

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ КАТОДНЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

А.И. Беликов, С. Ван, Н.А. Хлобыстин, А.И. Илларионов

АННОТАЦИЯ

В работе представлены методика, экспериментальная техника и результаты исследования газовой выделенности распыляемых мишеней, изготовленных методом холодного прессования из порошка дисульфида молибдена. Изучена динамика газовой выделенности из мишеней в процессе их обезгаживания при длительном нахождении в вакууме.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ, МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ, КАТОДНАЯ МИШЕНЬ, ДИСУЛЬФИД МОЛИБДЕНА

gas emission investigation of the molybdenum disulfide cathode targets for magnetron sputtering processes

A.I. Belikov, X. Wang, N.A. Khlobystin, A.I. Illarionov

ABSTRACT

The work presents the methodology, experimental technique and results of the study of gas emission of sputtered targets prepared by cold pressing from molybdenum disulfide powders. The dynamics of gas emission from the targets during their gas emission under prolonged stay in vacuum was investigated.

KEYWORDS

GAS EMISSION, MAGNETRON SPUTTERING, CATHODE TARGET, MOLYBDENUM DISULFIDE

ВВЕДЕНИЕ

Дисульфид молибдена (MoS_2) обладает термической и химической стабильностью, высокими трибологическими характеристиками и полупроводниковыми свойствами. Перспективным является применение тонких плёнок MoS_2 в качестве твердосмазочных покрытий, особенно в условиях вакуума и инертных газовых сред, когда сохраняются высокие функциональные характеристики при температурах до $600\text{--}700^\circ\text{C}$ и в условиях радиоактивного излучения [1]. Плёнки MoS_2 , полученные путём ионного распыления катодных мишеней, значительно снижают коэффициент трения и интенсивность изнашивания поверхностей деталей в условиях сухого трения. Совокупность таких особенностей покрытий MoS_2 обуславливает эффективность их использования в качестве твердосмазочных плёнок в узлах прецизионного и вакуумного оборудования, космической техники, энергомашиностроения для снижения трения и изнашивания деталей, функционирующих в экстремальных условиях эксплуатации. Метод магнетронного распыления, основанный на бомбардировке ионами инертного газа мишени, обеспечивает наиболее высокое качество и характеристики покрытий, широко распространён для формирования тонких плёнок MoS_2 .

При изготовлении распыляемых мишеней используется холодное прессование порошка MoS_2 и в составе прессованных мишеней неизбежно остаются сорбированные газы и примеси из состава атмосферы, которые являются основными источниками загрязнений и окисления осаждаемых плёнок. Таким образом, прессованные распыляемые мишени MoS_2 с низким содержанием газовых включений являются важным фактором получения высококачественных твердосмазочных MoS_2 -покрытий. Для оптимизации технологии изготовления и подготовки высококачественных распыляемых мишеней MoS_2 необходимо оценить влияние особенностей прессования на их сорбционную емкость, разработать методы её снижения, изучить динамику газовой выделенности из мишеней в процессе обезгаживания в вакууме, выработать подходы к снижению газовой выделенности из мишеней.

С этой целью в рамках данной работы холодным прессованием порошков MoS_2 были изготовлены распыляемые мишени, подготовлен вакуумный экспериментальный стенд и отработана методика количественной оценки газовой выделенности из мишеней, проведены исследования потока газовой выделенности из мишеней.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Распыляемые мишени, используемые в работе, были подготовлены холодным прессованием порошков MoS_2 в соответствии с методом и режимами прессования, которые были описаны ранее, в работе [2]. Для одной мишени использовался необработанный исходный порошок, для второй мишени порошок предварительно просушивался перед прессованием. Особенности и характеристики изготовленных мишеней приведены в таблице 1. Внешний вид экземпляра готовой мишени представлен на рисунке 1а.

Таблица 1. Характеристики мишеней.

Образцы	Диаметр, мм	Толщина, мм	Плотность, г/см^3	Пористость	Температура сушки порошка, °С	Длительность сушки, час.
Мишень №1	78,7	4,88	4,21	12,2%	без сушки порошка	
Мишень №2	78,8	4,9	4,19	12,8%	130	2

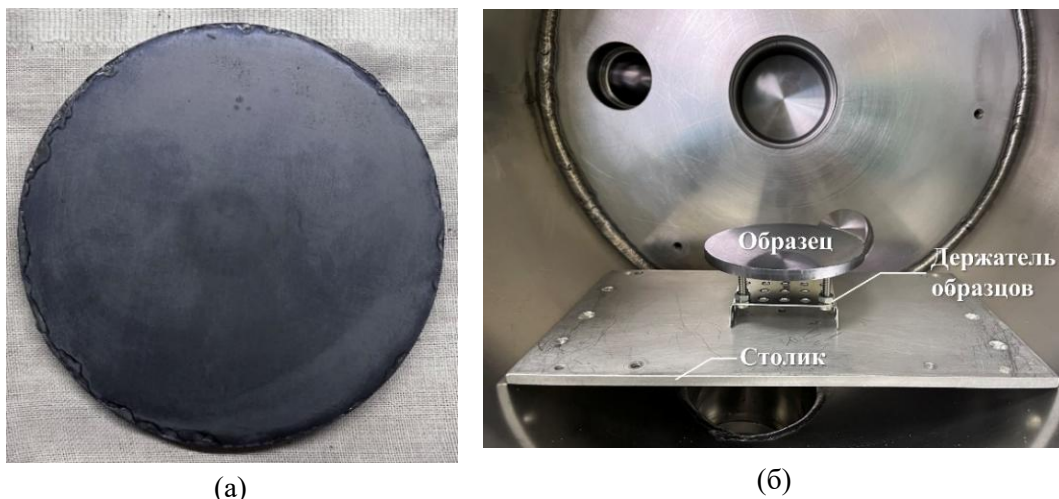


Рис. 1. Внешний вид прессованной мишени (а) и ее расположение в вакуумной камере (б)

Для измерения газовыделения мишеней был использован экспериментальный стенд (рис.2). Стенд включает в себя вакуумную камеру *CV1*, откачка которой обеспечивается спиральным форвакуумным насосом *NI1* – (УТФ550-4F16А, ULVAC) и высоковакуумным турбомолекулярным насосом *NR1* – ТМН (ВГТН-050, ВЦМО). Напуск атмосферы осуществляется с помощью клапана *VF1*. Угловой клапан с ручным приводом *VP1* используется для отсечения откачной системы от камеры. Измерение давления осуществляется широкодиапазонным вакуумметром *PA1* – (WRG – S 14.5 – 36V 2W с контроллером ADC Controller enhanced MKII, Edwards).

При проведении экспериментов, мишени размещались в вакуумной камере на специальном трехточечном держателе образцов, который был установлен на базовую пластину-основание (рис.1б). Держатель с тремя точками опоры малой площади, обеспечивал максимальную открытость всех поверхностей мишени.

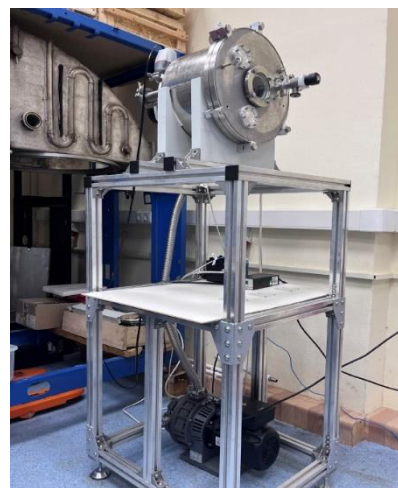
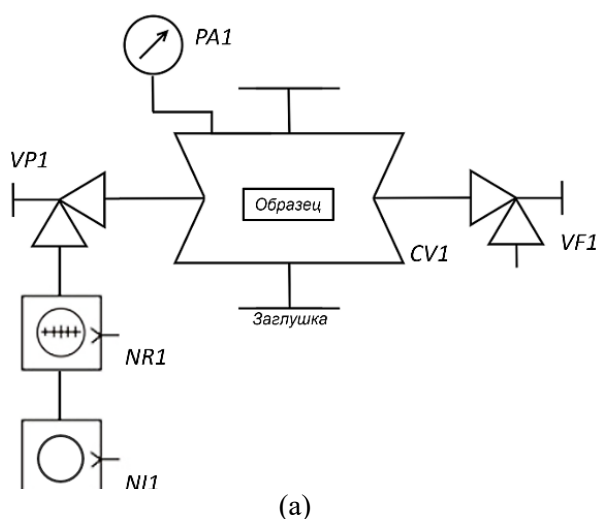


Рис. 2. Вакуумная принципиальная схема (а) и внешний вид (б) стенда для измерения газовыделения распыляемых мишеней

В процессе подготовки к проведению экспериментов по исследованию газовыделения мишеней и для повышения качества и обеспечения повторяемости

регламента измерений, были проведены: 1) комплексная вакуумная гигиена в помещении и на стенде; 2) нормирование времени работы операторов по загрузке и выгрузке мишеней из камеры; 3) стабилизация суммарного потока газовой выделенной и натекающей внутри камеры без объекта измерения.

Вакуумная гигиена камеры осуществлялась путём комплексной очистки внутренних поверхностей вакуумной камеры, оснастки, вакуумных соединений и уплотнений. На заключительном этапе внутренние стенки и компоненты камеры очищались с использованием изопропилового спирта, в соответствии с ТУ 2631-064-44493179-01. Очистку проводили в латексных перчатках класса 100, для связывания молекул воды и очистки от оставшихся загрязнений, протирали безворсовой гигроскопичной тканью.

Для обеспечения воспроизводимости условий экспериментов проводились пуско-наладочные испытания, в ходе которых измерялось давление в вакуумной камере, температура и влажность в помещении. Эти параметры регистрировались поверенным термогигрометром, действия по разгерметизации камеры на атмосферу проводились при сходных значениях температуры и влажности в помещении.

Измерение потока газовой выделенной мишени осуществляли методом постоянного объёма. Основными преимуществами метода постоянного объёма являются простая конструкция оборудования, низкие затраты на создание и простое обслуживание системы [3]. В соответствии с методом, поток газовой выделенной мишени в вакуумной камере при отсутствии откачки пропорционально увеличению давления и определяется, как:

$$Q = \frac{V \Delta P}{\Delta t} - Q_0$$

где: $\Delta P/\Delta t$ – скорость изменения давления в вакуумной камере; V – объём вакуумной камеры; Q_0 – суммарное газовой выделенной и натекающей в вакуумной камере без мишени.

Для определения Q_0 вакуумная камера откачивалась до предельного остаточного давления и с помощью вакуумметра PAI измерялось давление P_1^0 . Затем перекрывался угловой клапан VPI для отсечения камеры от вакуумной системы, по истечении времени Δt снимались показания давления P_2^0 . Поток в объём камеры рассчитывался по формуле:

$$Q_0 = \frac{V(P_2^0 - P_1^0)}{\Delta t}$$

Таким же образом, после размещения мишени в вакуумной камере, проводилось определение суммарного потока с учетом газовой выделенной из мишени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием подготовленного оборудования было исследовано влияние времени выдержки без нагрева в вакууме, на поток газовой выделенной распыляемой мишени MoS_2 . Мишень находилась в камере стенда в условиях вакуума на протяжении нескольких дней. Поток газовой выделенной определялся на протяжении 30-минутных циклов измерения путем ежеминутного считывания показаний датчика давления, когда камера была отсечена от системы откачки. Графики расчетных значений потока газовой выделенной из мишеней №1 и №2 с 10-й по 30-ю минуту цикла измерения приведены на рис.3. Номера графиков определяют порядковый номер измерения. Распределение участков измерения

на протяжении всего периода исследований для соответствующих мишеней приведены на графиках рис.4а и рис.4б, перед каждым измерением камера откачивалась до предельного остаточного давления. На рис.3а также приведены результаты измерения газовых потоков в камере без мишени, для этого были проведены три независимых теста с разгерметизацией и последующей откачкой камеры до предельного остаточного давления.

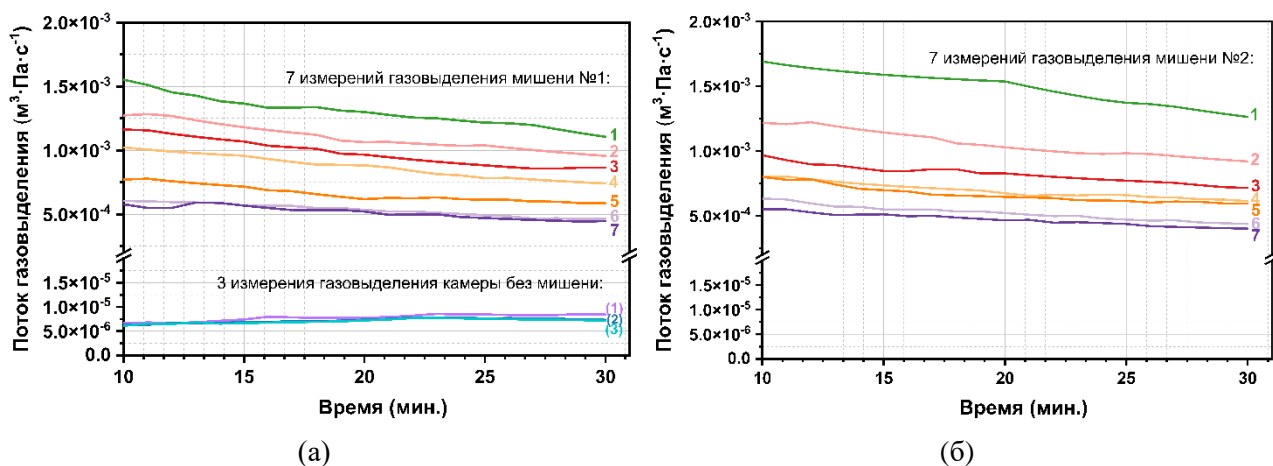


Рис. 3. Поток газовой выделения из внутренней поверхности вакуумной камеры и двух мишеней MoS_2 в течение 30 минут (номера к графикам (от 1 до 7) указывают на порядковый номер проведенного теста и порядок выполнения тестов от начального этапа к последующим)

Результаты измерений показали, что газовые потоки в вакуумной камере после нескольких циклов откачки-напуска стабилизировались и составляли значения от $7,1 \times 10^{-6}$ до $8,4 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$. Поток газовой выделения мишеней на 2 порядка превышает газовые потоки в камере.

На рисунках 4а и 4б приведены графики изменения давления в камере с мишенью на протяжении всего времени измерений. Камера откачивалась от атмосферного давления до предельного остаточного давления, затем последовательно проводилось несколько измерений, далее мишень оставалась в камере на длительный срок, после чего повторяли циклы измерений. На протяжении длительного времени исследования поток газовой выделения мишени демонстрирует тенденцию к постепенному снижению с течением времени, и для мишени №1 уменьшается с $1,1 \times 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$ в начале, до $4,5 \times 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$ в конце эксперимента. Для мишени №2 наблюдается аналогичная тенденция: $1,2 \times 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$ в начале и $4,0 \times 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$ в конце. Таким образом, за, примерно, пять суток выдержки в вакууме поток газовой выделения снижается в 2,5-3 раза. Результаты также показывают, что предварительная сушка порошка перед прессованием не оказывает существенного влияния на поток газовой выделения из мишени.

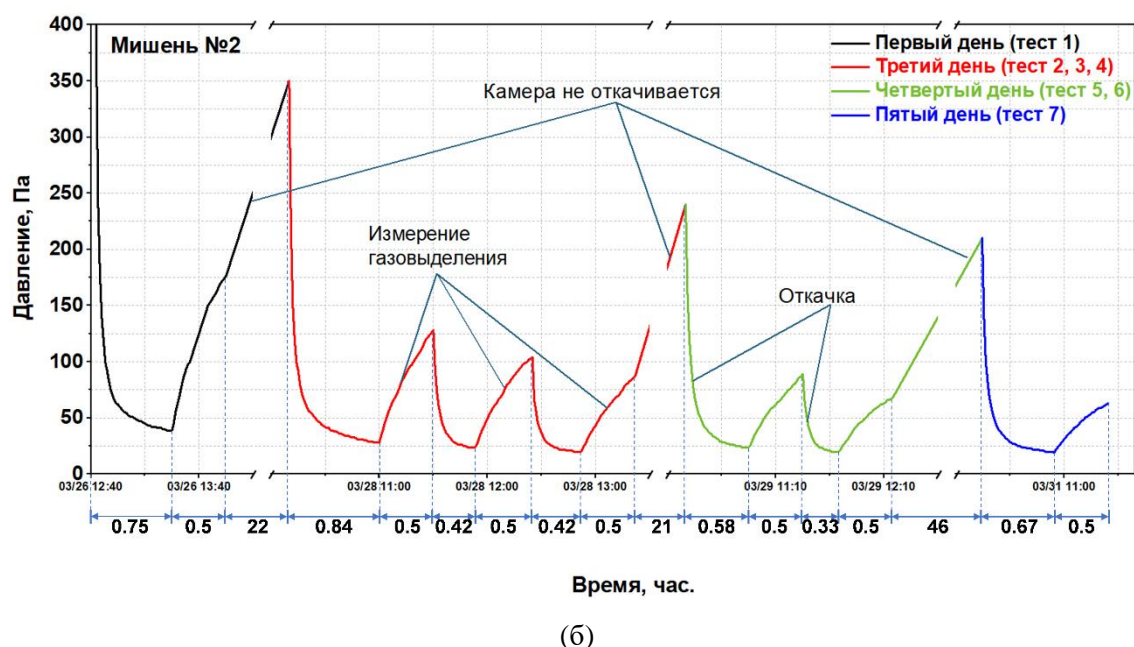
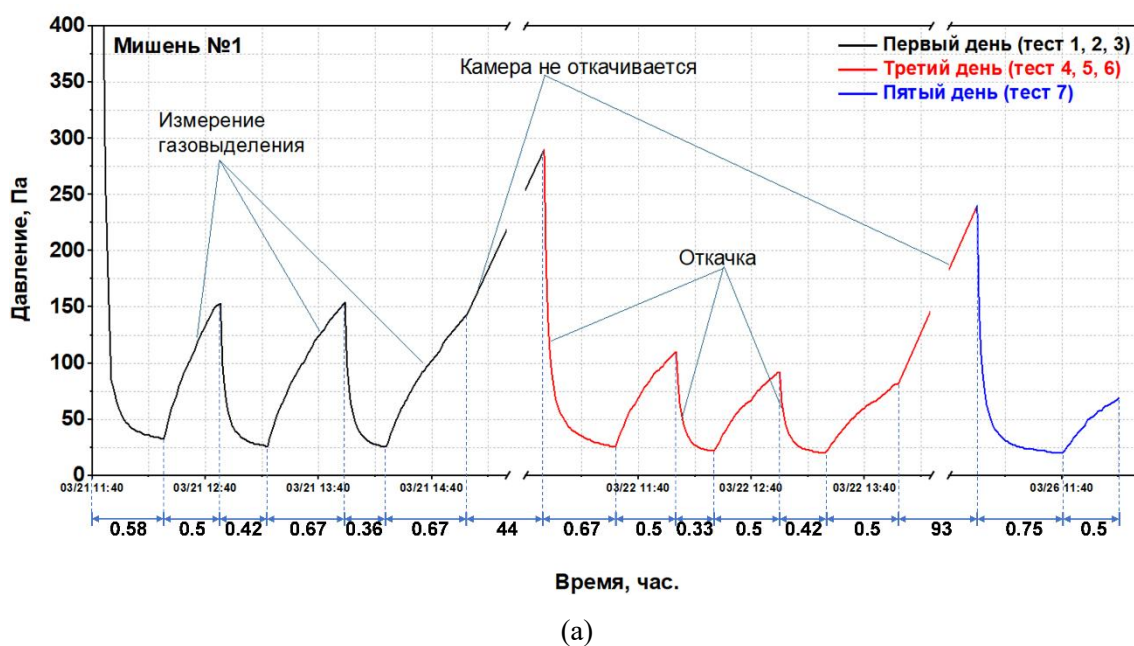


Рис. 4. Изменение давления в камере с течением времени выдержки мишеней №1 (а) и №2 (б) на протяжении 5 дней

На следующем этапе работы проводилось исследование влияния на поток газовыделения мишеней условий их хранения: выдержка в атмосферных условиях и в герметичной вакуумной упаковке (использовался бытовой вакуумматор с герметизацией в пластиковый пакет). В каждом из вариантов хранения каждая мишень находилась на протяжении 5 дней. Затем проводились измерения потока газовыделения на протяжении 4-х циклов измерения, результаты для мишеней №1 и №2, после разных вариантов хранения представлены на рис.5 и рис.6, соответственно.

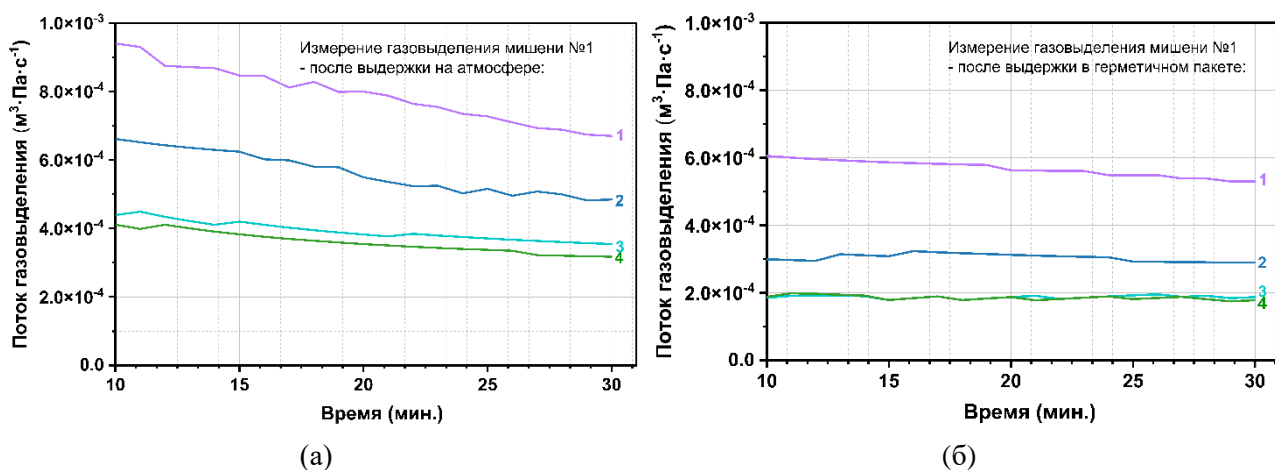


Рис. 5. Потоки газовой выделенности из мишени №1: после выдержки на атмосфере (а) и в герметичном вакуумном пакете (б). Номера к графикам (от 1 до 4) указывают на количество проведенных тестов и порядок выполнения тестов от начального этапа к последующим.

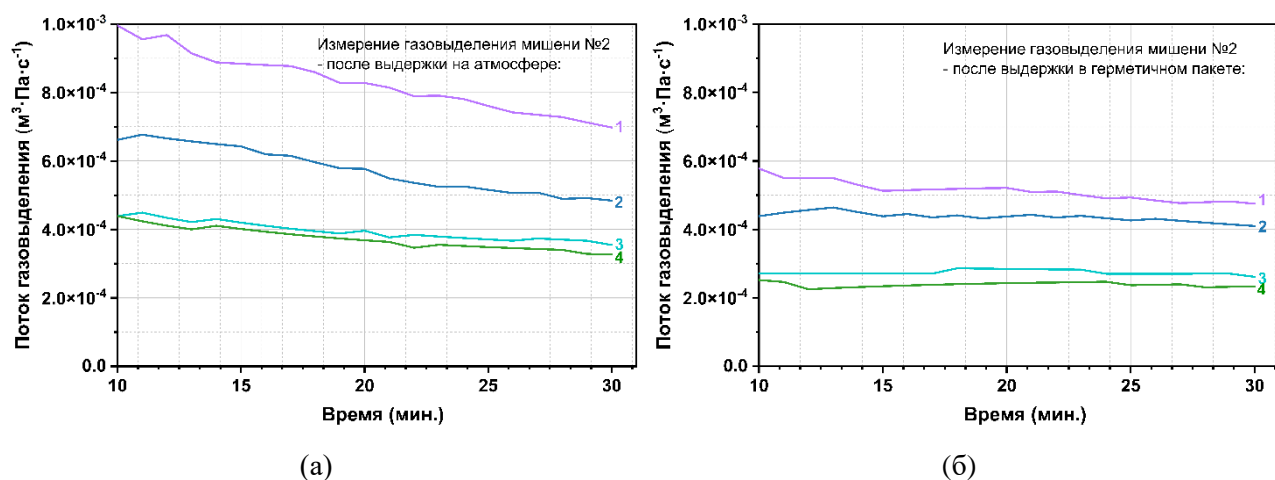


Рис. 6. Потоки газовой выделенности из мишени №2: после выдержки на атмосфере (а) и в герметичном вакуумном пакете (б). Номера к графикам (от 1 до 4) указывают на количество проведенных тестов и порядок выполнения тестов от начального этапа к последующим.

Как свидетельствуют результаты, для каждой из мишеней, вариант хранения в герметичной вакуумной упаковке, существенно снижает величину потока газовой выделенности, примерно на 50% для мишени №1 и на 70% для мишени №2. Кроме того, длительная выдержка мишеней в разреженной среде обеспечивает более быструю стабилизацию потока газовой выделенности мишени в условиях вакуума.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о значительном потоке газовой выделенности из прессованных мишеней MoS_2 , начальное значение которого составляет $7-8 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$. Длительное нахождение в условиях вакуума обеспечивает кратное снижение и стабилизацию потока газовой выделенности из мишеней. Сушка исходного порошка перед прессованием не оказывает существенного влияния на поток газовой выделенности из мишени. Хранение мишеней в условиях разреженной среды существенно снижает поток газовой выделенности.

Полученные закономерности необходимо учитывать при организации процессов нанесения покрытий. Длительное хранение мишеней вне вакуумной среды оборудования следует проводить в герметичной вакуумной упаковке. Наличие больших потоков газовой выделенности из распыляемых мишеней MoS₂ может негативно сказаться на технологических процессах и приводить к ухудшению качества покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vazirisereshk M. R., Martini, A., Strubbe, D. A., & Baykara, M. Z. Solid lubrication with MoS₂: a review //Lubricants. – 2019. – Т. 7. – №. 7. – С. 57.
2. Беликов А.И., Коробова Н.В., Никонов И.И., Берстнев М.В. Формирование комбинированных упрочняющих покрытий вакуумными ионными методами // Материалы 8-й Международной конференции «Пленки и покрытия – 2007». – С-Петербург, 2007. – С. 81-87.
3. Li W. et al. Outgassing analysis of testing products in ultra-high vacuum //Spacecraft Environment Engineering. – 2010. – Т. 27. – №. 6. – С. 735-738.
4. Пипко А.И., Плисковский В.Я., Пенчко Е.А. Конструирование и расчет вакуумных систем – 3-е издание перераб. и доп. – М.: Энергия, 1979. – 504 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Беликов Андрей Иванович – кандидат технических наук, доцент (ORCID: 0000-0003-1036-9058). МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва. e-mail: belikov@bmstu.ru

Ван Синьсинь – аспирант 1 года обучения, (ORCID: 0009-0003-2884-6403). МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва. e-mail: vans7@student.bmstu.ru

Хлобыстин Никита Андреевич – студент 4 курса (ORCID: 0009-0006-5547-423X). МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва. e-mail: khna20t346@student.bmstu.ru

Илларионов Алексей Иванович – студент 4 курса (ORCID: 0009-0006-7248-259X). МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва. e-mail: iai20t159@student.bmstu.ru