

NANAŠANJE TRDIH ZAŠČITNIH PREVLEK S KATODNIM LOKOM

Peter Panjan, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

Cathodic arc plasma deposition of hard protective coatings

ABSTRACT

The cathodic arc evaporation process is based upon the vacuum arc, the physics of which is still under investigation. This method is using almost exclusively for the deposition of wear-resistant coatings onto cutting and forming tools. The method is fast, effective, and relatively cost efficient. This paper reviews the arc evaporation process.

POVZETEK

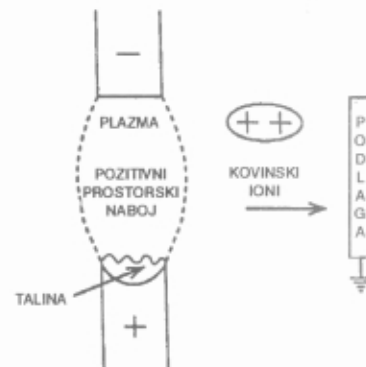
Naparevanje s katodnim lokom temelji na plazemskem loku, ki ga prižgemo v vakuumu. Postopek se uporablja skoraj izključno za pripravo trdih zaščitnih prevlek na rezalna orodja in orodja za preoblikovanje. Metoda je hitra, učinkovita in relativno poceni. V članku podajamo opis postopka naparevanja s katodnim lokom.

1 Uvod

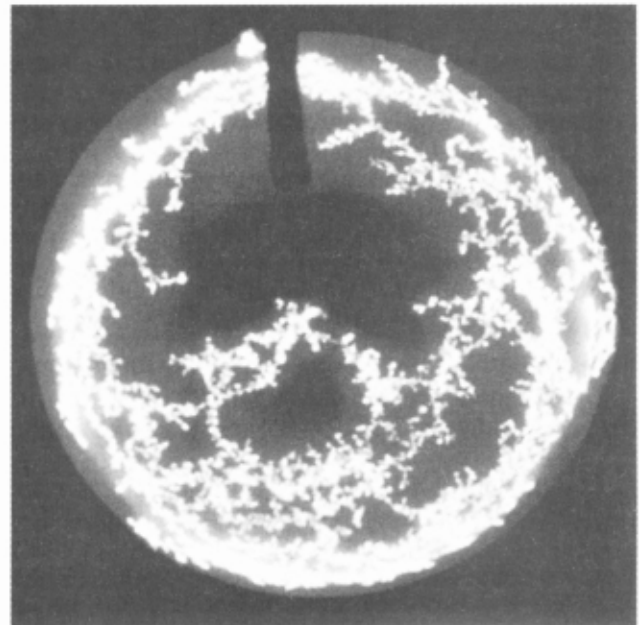
Pojav, da električni lok intezivno upari površino katode, je znan že več kot 150 let. O obločnem naparevanju tankih plasti je prvi poročal Američan Robert Hare že leta 1839. Fizikalno ozadje za nastanek takšnega plazemskega loka pa še danes ni popolnoma pojasnjeno. Prvi uporaben sistem za nanašanje trdih prevlek na osnovi TiN so razvili v bivši Sovjetski zvezi konec sedemdesetih let /1/. Čeprav se postopek odlikuje z veliko hitrostjo nanašanja (največjo med vsemi PVD-izvirji), z izjemno visoko stopnjo ionizacije izparjenih atomov in veliko energijo ionov, se v industrijski proizvodnji zaradi težav s kontrolo samega procesa in kapljičasto mikrostrukturo prevlek dolgo časa ni uveljavil. S številnimi izboljšavami je raziskovalcem uspelo odpraviti naštetje pomanjkljivosti naparevanja prevlek s katodnim lokom. Danes se ta postopek najpogosteje uporablja v komercialnih napravah priprave trdih zaščitnih prevlek, saj zagotavlja izjemno dobro adhezijo le-teh, veliko gostoto prevlek in veliko produktivnost. Še zlasti je postopek uporaben za pripravo dekorativnih trdih prevlek.

2 Fizikalne osnove postopka naparevanja s katodnim lokom /2-13/

Postopek naparevanja tankih plasti s katodnim lokom temelji na intezivnem segrevanju majhne površine tarče s plazemskim lokom, ki ga prižgemo med pomožno anodo in tarčo-katodo (slika 1). Plazemski lok pri atmosferskem tlaku med katodo in anodo (značilna napetost je 20 V, tok pa 100 A) je v splošnem dobro poznan pojav. Kadar pa prižgemo plazemski lok v vakuumu, le-ta ne pokrije celotne površine katode, ampak le zelo majhen del le-te (katodna pega). Zanimivo je, da se katodna pega, ki ima v premeru nekaj mikrometrov do največ desetinke milimetra, premika po njeni površini. V času 5 do 40 ns katodna pega izgine in se pojavi ena ali več novih v neposredni bližini (slika 2). Največja gostota električnega toka v takšni pegi je 10^9 W/cm². Nastanek katodnega loka pri razelektritvi v vakuumu še ni popolnoma pojasnjen. V diagramu, ki prikazuje odvisnost razelektritvenega toka od napetosti med elektrodama, je področje, kjer nas-

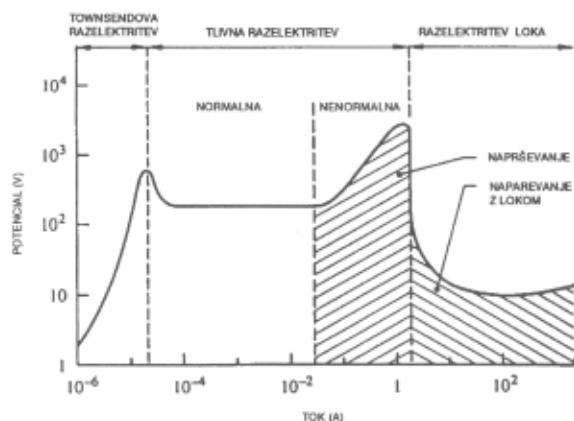


Slika 1: Nizkotlačni plazemski lok /5/



Slika 2: Sledi naključnega gibanja katodne pege /5/

tane lok, označeno šrafirano (slika 3). Če je tok manjši od 10^{-5} A, govorimo o t. i. **Townsendovi razelektritvi**, ki jo vzdržujemo npr. z zunanjim izvirom elektronov /2/. Ko je ta tok presežen oz. kadar je potencial med elektrodama dovolj velik, da pride do ionizacije plina, potem se razelektritev vzdržuje sama. O t. i. **normalni razelektritvi** govorimo, če je tok razelektritve približno 0,1 A. Pri višjih tokovih, ko se katoda intezivno razpršuje zaradi obstreljevanja z ioni plina, nastopi t. i. **abnormalna razelektritev**. Ko tok preseže vrednost približno 1 A, nastane razelektritveni lok, ki ga vzdržujejo sekundarni elektroni iz tarče. Sekundarni elektroni nastanejo med obstreljevanjem katode (tarče) z ioni. Zaradi velike gostote toka se material katode lokalno zelo segreje in dobesedno izbruhne. Med izparjenimi delci so elektroni, ioni, nevtralni atomi in mikrokapljice (slika 4). Izparjeni material se ionizira pri trkih z elektroni. Katodni lok lahko vzdržujemo z materialom, ki izvira iz katode, zato v sistemu ne potrebujemo delovnega plina. Če se uparitev dogaja pretežno na površini katode, govorimo



Slika 3: Tokovno-napetostna karakteristika pri nizkotlačni razelektritvi [5]

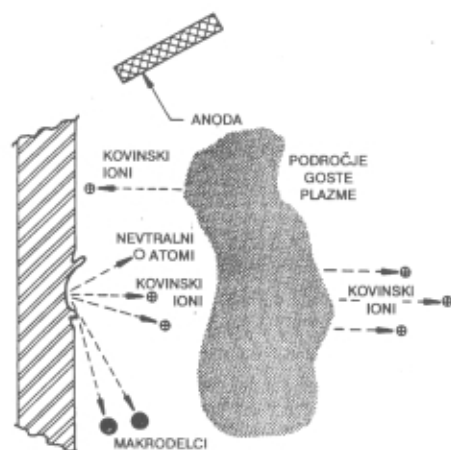
o nanašanju s katodnim lokom. Katoda je lahko staljena ali v obliki trdne snovi, če jo hladimo z vodo. Glavne značilnosti takšne razelektritve so [3-6]:

- razelektritvena napetost mora biti blizu ionizacijskega potenciala za material katode ali delovnega plina
- zelo velika gostota toka na površino tarče, kamor prispe plazemski lok (do 10^8 - 10^{11} A/m²)
- velika gostota delcev pred katodo (gostota elektronov do 10^{20} /m³).

Razelektritev s katodnim lokom lahko nastane v zelo širokem področju tlakov, od grobega vakuuma do nekaj barov. Površina katode, kjer se prižge lok, zasveti. Velikost svetleče pege na katodi je relativno majhno (premer je 10^{-8} - 10^{-4} m), vendar je zelo močan izvir plazme z gostoto toka 10^6 - 10^{12} A/m².

Meritve so pokazale naslednje značilnosti [3]:

- v plazmi je majhno število nevtrálnih delcev
- velik odstotek (30-100 %) materiala, ki izpari iz katode, je ioniziran
- v plazmi poleg ionov z osnovnim nabojem tudi veliko ionov z večkratnim nabojem (npr. Ti^{2+} , Ti^{3+})
- kinetična energija ionov je relativno velika (50-150 eV) in veliko večja od termične energije, pa tudi od energije eU_0 , kjer je U_0 napetost loka
- delež ionov v toku razelektritvenega loka je približno 8 %
- električno polje v plazmi je šibko



Slika 4: Področje katodne pege in emisija delcev tarče [7]

g) elektroni imajo termično energijo

Ker je gibljivost ionov manjša od gibljivosti elektronov, se v plazmi pred katodo oblikuje prostorski naboj. Pozitivni ioni se zato pospešijo proč od tarče do energije 50-150 eV, ki je veliko večja od termične. Velika energija teh ionov bistveno izboljša adhezijo tankih plasti. Dobro adhezijo prevlek lahko zato dosežemo tudi pri nizki temperaturi podlag (pod 200 °C), kar bistveno razširi spekter podlag, na katere lahko nanašamo kvalitetne tanke plasti.

Energija katodnega loka se porabi za naslednje procese: a) segrevanje tarče (34%), b) kinetično energijo ionov (23%), c) emisijo elektronov (21%), d) kinetično energijo elektronov (10%), e) ionizacijske procese (7%) in f) uparitev (atomov in makroskopskih delcev) (3%).

Elektronski tok z veliko gostoto toka na površini katode povzroči nastanek svetleče pege, ki se v splošnem premika po površini, dokler ne izgine. Tok elektronov v pegi je 30-300 A, njegova gostota pa večja od 10^4 A/cm². Če je gostota toka zelo velika, se lok razcepi na dva ali več manjših.

Lok se lahko po površini tarče premika naključno (slika 2) ali pa po določeni poti, ki jo oblikujemo z magnetnim poljem, vzporednim z ravnino tarče. Če pot loka nadzorujemo, nastane manj makroskopskih delcev kot v primeru naključnega gibanja. Gibanje loka po površini katode je odvisno od sestave in tlaka plina, materiala katode in nečistoč v njej ter od prisotnosti magnetnega polja.

Če magnetnega polja ni, lok potuje naključno, če pa je, se svetleča pega premika v nasprotni smeri sile $\mathbf{j} \times \mathbf{B}$. Plazma se iz svetleče pege seš smereh proti anodi in stenam vakuumske posode. Če ima katoda obliko diska, potem je lok, statistično gledano, večino časa v centru diska, kjer je tudi najmočnejša erozija. Ob prisotnosti šibkega magnetnega polja, ki je pravokotno na površino katode, potem potuje lok sicer naključno, vendar v obliki spirale. Če je magnetno polje močnejše, potem je gibanje loka določeno s kotom med magnetnim poljem in površino katode. Med naključnim gibanjem se lok na površini katode lahko »prilepi« na določena mesta (npr. oksidni vključki), vse dokler se to področje ne upari.

Oblak goste plazme (10^{17} - 10^{18} /m³), v kateri so elektroni, ioni, atomi in makrodelci v obliki kapljic (0,1-100 μm), se razširja proč od tarče. Sestava izparjenega materiala tarče je odvisna od različnih parametrov nanašanja (temperatura površine katode, tok plazemskega loka, sestava in tlak delovnega plina) ter od vrste materiala

Tabela 1: Značilni parametri razelektritve in plazme pri naparevanju s katodnim lokom [12]

Parametri razelektritve	
Značilni tok loka	30-300 A
Povprečni tok loka na izvir	30-300 A
Maksimalna hitrost nanašanja	20 μm/h
Parametri plazme	
Energija elektronov	1,5 eV
Stopnja ionizacije	95 %
Energija ionov	20 eV

Tabela 2: Primerjava PVD-postopkov nanašanja tankih plasti /8/

	Naparevanje z nizkonapetostnim elektronskim curkom	Magnetronsko naprševanje	Naparevanje s katodnim lokom
Stanje materiala v izviro	talina	trdna snov	trdna snov
Vrsta materiala v izviro	kovine	kovine, zlitine, izolatorji	kovine, zlitine, spojine
Smer nanašanja	navzgor	poljubna	poljubna
Tlak delovnega plina (mbar)	–	$7\text{-}50\cdot 10^{-3}$ (Ar)	–
Delni tlak reaktivnega plina (mbar)	$5\cdot 10^{-3}$ (N ₂)	$2\cdot 10\cdot 10^{-4}$ (N ₂)	$5\text{-}500\cdot 10^{-4}$ (N ₂)
Vrsta izparjenih delcev	atomi, ioni	atomi, ioni	ioni, atomi, gruče atomov (kapljice)
Napetost na izviro (V)	70-100	300-800	10-40
Tok na tarčo (A)	140	<10	40-400
Povprečna energija delcev (eV)	<50	10-40	50-150
Napetost na podlagah (V)	100	100-2000	50-1000
Gostota toka na podlage (mA/cm ²)	<5	2-6	<7,5
Ionizacija (%)	10-50	<20	č95

katode in njegove čistote. Koncentracija posameznih delcev, njihova prostorska porazdelitev in energija so različne. Meritve so pokazale, da makrodelci izhajajo v glavnem v smeri ravnine katode, ioni pa v glavnem pravokotno na površino tarče. Kotna porazdelitev delcev je zelo pomembna, saj določa stopnjo homogenosti prevleke na velikih podlagah.

Pri naparevanju s katodnim lokom izhajajo iz katodne pege makrodelci katodnega materiala, ki imajo značilen premer med 0,1 in 100 μm . Ti makrodelci so nezaželeni, ker bistveno povečajo hrapavost površine. V zadnjih letih je raziskovalcem z različnimi izboljšavami postopka uspelo bistveno zmanjšati njihovo gostoto. Makrodelci nastanejo z odnašanjem taline in trdnih delcev zaradi termičnih šokov in hidrodinamičnih efektov. Ne opazimo jih v primeru, ko sta anodni ali katodni površini staljeni. Njihova koncentracija in velikost sta odvisni od temperature tališča in parnega tlaka materiala katode ter od gibanja loka po površini katode. Veliki delci (s premerom več deset mikrometrov) nastanejo v primeru materialov z nizkim tališčem in ko se lok počasi premika, medtem ko je velikost delcev v primeru materialov z visokim tališčem precej manjša (mikrometer). Delež teh delcev v uparjenem materialu je nekaj odstotkov. Pri nanašanju plasti ZrN iz tarče Zr se približno 1 % cirkonija upari v obliki makrodelcev. Njihova porazdelitev ni izotropna. Kotna porazdelitev ima vrh pri kotu, ki je večji od 60° od normale na površino.

Makrodelci izhajajo iz tarče pod majhnim kotom glede na ravnino katode. Kotna porazdelitev ima vrh pri 20°. Porazdelitev kapljic po velikosti je eksponentno padajoča funkcija. Število kapljic narašča, če temperatura tališča materiala katode pada. V primeru refraktornih materialov je delež kapljic manj kot 1 % celotne emisije delcev. Emisijo makrodelcev iz katode lahko zmanjšamo z naslednjimi metodami:

- z nizko temperaturo katode, s čistoto materiala katode, ki naj bo brez plinov in s čim manjšim tokom loka
- s kontaminacijo površine katode z reakcijskimi produkti (npr. TiN pri naparevanju Ti)

- z večjo hitrostjo premikanja katodne pege (npr. z uporabo magnetnega polja v smeri, vzporedni s površino katode)

Makrodelcem se lahko v veliki meri izognemo, če gre do pare materiala tarče čez področje z veliko gostoto plazme, kjer makrodelci izparijo. Pojav je posledica rekombinacije ionov in elektronov na površini delcev, pri čemer nastane znatna količina toplote. Segrevanje z rekombinacijo je tudi mehanizem taljenja delcev pri pršilnem plazemskem postopku.

Koncentracija in velikost makrodelcev je večja pri materialih z nizko temperaturo tališča, če je tok na katodo velik in temperatura katode velika. Njihovo število lahko torej zmanjšamo, če zmanjšamo tok loka, če povečamo razdaljo med izviro in podlagami, če povečamo tlak delovnega plina in s koaksialnim magnetnim poljem, ki poveča gostoto plazme.

V nekaterih primerih uporabe tankih plasti je pojav makrodelcev celo zaželen. Tak primer je nanos zaščitnih in trdnih samomazivnih prevlek na rezalna orodja za obdelavo na suho. Na površino rezalnega orodja nanesemo s postopkom naparevanja s katodnim lokom najprej trdo keramično zaščitno prevleko (npr. TiAlN). Čez to prevleko, ki je relativno hrapava in ima veliko drobnih por, nanesemo z magnetronskim naprševanjem tanko prevleko na osnovi WC/C ali MoS₂, ki se rabi kot trdo mazivo. Ta vrhnja plast zapolni vse neravnine na površini orodja. Med obratovanjem se vrhnja plast trdega maziva delno odrgne, delno pa zapolni neravnine. Ko pride med nadaljnjim obratovanjem do obrabe zaščitne plasti na najbolj izpostavljenih mestih orodja, ostaja trdo mazivo v porah in ostalih neravninah na površini orodja. Tega efekta ne moremo doseči, če je površina trde prevleke gladka.

3 Prednosti postopka nanašanja vakuumskih tankih plasti s katodnim lokom

Zaradi opisanih posebnosti je proces nanašanja tankih plasti s katodnim lokom drugačen od drugih PVD-postopkov. Prednost nanašanja tankih plasti s katodnim

lokom je velika stopnja ionizacije izparjenih atomov in njihova velika energija (povprečna energija ionov je okrog 40 eV, kar je seveda veliko več kot pri konvencionalnem naprejanju (0,1 eV) ali pri naprešanju (5-10 eV)). Visoka stopnja ionizacije spodbudi reaktivnost kovinskih in plinskih delcev oz. nastajanje spojin, kot so nitridi, oksidi ali karbidi. Velika energija ionov izboljša adhezijo plasti na podlago, odstrani slabo vezane atome in molekule s površine rastoče plasti, zgosti plast in onemogoči rast stebričaste strukture.

Tanke plasti, ki jih pripravimo na tak način, so v splošnem kvalitetnejše od tistih, ki jih pripravimo z drugimi PVD-postopki. Odlikujejo se z:

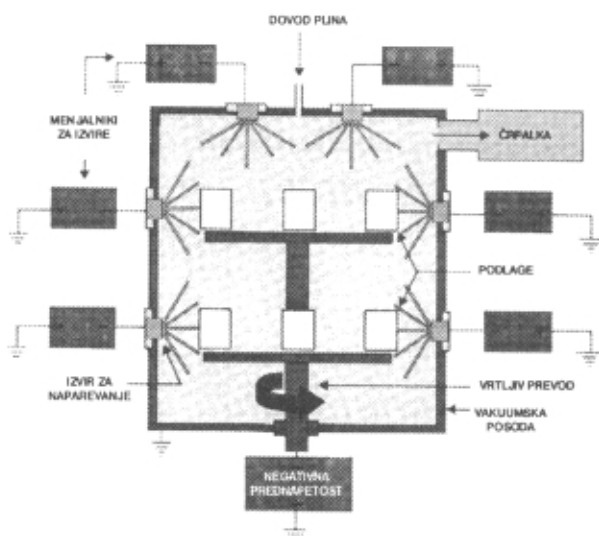
- dobro oprijemljivostjo (tudi pri nanašanju pri nizki temperaturi podlag)
- veliko gostoto
- veliko hitrostjo nanašanja kovin, zlitin in spojin
- odlično uniformnostjo v sestavi in debelini prevleke

Z vidika uporabe je pomembno tudi, da je sestava plasti enaka sestavi katode in je možen enostaven nanos spojinskih plasti.

Energijo ionov lahko povečamo z negativno napetostjo (bias) na podlagah, seveda če so le-te električno prevodne. Pri dovolj visoki negativni prednapetosti se lahko zgodi, da je hitrost razprševanja plasti enaka hitrosti nanašanja. Efekt ionskega obstreljevanja lahko uporabimo za čiščenje površine podlage pred nanašanjem plasti. Efekt negativne prednapetosti ionskega obstreljevanja lahko uporabimo tudi za segrevanje površine podlag.

4 Naprave za nanos PVD-prevlek s katodnim lokom

V napravah za nanašanje tankih plasti s katodnim lokom material uparimo z lokom, ki ga prižgemo v vakuumu. Bistveni sestavni deli naprave so: vakuumna posoda, katoda, močnostni napajalnik za razelektritveni lok, mehanizem za prižiganje loka, anoda in napajalnik za negativno prednapetost na podlagah (slika 5). Za nastanek loka je potrebna napetost 15-50 V, odvisno od materiala katode. Značilen tok loka je 30-400 A. Mini-



Slika 5: Shema naprave za naprejanje s katodnim lokom

malen tok je 10-50 A za kovine z nizkim tališčem (npr. baker) in 300-400 A za refraktorne kovine (npr. volfram). Razelektritveni lok nastane, ko na elektrodo, ki je nameščena v bližini katode, pripeljemo pulz visoke napetosti. Lok lahko prižgemo tudi tako, da elektrodo približamo katodi na dovolj kratko razdaljo, da pride do preboja. Izparevanje je posledica segrevanja površine z lokom, ki se naključno premika po površini katode z značilno hitrostjo 100 m/s. Gibanje loka po površini katode lahko kontroliramo z ustreznimi zaporami ali z magnetnim poljem. Plazemski lok se vzdržuje z materialom katode, ki je lahko kovina, polprevodnik ali izolator.

Z velikim številom manjših izvirov, ki jih postavimo na poljubno mesto na steni vakuumne posode, lahko pripravimo trde prevleke na velikih orodjih. V nemškem podjetju Metaplas ponujajo napravo za nanos trdih prevlek na orodja, ki imajo premer 1200 mm in višino 1200 mm. Naprava je opremljena s 24 krožnimi izviri. Tarče so lahko iz enega ali več različnih materialov. Če izvire z tarčami različnih materialov namestimo na nasprotni strani vakuumne posode, lahko nanašamo različne večplastne prevleke. Debelino posameznih plasti lahko nastavimo s hitrostjo vrtenja nosilca podlag.

5 Sklepi

Postopek nanašanja vakuumskih tankih plasti z naprejanjem s katodnim lokom je znan že več kot 150 let. Konec šestdesetih let so ga v bivši Sovjetski zvezi uspešno uporabili za nanos trdih zaščitnih prevlek TiN. Vendar se ta postopek v industrijski proizvodnji trdih zaščitnih prevlek dolgo časa ni uveljavil zaradi težav, ki so bile povezane s kapljicasto mikrostrukuro prevlek in zaradi nezadovoljive kontrole izvirov za naprejanje (hitrosti izparevanja, »zastupitve« tarče z reaktivnim plinom, stabilnostjo loka, temperature podlag). V zadnjih desetih letih pa so raziskovalci večino pomanjkljivosti odpravili, zato se danes ta postopek zaradi svoje enostavnosti in fleksibilnosti najpogosteje uporablja. Postopek nanašanja vakuumskih tankih plasti s katodnim lokom se odlikuje z veliko stopnjo ionizacije izparjenih atomov, z veliko energijo le-teh (dobra adhezija), veliko hitrostjo nanašanja in odlično uniformnostjo v sestavi in debelini plasti.

6 Literatura

- 1/ L. P. Sablev, P. N. Atamansky, V. N. Gorbunov, I. J. Dolotov, U. S. Patent N° 3.797.179, 1974
- 2/ Handbook of Thin Film Process Technology, ur. D. A. Glocker, S. I. Shah, Institute of Physics Publ. Bristol, 1995
- 3/ H. Randhawa, P. C. Johnson, Surf. Coat. Technol., 31 (1987), 303-318
- 4/ J. Musil, J. Vyskočil, S. Kadlec, Physics of Thin Films, Academic Press, Boston, 17 (1993), 80-139
- 5/ D. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1998, 378-397
- 6/ H. Curtins, Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995), 632-639
- 7/ P. C. Johnson, Physics of Thin Films, Academic Press, Boston, 15 (1991), 209-279
- 8/ Advanced Surface Engineering, ur. W. D. Sproul, K. O. Legg, Technomic Pub. Comp., Lancaster, 1995, 51-64
- 9/ B. Schutlich, P. Siemroth, H. J. Scheibe, Surf. Coat. Technol. 93 (1997), 64-68
- 10/ P. J. Martin, A. Bendavid, Thin Solid Films 394 (2001), 1-15
- 11/ J. Vetter, A. J. Perry, Surf. Coat. Technol. 61 (1993) 305-309
- 12/ T. Schuelke, T. Witke, H. J. Scheibe, P. Siemroth, B. Schultrich, O. Zimmer, J. Vetter, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999), 226-232
- 13/ J. Vetter, Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995), 719-724