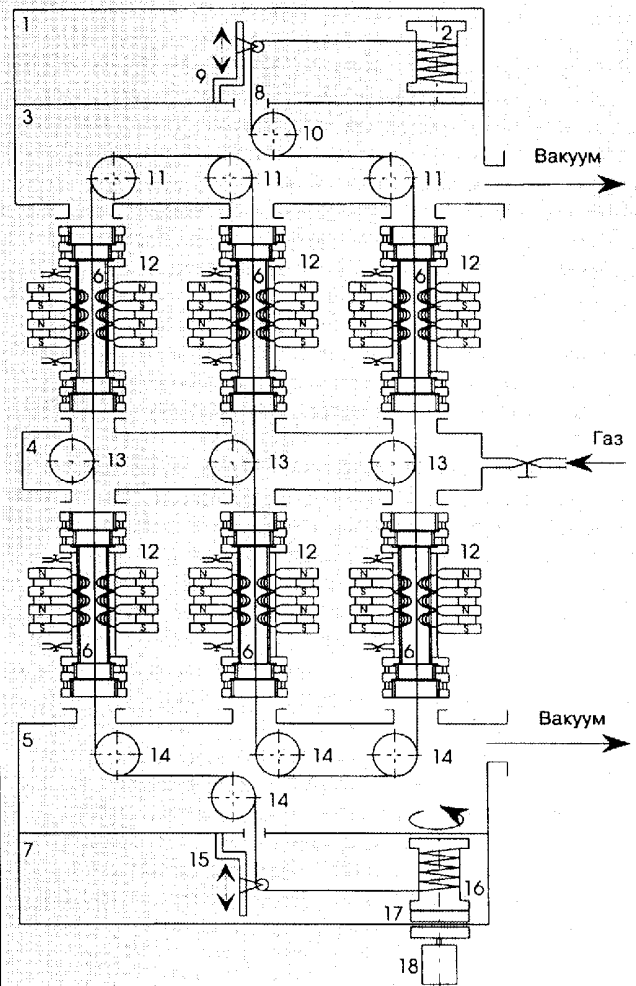


Рис. 1. Принципиальная схема аппарата с цилиндрическими полыми катодами для нанесения многослойных покрытий на проволоку

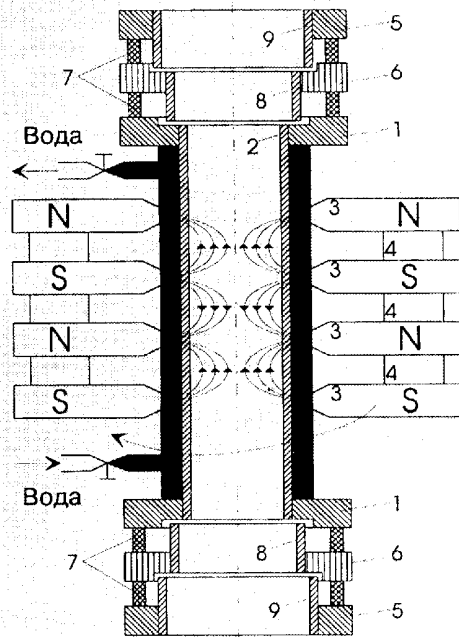


Рис. 2. Принципиальная схема полого цилиндрического магнетрона

проволок в аппарате. Начинает работать программа откачки: крышки закрываются и в камерах достигается давление 10^{-4} Па. Затем в аппарат подается рабочий газ и давление увеличивается до 10^{-1} Па. Включается транспортная система и компьютер управляет скоростью протяжки проволоки. Включаются магнетроны и начинается контроль времени работы катодов и длины обработанной проволоки. Если достигнуто одно из запрограммированных предельных значений (кончилась проволока, исчерпан ресурс катода, слишком высокое давление в камере), то компьютер выключает магнетроны и вакуумную систему, информирует оператора и ждет его решения. В случае нормального завершения процесса (закончилась проволока) оператор переходит к подпрограмме напуска воздуха и ручной замене катушек.

2. Использование

На рис. 3 показана оптическая микрофотография поперечного сечения медной проволоки с нанесенным на нее слоем Ag толщиной 1 мкм. Хорошо видно, что слой серебра плотно прилегает к поверхности медной проволоки, повторяя все неровности, оставшиеся после волочения.

Особую проблему представляет собой контроль толщины покрытия на проволоке. Поскольку проволока имеет цилиндрическое сечение, то традиционные методы контроля толщины покрытий, принятые в технологии тонких пленок (например, с помощью профилометра) и разработанные для пленок, нанесенных на плоскую подложку, почти невозможно использовать. На поперечном шлифе можно надежно измерить только толщину достаточно толстых слоев. Возможность "закатывания" краев шлифа требует специальной подготовки образцов, например, гальванического нанесения дополнительного толстого слоя другого материала поверх исследуемого. Поэтому для контроля мы использовали, наряду с металлографией, метод микро-рентгеноспектрального анализа (МРСА). При падении электронного пучка на поверхность вещества в нем возбуждается вторичное рентгеновское излучение. Область, в которой возникает это излучение, имеет грушевидную форму и проникает на глубину порядка одного или нескольких микрометров [11]. Глубина этой области растет с ростом энергии электронов (ускоряющего напряжения электронной пушки). Это обстоятельство дает возможность определять толщину покрытий, сравнивая интенсивность вторичного рентгеновского излучения от материала пленки I_p с интенсивностью $I_{ст}$ на массивном эталоне из того же материала (разумеется, за вычетом фона). Если пленка толще глубины проникновения, то $I_p/I_{ст} = 1$.

Точное определение толщины методом МРСА требует использования специальных программ количественного анализа [12]. Однако для контроля равномерности покрытия (т.е. для оценки относительных колебаний толщины) достаточно знать, как меняется величина $I_p/I_{ст}$.

На рис. 4 приведены значения $I_p/I_{ст}$, измеренные вдоль проволоки на расстоянии 100 мкм, на медных проволоках с разной толщиной Ag покрытия (нанесение с разной скоростью) для двух значений ускоряющего напряжения 15 и 30 кВ. На рис. 5 приведены микрофотографии боковой поверхности тех же проволок.

Поперечное сечение проволоки с наибольшей толщиной покрытия (образец *в*) показано на рис. 3. Видно, что при напряжении 15 кВ электроны "не пробивают" наиболее толстое покрытие (см. рис. 5, *в*), а 30 кВ уже достаточно ($I_p/I_{ст} = 0,95$). Сравнение кривых на рис. 4 позволяет сказать, что при толщине покрытия 1 мкм (*в*) покрытие около 0,05 мкм. При этом колебания толщины покрытий не превышают 10%. Это немного лучше значений, характерных для покрытий, нанесенных гальваничес-

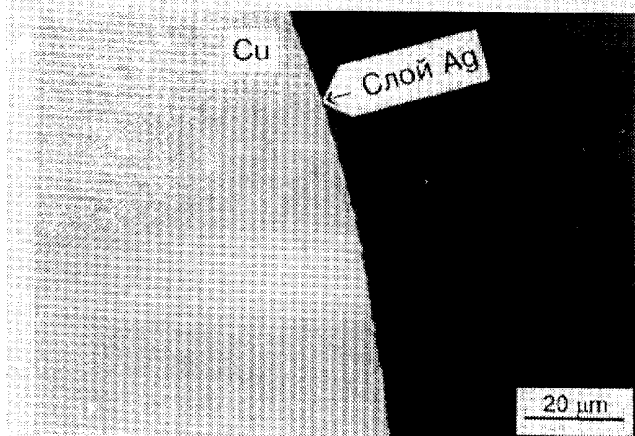


Рис. 3. Оптическая микрофотография поперечного сечения медной проволоки с нанесенным на нее слоем Ag толщиной 1 мкм

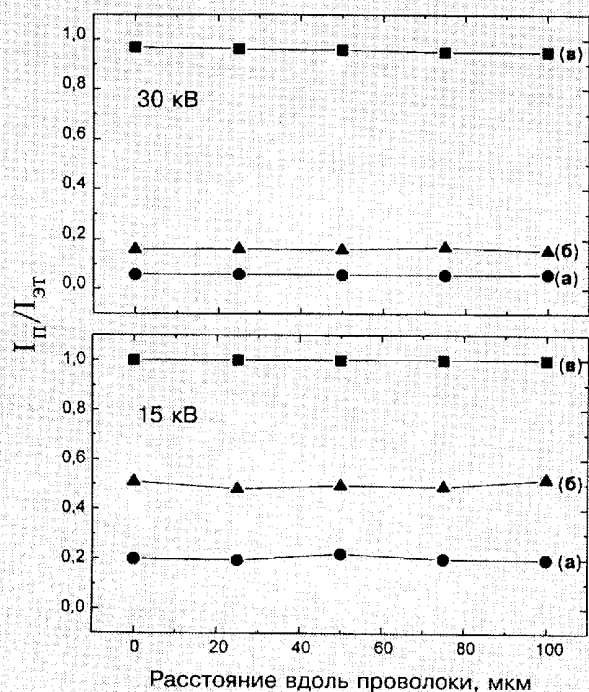


Рис. 4. Значения $I_p/I_{ст}$, измеренные на расстоянии 100 мкм вдоль медных проволок с разной толщиной Ag покрытия для двух значений ускоряющего напряжения 15 и 30 кВ

ким способом. Внешний вид покрытий (см. рис. 5) тоже свидетельствует об их равномерности и сплошности. С увеличением толщины покрытие все больше скрадывает дефекты на поверхности медной проволоки, оставшиеся после волочения.

Очень важным показателем является адгезия покрытий. Одним из наиболее жестких тестов на адгезию служит навивка проволоки с покрытием на стержень, диаметр которого равен диаметру самой проволоки. Результаты такого теста (рис. 6) для Cu проволоки с Ag покрытием толщиной 1 мкм (та же проволока, что и на рис. 3, рис. 4, в и рис. 5, в) показывают, что покрытие деформируется вместе с проволокой, не отслаиваясь и не разрываясь.

3. Выводы и заключение

Создан аппарат для промышленного нанесения покрытий на проволоку в режиме продолжительной работы. Аппарат позволяет наносить покрытия на обычную проволоку в состоянии после поставки. Продемонстрирована возможность нанесения покрытий, обладающих высокой однородностью и хорошей адгезией. Проволока с покрытием Ag широко применяется в промышленности. При нанесении покрытий гальваническим способом колебания толщины намного выше, чем в нашем случае. Это означает, что для того, чтобы гарантированно получить гальваническим способом покрытие не тоньше некоторого минимально допустимого значения, надо нанести на проволоку намного больше материала, чем при магнетронном напылении покрытия.

На следующем этапе развития необходимо разработать технологию нанесения ферромагнитных, многослойных, а также неметаллических покрытий на проволоку. Аппарат позволяет наносить на проволоку покрытия из оксидов и нитридов, используя соответствующие рабочие газы и металлические катоды. Для многих применений очень важно иметь металлическую проволоку с изолирующим покрытием, работающим при высоких температурах. Проволоки с нанесенным на них изолирующим покрытием широко используются, однако в настоящее время их максимальная рабочая температура определяется термостойкостью полимерной изоляции. При переходе к проволокам с изоляцией, например, из оксида алюминия, максимальная рабочая температура будет определяться уже материалом самой проволоки, а не изоляции. Это позволит повысить рабочую температуру целого ряда машин и резко снизить их массу и размеры.

Другим возможным направлением развития служит переход к непрерывному нанесению покрытий. В этом случае проволока должна поступать в аппарат для нанесения покрытий не с катушек, а непосредственно с волочильного агрегата. Наиболее сложной проблемой, которую нужно решить для реализации непрерывного нанесения покрытий, является ввод проволоки из воздуха в вакуум и последующий вывод проволоки с покрытием обратно на воздух.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.Ju. Sharoval, O.E. Balvinskii, I.V. Malikov, A.A. Chumakov, and L.A. Niselson, Appl. Surf. Sci. 1990. 45. P. 257.
2. C.I. Chang and R.V. Yook, J. Vac. Sci. Technol. 1991. A 9. P. 559.
3. D.F. Dawson-Eli, D. Plantz, D. Stone, and J.E. Nordman, J. Vac. Sci. Technol. 1991. A 9. P. 2442.
4. N. Maréchal, E. Quesnel, and Y. Pauleau, J. Vac. Sci. Technol. 1994. A 12. P. 707.
5. А.М. Доролнов // ЖТФ. 48. 1978. С. 1858.
6. Н.Ф. Вершинин, А.М. Доролнов, А.Н. Кузнецов и др. Установка "Плазменный котел" для нанесения износостойких покрытий на детали машин и инструментов // Совещание по вопросу координации науч.-иссл. работ в области нанесения износостойких покрытий на детали машин с использованием ионно-плазменной технологии. М.: ИМАШ АН СССР, 1985. С. 25.
7. R.F. Bunshan, Handbook of deposition technologies for films and coatings. Park Ridge (NJ): Neues Publications, 1995.
8. J. Cook, D.S. Rickerby, P. Warrington. Европатент EP 0455408A1. 1991.
9. B.C. Bell and D.A. Glocker // J. Vac. Sci. Technol. 1992. A 10. P. 1442.
10. L. Siegfert, A. Mucha, N.F. Vershinin, S.N. Povarov, O.A. Ananjev. Патент ФРГ DE 4333825C1. 1993.
11. С. Дж. Б. Рид. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979.
12. G.F. Bastin, H.J.M. Heijligers. A systematic database of thin film measurements by EPMA. In: Microbeam Analysis, New Orleans: MAS, 1994. P. 43.

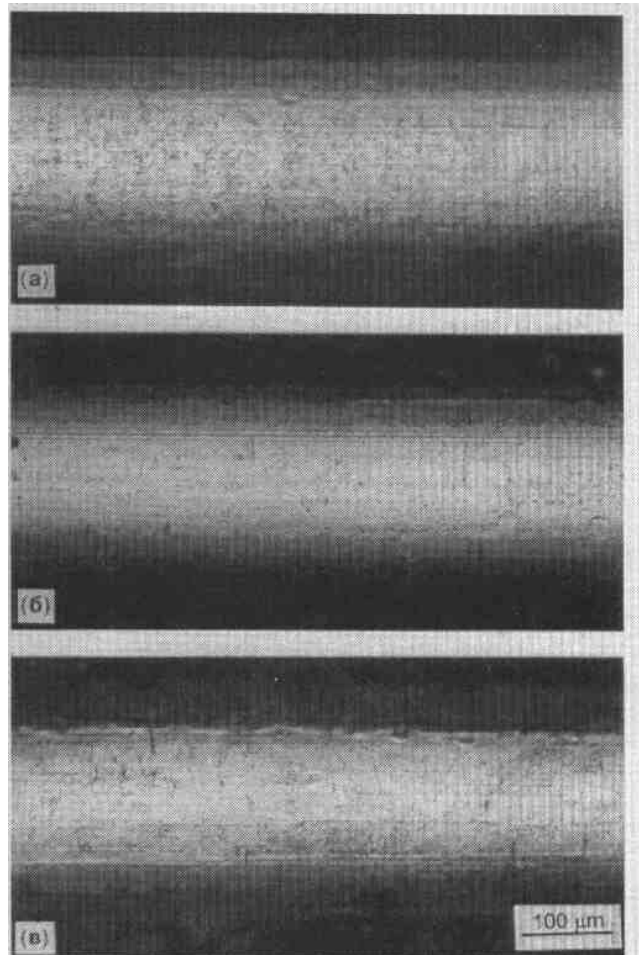


Рис. 5. Оптические микрофотографии боковой поверхности Cu проволок с Ag покрытием разной толщины. [Обозначения (а), (б) и (с) соответствуют данным рис. 4]

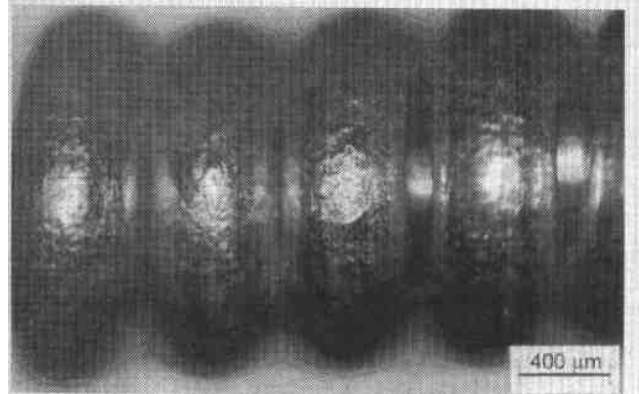


Рис. 6. Результаты теста на адгезию для Cu проволоки с Ag покрытием толщиной 1 мкм (та же проволока, что и на рис. 3, 4, в и 5, в). Проволока с покрытием навита на стержень, диаметр которого равен диаметру самой проволоки

MST Materials Sciences Transactions ВВЕДЕНИЕ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Издается с февраля 1997 г.

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ ЖУРНАЛА — ИЗДАТЕЛЬСТВО "МАШИНОСТРОЕНИЕ"

2'1997

Редакционная коллегия:

Главный редактор
академик РАН Ю.А. ОСИПЬЯН
Заместители главного редактора:
проф. д-р техн. наук О.В. АБРАМОВ,
проф. д-р техн. наук С.Б. МАСЛЕНКОВ

Члены редакционной коллегии:

Россия:

Бакеев Н.Ф., Братухин А.Г.,
Гощицкий В.Н., Громов В.В.,
Дембовский С.А., Елютин А.В.,
Зубов В.П., Классен Н.В.,
Ковалевский М.А., Костиков В.И.,
Микитаев А.К., Мильвидский М.Г.,
Пименов А.Ф., Платэ Н.А.,
Понятовский Е.Г., Смирнов Б.И.,
Солинов В.Ф., Страумал Б.Б.,
Томилин И.А., Третьяков Ю.Д.,
Швиндлерман Л.С., Шоршоров М.Х.

Зарубежные страны:

Немошкаленко В.В. (Украина)
Роман О.В. (Белоруссия)
Таран Ю.Н. (Украина)
Трефилов В.И. (Украина)
Falster R. (Италия)
Gottstein G. (Германия)
Gust W. (Германия)
Roy R. (США)
Royburd A. (США)

Редакция:

Главный редактор литературы
по технологии машиностроения
и материаловедению Лебедева Н.А.
Редакторы: Баранова А.И.,
Журавлева Г.Д., Сидорова Г.Н.

Адрес редакции:

107076, Стромьинский пер., 4.
Телефон редакции (095) 268-3612
Факс (095) 269-4897

Физические основы материаловедения

Третьяков Ю.Д. Роль самоорганизации при конструировании материалов в открытых неравновесных системах 2

Методы анализа и испытаний материалов

Абрамов О.В., Градов О.М. Возможности эффективного повышения информативности акустических методов в системах неразрушающего контроля 10

Структура и свойства материалов

Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. Фазовые равновесия в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 18
Попов А.И. Материалы для электрофотографических носителей информации 27

Инновационные технологии получения и обработки материалов

Баикин И.О., Понятовский Е.Г. Водородное пластифицирование в сплавах титана 35
Страумал Б.Б., Вершинин Н.Ф., Густ В. Нанесение покрытий на проволоку с помощью магнетронного распыления 42
Классен Н.В., Махотин С.И., Осипьян Ю.А. Применение пластической деформации в производстве твердотельных оптических элементов 47
Братухин А.Г., Масленков С.Б., Логунов А.В. Физико-химические основы технологии жидкофазного спекания гранул 53

Книжное обозрение и текущие события в жизни материаловедческого сообщества

Институт физики твердого тела. Международная конференция по деформации в твердом жидком состоянии сплавов и композитов 57

НОМЕРЕ

© Издательство "Машиностроение",
"Материаловедение". 1997

БИБЛИОТЕКА