

На правах рукописи
УДК 539.232; 621.521

РУСАНОВ АНТОН ВИКТОРОВИЧ

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ
СВЕРХВЫСОКОВАКУУМНОГО ОБОРУДОВАНИЯ С
АЛМАЗОПОДОБНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО
НАЗНАЧЕНИЯ

Специальность 05.27.06 - Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов
электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 2009

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана.

Научный руководитель: кандидат технических наук
Невшупа Роман Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Нестеров Сергей Борисович
кандидат технических наук
Пересадыко Андрей Григорьевич

Ведущая организация: ООО «МЭЛЗ-ЭВП»

Защита состоится “___” _____ 2009 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д.212.141.18 в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Телефон для справок: (499) 267-0963

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью, просим направить по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Автореферат разослан «___» октября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук,
профессор

Цветков Ю.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие электронной техники и нанотехнологии ставят более жесткие требования к технологическому оборудованию для производства изделий и материалов электронной техники. Современное сверхвысоковакуумное (СВВ) технологическое оборудование электронной техники должно обеспечивать более высокую точность, быть более надежным и, что особенно важно, иметь более низкий уровень загрязнения. Согласно международной карте полупроводников, требования по содержанию на поверхности различных загрязняющих элементов на операциях эпитаксиального роста покрытий и нанолитографии составляют: для кислорода $1,0 \times 10^{12}$ ат./см², для мобильных ионов $2,0 \times 10^{10}$ ат./см², углерода – $1,0 \times 10^{13}$ ат./см².

Увеличение сложности приборов электронной техники, сопровождающееся увеличением количества операций, осуществляемых внутри СВВ камеры, а также внедрение нанотехнологий, предполагающих применение принципиально новых нанолокальных методов, основанных на зондовых методах и фокусированных ионных пучках, приводят к увеличению насыщенности технологических систем различными механизмами, расположенными внутри вакуумированного объема и служащими для транспортирования, манипулирования, прецизионного позиционирования изделий, привода технологических устройств (заслонок, прессов, каруселей и т.п.). Одним из перспективных путей развития технологического оборудования производства изделий электронной техники является создание автоматизированных технологических комплексов производства электронной техники, в которых различные технологические процессы объединены в единую линию, построенную по магистрально-модульному принципу, т.е. имеющую единую вакуумную транспортную магистраль, к которой через шлюзы подсоединены технологические системы, контрольно-измерительные системы, камеры межоперационного хранения и шлюзо-загрузочные камеры. Однако, в настоящее время практическая реализация таких линий экономически необоснованна из-за пониженной надежности и значительной генерации загрязняющих газов парами трения механических элементов. Увеличение числа механических элементов СВВ систем приводит к возникновению противоречия между конструктивной необходимостью их использования и требованиями по чистоте среды и надежности, предъявляемыми к технологическому оборудованию производства современных приборов и материалов электронной техники. В основе этого противоречия лежит отставание развития технологического оборудования, в первую очередь узлов трения механических элементов этого оборудования, которое не претерпело значительных изменений с 70-х годов XX-го века, от эволюции выпускаемых этим оборудованием приборов электронной техники.

Исследования, проведенные в нашей стране научными школами академика Крагельского, академика Болдырева, профессора Деулина, а также

в США, Чехии, Испании, Германии, Японии и других странах показали, что при работе в вакууме материалы и покрытия, применяемые в узлах трения, выделяют химически активные газы (метан, моно- и диоксид углерода, углеводороды, сернистый ангидрид и др.) и мелкодисперсные частицы, являющиеся продуктами износа материалов и покрытий, причем потоки газовой выделения пропорциональны площади поверхности зоны контакта и зависят от удельной нагрузки и скорости скольжения. С целью уменьшения потоков газовой выделения из механизмов был разработан ряд устройств со сложными высшими кинематическими парами (планетарные и волновые зубчатые зацепления, несоосная винт-гайка и др. – научная школа проф. Е.А. Деулина), а также магнито- и электрореологические приводы (проф. В.П. Михайлов), устройства магнитной левитации, устройства с управляемой упругой деформацией (проф. А.Т. Александрова), в которых площадь поверхности зоны внешнего трения значительно уменьшена или вовсе отсутствует. Однако платой за это стало значительное усложнение конструкции, пониженная жесткость (устройства левитации и управляемой упругой деформации), присутствие сильных магнитных полей, которые не допустимы во многих технологических процессах (контрольно-измерительные операции с использованием электронных и ионных пучков, нанесение покрытий из плазмы или ионных пучков).

В настоящее время в мире наблюдается новая тенденция, характеризующаяся возвращением к простым конструкциям вакуумных механизмов и направляющих скольжения и качения, однако с использованием принципиально новых материалов, покрытий и методов обработки поверхности. В качестве трибологических покрытий для СВВ систем в настоящее время используются мягкие металлы, диалкогениды переходных металлов, в ряде случаев жидкие и консистентные смазки. Эти материалы имеют сравнительно высокий коэффициент трения и скорость износа, за исключением покрытий дисульфида молибдена, полученных ионноплазменным напылением, которые имеют коэффициент трения 0,002-0,005. Кроме того, при трении или обезгаживающем прогреве этих материалов выделяются химически активные газы, в том числе метан, сероводород, оксиды серы и другие газы, допустимые концентрации которых в технологических системах жестко лимитированы. На основе анализа требований были сформулированы обобщенные требования к покрытиям: коэффициент трения $\mu < 0,05$; коэффициент износа $k_w < 8 \times 10^{-7} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$; поток газовой выделения при работе покрытий $Q < 10^{-10} \text{ м}^3 \text{ Па с}^{-1}$.

Одними из новых покрытий, еще не использующихся на практике в СВВ, но продемонстрировавших весьма высокие трибологические характеристики в лабораторных условиях, являются покрытия аморфного алмазоподобного углерода (АПУ). Эти покрытия широко применяются как антиадгезионные, противоабразивные, антифрикционные, коррозионностойкие покрытия во многих устройствах в атмосферных условиях. Одна из

разновидностей этих покрытий, а именно покрытия с высоким (свыше 38 ат. %) содержанием водорода, имеют сверхнизкий коэффициент трения в вакууме (0,001 и ниже). Однако, до сих пор совершенно не изучены их трибодесорбционные свойства, что не позволяет оценить уровень генерации газов из этих покрытий, а также остается не решенной проблема нестабильности сверхнизкого трения. В работах Доннета, Эрдемира и др. показано, что нестабильность трения может быть связана с обеднением содержания водорода в покрытии в процессе трения вследствие процессов десорбции. Таким образом решение обоих этих вопросов связано с проблемой трибодесорбции. С другой стороны, содержание водорода в покрытиях, а также фазовый состав, контролирующей механические и трибологические характеристики покрытий, зависят от методов и режимов нанесения покрытий, а также использованных прекурсоров. Таким образом, для широкого внедрения углеродных покрытий в оборудование производства электронной техники актуальными задачами являются определение рациональных методов и режимов нанесения, определение масс-спектрометрического состава выделяющихся газов и кинетики газовой выделения, определение источников и движущих сил десорбции газов, определение взаимосвязи между процессами нанесения покрытий и характером трибодесорбции, создание практических методов расчета показателей трибодесорбции и рекомендаций по методам и режимам нанесения, а также эксплуатации полученных покрытий.

Целью работы является повышение качества технологической среды сверхвысоковакуумного оборудования производства материалов и изделий электронной техники при использовании покрытий аморфного алмазоподобного углерода в узлах трения внутрикамерных механических элементов данного оборудования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **следующие задачи**:

- 1) Теоретически исследовать источники и движущие силы трибодесорбционных явлений в покрытиях из АПУ.
- 2) Экспериментально исследовать состав продуктов трибодесорбции, кинетику и динамику процесса, их взаимосвязь с условиями трения и износа.
- 3) Выбрать методы и режимы нанесения покрытий, удовлетворяющие обобщенным требованиям по коэффициенту трения, скорости износа и удельному потоку газовой выделения.
- 4) Создать методику расчета характеристик трибодесорбции из пар трения действующего оборудования и выработать рекомендации по методам и режимам нанесения покрытий.

Методы исследований. Теоретические исследования основаны на теории трения, теории адсорбции Ленгмюра, теории теплопроводности твердых изотропных тел, теории машин и механизмов, теории вероятности

и математической статистики. Экспериментальные исследования проводились на сверхвысоковакуумном трибометре в Лаборатории трибологии и динамики систем (ЛТДС) Высшей центральной школы Лиона (ВЦШЛ, г. Лион, Франция). Образцы для экспериментальных исследований были созданы в лаборатории Российского государственного технологического университета им. К.Э. Циолковского «МАТИ», а также в исследовательском центре фирмы IBM (США). Обработка результатов экспериментов выполнялась на ЭВМ с применением теории вероятности и математической статистики.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Установлено, что десорбция газов из покрытий аморфного алмазоподобного углерода происходит вследствие действия нетермических механизмов, связанных с пластической деформацией, повреждением, изнашиванием и разрушением покрытий при трении, в результате чего имеет место выход содержащихся в покрытии растворенных и окклюдированных газов (водорода и аргона), а также генерация метана в трибохимических реакциях, в то же время влияние фрикционного нагрева на десорбцию газов в слабонагруженных и миниатюрных узлах трения незначительно.
2. Определено, что в состав газов, выделяющихся при трении покрытий аморфного алмазоподобного углерода, входят водород и метан, а также атомы инертных газов, используемых при нанесении покрытий. При этом предполагавшееся ранее наличие в десорбирующихся газах метильного радикала не подтверждено.
3. Использование плазмохимического метода нанесения покрытия позволяет получить покрытия с наименьшим, по сравнению с ионно-стимулированным методом, удельным потоком трибодесорбции по метану ($< 1,9 \times 10^{-6}$ Па м с⁻¹), низким коэффициентом износа (2×10^{-7} мм³ Н⁻¹ м⁻¹) и весьма низким коэффициентом трения (0,001-0,034), который оставался стабильным в течение более 10 тыс. циклов трения.
4. Установлена взаимосвязь потока трибодесорбции с характером повреждения и износа материала. Экспоненциальное снижение потока трибодесорбции во времени свидетельствует о деформации материала в зоне трения без его износа и удаления из зоны трения (отсутствие или очень малая скорость износа), постоянное значение потока свидетельствует о постоянной скорости износа, возрастающее значение потока трибодесорбции свидетельствует об увеличении скорости износа во времени или вовлечении большего количества материала в активную зону трения.

Практическая ценность

Полученные результаты могут быть использованы для разработки трибологических покрытий узлов трения, работающих в вакууме в составе

технологического оборудования электронной техники и обладающих заданными характеристиками газовыделения как по составу газов, так и по потоку и количеству выделившихся газов. Полученные методы расчета позволяют определить кинетику газовыделения при работе покрытий из АПУ на стадии проектирования путем правильного выбора методов и режимов нанесения покрытий. Установленная взаимосвязь между характером газовыделения и процессами повреждения покрытия позволяют распространить систему вакуумной диагностики на покрытия АПУ.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры МТ-11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана и лаборатории ЛТДС при ВЦШЛ, 7-й и 9-й международных конференциях «Трибология и надежность» (г. Санкт-Петербург, 2007, 2009), 17-м международном вакуумном конгрессе (г. Стокгольм, Швеция, 2007), французско-русском семинаре по передаче технологий (г. Марсель, Франция, 2006), международной конференции «Образование через науку» (г. Москва, 2005), 2-й российской студенческой научно-технической конференции «Вакуумная техника и технология» (г. Казань, 2005), Федеральной итоговой научно-технической конференции Всероссийского конкурса на лучшие научные работы студентов по естественным, техническим наукам (в области высоких технологий) и инновационным научно-образовательным проектам (г. Звенигород, 2004), 10-й и 11-й международных научно-технических конференциях «Вакуумная наука и техника» (г. Судак, Украина, 2003, 2004), международной технической конференции «Актуальные проблемы надежности технологических, энергетических и транспортных машин» (г. Самара, 2003), 10-й международной научно-технической конференции студентов и аспирантов (МЭИ, г. Москва, 2004).

Публикации. Основное содержание работы отражено в 12 печатных работах.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов по работе, библиографического списка использованной литературы. Работа содержит 159 страниц машинописного текста, 45 рисунков, 35 таблиц и библиографический список из 158 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертации, ее научная новизна и практическая ценность. Приводятся основные положения, выносимые на защиту, изложена структура диссертации.

В первой главе проведен анализ тенденций развития СВВ оборудования для производства изделий электронной техники и приведены современные требования к чистоте технологической среды для вакуумного напылительного оборудования, систем молекулярно-лучевой эпитаксии, ли-

тографического оборудования, оборудования финишной сборки электронно-оптических преобразователей. На основе анализа патентов и работ, опубликованных в открытой печати, в том числе работ научных школ проф. Е.А. Деулина (МГТУ им. Н.Э. Баумана) и проф. А.Т. Александровой (МИЭМ-ТУ), НПО ПМ г. Красноярск, НИИ «Полус», а также научных групп Японии, России и других стран, показана диалектика развития конструкции внутрикамерных механизмов, в основе которой лежит необходимость преодоления противоречий между требованиями, предъявляемыми к этим механизмам. В настоящее время наиболее рациональное решение указанных противоречий может быть достигнуто за счет применения простых по конструкции механизмов и направляющих, но с использованием принципиально новых материалов, трибологических покрытий и методов обработки поверхности. Приведен обзор основных трибологических покрытий, на основе анализа которых составлены обобщенные требования, предъявляемые к трибологическим покрытиям внутрикамерных механизмов СВВ технологического оборудования: коэффициент трения $\mu < 0,05$; коэффициент износа $k_w < 8 \times 10^{-7} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$; поток газовой выделения при работе покрытий $Q < 10^{-10} \text{ м}^3 \text{ Па с}^{-1}$.

Новым перспективным классом трибологических покрытий для работы в вакууме являются покрытия на основе аморфного алмазоподобного углерода (АПУ) с уникальными физическими, механическими, оптическими свойствами, в том числе трибологическими: низкий коэффициент трения (около 0,001) и высокой износостойкости в вакууме, а также по причине отсутствия серы, селена и других элементов этой группы, способных негативно повлиять на качество получаемых полупроводниковых структур изделий электронной техники. Проведен обзор видов углеродных покрытий трибологического назначения для работы в СВВ и рассмотрены их основные физические, механические и трибологические свойства. Также проведен анализ методов нанесения и их влияния на свойства покрытий. Показано, что покрытия с высоким (свыше 38 ат. %) содержанием водорода имеют сверхнизкий коэффициент трения в вакууме (0,001 и ниже).

Проведен обзор современного уровня исследования явлений трибодесорбции, в частности моделей трибодесорбции Крагельского, Деулина, Кужмана, Невшупы и др. Показано, что большинство теорий опираются на модель термически-стимулированной трибодесорбции, т.е. в качестве основной движущей силы десорбции газов при трении рассматривается практически только фрикционный нагрев поверхности в зоне трения. Данный подход был использован автором для расчета количества десорбированного газа из покрытий АПУ для условий трения, использованных в экспериментальной части данной работы (максимальная скорость скольжения 2 мм/с, наибольшее контактное давление 470 МПа). Расчет состоит из двух частей: вначале, на основе уравнения теплопроводности в приближении Тьяна и Кеннеди определена функция изменения температуры во времени

на поверхности зоны контакта, а затем на основании полученных результатов и с использованием дифференциального уравнения баланса адсорбированных молекул на поверхности в приближении Ленгмюра и для адсорбции первого порядка определено количество молекул газа, которые десорбируют с поверхности зоны трения за один цикл трения. Результаты расчета следующие: максимальное повышение температуры в зоне контакта составляет от 0,03°С до 0,32°С, количество десорбированных молекул – менее 35 мол. Расчетные значения на 9-11 порядков меньше экспериментально измеренных величин и столь малы, что не могут быть измерены. Причиной этого является то, что в слабонагруженных и миниатюрных узлах трения, как в данной работе, вследствие малых размеров зоны контакта и сравнительно легких условий трения, время нагрева и охлаждения поверхности составляет лишь несколько миллисекунд, что значительно меньше постоянной времени десорбционных процессов. Таким образом, установлено, что термические механизмы не могут объяснить трибодесорбцию слабонагруженных пар трения. На основе приведенного анализа сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава посвящена разработке теоретической феноменологической модели десорбции газов из покрытий трибологического назначения на основе аморфного аламазоподобного углерода.

Проведен анализ источников и возможных атермических механизмов газовыделения, являющихся следствием результата структурных, фазовых, механических, электромагнитных, поверхностных и других изменений, происходящих в зоне фрикционного контакта. В большинстве имеющихся моделей выбор компонентов трибодесорбции производится по структурному принципу, т.е. путем суммирования потоков из отдельных структурных элементов трибологического контакта. Поскольку, как показано в главе 1, для миниатюрных и слабонагруженных узлов трения современных и перспективных механических систем СВВ технологического оборудования термический подход не может в полной мере объяснить явление трибодесорбции, в данной работе предлагается использовать процессный подход, состоящий в том, что при моделировании трибодесорбции рассматриваются различные процессы, происходящие на поверхности зоны трения и в объеме материала под поверхностью.

Предложена модель трибодесорбции на основе модифицированного уравнения баланса потоков газов на поверхности зоны трения:

$$\frac{d\theta}{dt} n_m = Q_{inad} + Q_a - Q_{sol} - Q_d, \quad (1)$$

где θ – коэффициент покрытия, n_m – поверхностная плотность адсорбированных молекул в монослое, Q_{inad} – удельный поток внутренней адсорбции, т.е. перехода атомов из растворенного в адсорбированное состояние, Q_a – удельный поток адсорбции, Q_{sol} – удельный поток растворения, Q_d – удельный поток десорбции. В СВВ потоком растворения можно пренеб-

речь. С учетом уравнений, описывающих входящие в уравнение (1) компоненты потока, получена система уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{dt} n_m = Q_{inad} + Q_a - Q_d \\ Q_{inad} = \zeta_{inad} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{a,inad}}{RT_s}\right) C|_{z=0}(t) \\ Q_a = \frac{ps_0(1 - \theta)^i}{\sqrt{2\pi mkT_g}} \\ Q_d = K_d \theta^i \zeta_i \exp\left(-\frac{E_d}{RT_s}\right) \\ C|_{z=0}(t) = f_c(t) \end{cases}, \quad (2)$$

где ζ_{inad} – константа скорости внутренней адсорбции, $E_{a,inad}$ – энергия активации внутренней адсорбции, R – универсальная газовая постоянная, T_s – температура поверхности, $C|_{z=0}(t)$ – концентрация растворенных атомов непосредственно под поверхностью (при $z = 0$), p – давление газа, s_0 – коэффициент прилипания при нулевом заполнении, m – масса молекулы, k – постоянная Больцмана, T_g – температура газа, K_d – константа десорбции, ζ_i – константа скорости десорбции, i – порядок десорбции, E_d – энергия активации десорбции. Общее решение системы уравнений (2) для случая десорбции первого порядка и постоянной функции концентрации атомов непосредственно под поверхностью ($f_c(t)=f_{cc}$) имеет вид:

$$\theta(t) = C_2 \exp(-(K_3 f_{cc} + K_4 + K_5)t) + \frac{K_3 f_{cc} + K_4}{K_3 f_{cc} + K_4 + K_5}, \quad (3)$$

где

$$K_3 = \frac{\zeta_{inad}}{n_m} \exp\left(-\frac{E_{a,inad}}{RT_s}\right); K_4 = \frac{ps_0}{n_m \sqrt{2\pi mkT_g}}; K_5 = \frac{K_d \zeta_1}{n_m} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_s}\right), \quad (4)$$

На основе анализа решения (3) показано, что основной эффект трения для случая малонагруженных и миниатюрных трибоконтактов заключается не в сокращении времени пребывания молекулы в адсорбированном состоянии в результате фрикционного нагрева, а в создании неравновесного пересыщенного состояния на поверхности в адсорбированном слое, что может быть причиной возникновения десорбционного потока. Предложенная схема этапов трибодесорбции показана на рис. 1. До начала трения поверхность покрытия находится в адсорбционно-десорбционном равновесии (рис. 1а). Относительная атомная концентрация газа внутри материала - θ_0 , а равновесный коэффициент заполнения адсорбированного слоя - θ_{eq} . Допустим, что образование двух новых поверхностей происходит по плоскости П. На этих поверхностях в начальный момент времени после их образования коэффициент покрытия определяется значением θ_0 . (рис. 1б). На новой поверхности сразу после её образования вследствие реакций с окружающим разреженным газом начинаются адсорбционные и десорбцион-

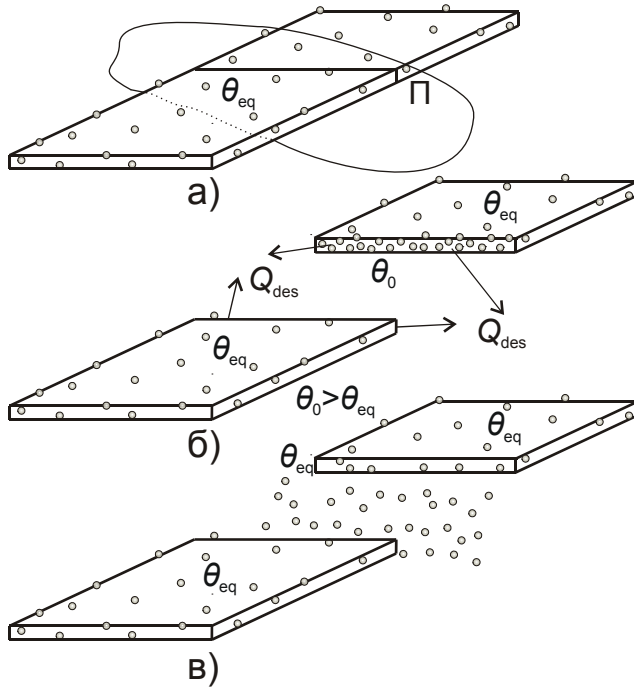


Рис. 1. Схема этапов трибодесорбции

из изотермы Ленгмюра. Полученные значения θ_0 в 5-7 раз превышают наибольшее возможное значение θ_{eq} , что свидетельствует о преимущественной кинетически обусловленной десорбции газов в результате трения (рис. 1в), что подтверждает применимость модели нетермической десорбции.

Рассмотрены две частные нетермические модели десорбции, в которых, благодаря принятым допущениям, решение задачи может быть упрощено: (i) модель для случая, когда трение происходит без удаления материала из зоны трения и без вовлечения нового материала в активную зону трения и (ii) модель для случая, когда происходит равномерный износ материала в зоне трения с постоянной скоростью изнашивания.

В частной модели (i) предполагается, что при проходе индентора поверхностный слой толщиной h подвергается пластической деформации, при этом молекулы газа, находящиеся в этом слое, частично выходят на поверхность. Вероятность десорбции молекулы газа при трении определяется феноменологическим коэффициентом α_3 . В результате выхода молекул на поверхность происходит смещение адсорбционно-десорбционного равновесия в сторону десорбции, и наблюдается суммарный поток десорбции газа Q_{des} с поверхности. На следующем цикле трения процесс повторяется, однако поток постепенно снижается, поскольку в активной зоне трения снижается концентрация газов. Получена зависимость для потока десорбции газа Q_n от номера цикла трения n :

$$\lg Q_n = \lg \left(\frac{\Delta t_1'^{-1} C_3^0 V_{pl} \alpha_3}{1 - \alpha_3} \right) + n \lg(1 - \alpha_3), \quad (5)$$

ные процессы, которые ведут к установлению равновесной концентрации θ_{eq} : избыток газа ($\theta_0 > \theta_{eq}$) десорбируется с новой поверхности, либо недостаток газа ($\theta_0 < \theta_{eq}$) адсорбируется из газовой фазы. В результате этого в целом в вакуумной системе наблюдается повышение или понижение давления, соответствующие явлениям трибодесорбции или трибоадсорбции. Значение θ_0 определено экспериментально методами анализа упругого рассеяния ионов и вторично-ионной масс-спектрометрии для разных покрытий, а равновесный коэффициент покрытия θ_{eq} определен

где Δt_1 – период между циклами трения, C_3^0 – исходная объемная концентрация молекул газа в покрытии, V_{pl} – объем пластически деформируемой зоны трения.

График потока трибодесорбции (5) в полулогарифмических координатах является прямой линией, что позволяет определить значение коэффициента α_3 из выражения:

$$\alpha_3 = 1 - 10^b, \quad (6)$$

где b определяется путем аппроксимации экспериментальных данных уравнением типа $y = a + bx$.

В частной модели (ii) предполагается, что износ происходит с постоянной скоростью, и в каждом цикле трения удаляется постоянное количество материала из зоны трения, а также вовлекается такое же количество нового материала в активную зону трения. Вероятность десорбции молекулы задается феноменологическим коэффициентом α_4 , значение которого может быть определено по экспериментальным данным по следующей формуле:

$$\alpha_4 = \frac{N_d}{z C_3 A h}, \quad (7)$$

где N_d – количество десорбированного газа за z циклов, C_3 – исходная объемная концентрация молекул газа в покрытии, A – площадь поверхности трения. В этом случае поток трибодесорбции остается постоянной величиной во время трения, за исключением начальных циклов трения, когда он возрастает до установления стабильного режима газовыделения.

Кроме указанных двух частных моделей разработана модель, связывающая процессы износа и повреждения материала в зоне трения с потоком трибодесорбции. В этой модели полный трибодесорбционный поток рассматривается как свертка ядра трибодесорбционной функции и функции, описывающей вовлечение новых зон материала в активную зону трения:

$$Q(t) = Q_{d,v}^k(t) * \int_0^t \left(h(t) \frac{dA}{dt} + A(t) \frac{dh}{dt} \right) dt, \quad (8)$$

где $Q_{d,v}^k(t)$ – ядро трибодесорбционной функции объема, $A(t)$ – функция вовлечения площади в активную зону трения, $h(t)$ – функция изменения толщины поверхностного слоя во времени.

Аналитическая форма для функции ядра в настоящее время не известна, однако, она может быть определена эмпирически из простых экспериментов, например, используя раскалывание материалов или ударную индентацию. Разработана модель для описания трибодесорбции при ударной индентации или раскалывании и методика определения феноменологического коэффициента, определяющего общую эффективность десорбции.

Для описания генерации газов в результате трибохимических реакций предложена модель, основанная на положениях теории механохимии. Среднее значение энергетического выхода, являющегося характеристикой

удельной интенсивности потока трибодесорбции трибохимической реакции, за время трения может быть определено как:

$$\overline{G}_{tc}(t) = \frac{\overline{Q}_{st,d,tc}}{RT_g F_{fr} V_{fr}}, \quad (9)$$

где $\overline{Q}_{st,d,tc}$ – среднее значение потока газов, образующихся в трибохимической реакции, F_{fr} – коэффициент трения, V_{fr} – скорость трения.

Третья глава посвящена разработке методики количественного измерения трибодесорбции и экспериментальному исследованию десорбции газов при трении и прогреве в вакууме углеродных покрытий трибологического назначения, полученных различными методами с разными режимами нанесения.

Количественное измерение потока трибодесорбции основано на измерении сигнала давления во время трения и последующем решении уравнения баланса газовых потоков в вакуумной системе:

$$\frac{dp}{dt} V = -Sp + Q, \quad (10)$$

где V – объем вакуумной системы, S – быстрота откачки.

На основе решения уравнения (10) получены уравнения для определения общих и удельных показателей трибодесорбции газов: полного и парциальных потоков, удельных полных и парциальных потоков с единицы поверхности зоны трения и из единицы объема активной зоны трения, полное количество десорбированного газа и других показателей.

Для экспериментального исследования десорбции газов была использована аналитическая СВВ установка, снабженная трибометрическим устройством, позволяющим выполнять возвратно-поступательное движение по схеме «шар - плоскость» в вакууме до 10^{-8} Па и квадрупольным масс-спектрометром, позволяющим регистрировать сигналы массовых чисел газов, находящихся в вакуумной камере. Быстрота откачки системы определена экспериментально при помощи метода постоянного объема для трех газов, присутствующих в масс-спектре трибодесорбции: водорода, метана и аргона.

В экспериментальных исследованиях были использованы покрытия, полученные двумя методами: плазмохимическим осаждением (ПХ) из газовой фазы и ионно-стимулированным (ИС) осаждением из газовой фазы с различными режимами нанесения.

Исследование спектра трибодесорбции покрытий, полученных без аргона показало, что в спектре наблюдаются пики с массовыми числами (m/e): 1, 2, 12–16, соответствующие ионам: H^+ , H_2^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ . Изменение остальных сигналов находилось в пределах уровня шума и/или было статистически не значимо. Для покрытий, при нанесении которых был использован аргон, также наблюдались пики с массовыми числами 20 и 40, которые соответствуют ионам Ar^{2+} и Ar^+ . Перечисленные выше ионы могут соответствовать десорбции водорода, метана, аргона и ме-

тильного радикала $\cdot\text{CH}_3$, образование которого в результате трения АПУ предполагается некоторыми авторами. При помощи матричного метода расшифровки масс-спектров и статистических методов было установлено, что ионы с массовыми числами 12-16 являются продуктами ионизации метана в ионизационной камере масс-спектрометра, а присутствие статистически значимого количества метильных радикалов в десорбирующихся газах не подтверждается. Для исследуемых образцов состав десорбируемых газов был следующим: водород – 42-84%, метан – 16-58%. При использовании аргона при нанесении покрытия состав газов был следующим: водород – 2-14%, метан – 2-10%, аргон – 82-96%.

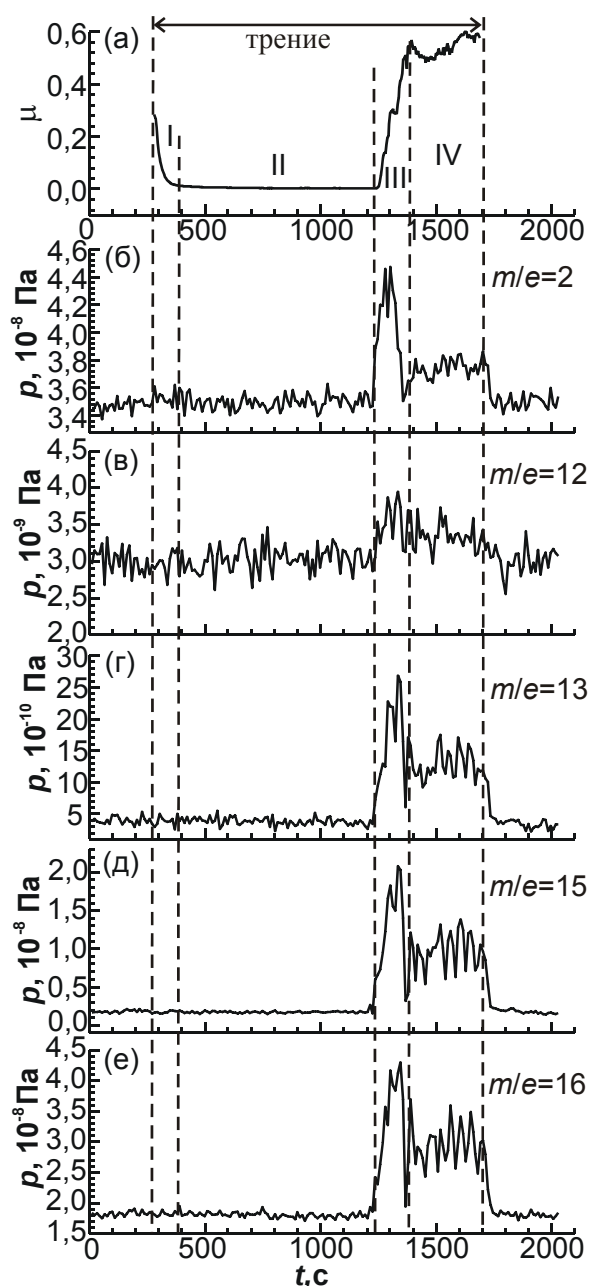


Рис. 2. Изменение во времени коэффициента трения (а) и сигналов масс-спектрометра (б-е)

Максимальные удельные с единицы поверхности потоки трибодесорбции имеют следующие значения: метан – $2,5 \times 10^{-5}$ Па м с⁻¹; водород – $1,9 \times 10^{-5}$ Па м с⁻¹; аргон – $7,2 \times 10^{-5}$ Па м с⁻¹ – для покрытий, полученных методом ионно-стимулированного осаждения из газовой фазы, и метан – $1,1 \times 10^{-3}$ Па м с⁻¹; водород – $5,7 \times 10^{-4}$ Па м с⁻¹ для покрытий, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы.

Анализ динамики коэффициента трения и сигналов масс-спектрометра позволяет выделить четыре основных этапа: I – приработка; II – установившееся трение с низким коэффициентом трения (НТ) порядка 0,01...0,1, для ряда покрытий на этом этапе достигалось сверхнизкое трение порядка 0,001...0,004 (СНТ); III – переход от НТ(СНТ) к повышенному трению и IV – установившееся повышенное трение (рис. 2). Установлено, что поведение потока десорбции водорода и метана для большинства образцов связано с изменением коэффициента трения: при возрастании коэффициента трения интенсивность десорбции тоже возрастает. Поведение потока десорбции аргона является более сложным, а его связь с изменением коэффициента трения не является

очевидной.

Установлено, что поведение трибодесорбции аргона имеет более тесную взаимосвязь с износом и повреждением покрытия в зоне трения: при постепенном износе покрытия поток трибодесорбции аргона постоянен во времени, а при наступлении катастрофического повреждения поток резко возрастает, а затем экспоненциально снижается. Такое поведение в точности соответствует второй и первой частным моделям десорбции.

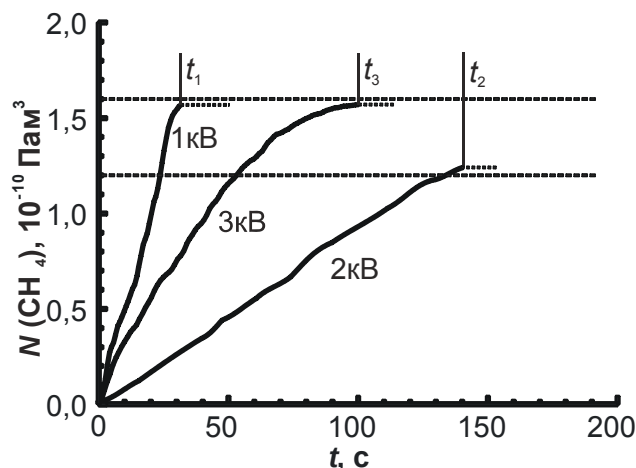


Рис. 3. Зависимость количества десорбированного метана от времени трения для трех значений ускоряющего напряжения

Средний поток десорбции за время трения был наибольшим при ускоряющем напряжении $U_{\text{уск}} = 1$ кВ, однако полное количество десорбированного метана не зависело от $U_{\text{уск}}$ и находилось в пределах $(1,2-1,6) \times 10^{-10}$ Па·м³. Это свидетельствует о единстве механизмов десорбции во всех рассмотренных случаях, а различие потоков десорбции связано с различием скоростей износа покрытий: покрытия, полученные при $U_{\text{уск}} = 1$ кВ, имели наибольшую в исследованном диапазоне параметров скорость износа.

Для образцов, полученных методом ПХ постоянного тока с использованием циклогексана при $U_{\text{уск}} = -650$ В или ацетилена при $U_{\text{уск}} = -500$ В, третий и четвертый этапы трения не наступали и трибодесорбция газов была ниже уровня фона на протяжении всего эксперимента (2×10^3 циклов). При $U_{\text{уск}} = -800$ В происходила дестабилизация СНТ и происходило заметное выделение газов (рис. 2). При использовании ВЧ плазмы и циклогексана трибодесорбция также не наблюдалась в течение всего эксперимента (10×10^3 циклов).

Четвертая глава посвящена разработке практических инженерных методик расчета показателей трибодесорбции из покрытий АПУ, методов и режимов нанесения покрытий, удовлетворяющих обобщенным требованиям, предъявляемым к покрытиям СВВ оборудования, а также применению системы вакуумной диагностики для оценки состояния покрытий без разборки оборудования.

На основе разработанных моделей определены кинетические характеристики трибодесорбции для различных режимов нанесения покрытий. Зависимость количества десорбированного метана от времени при трении образцов, полученных методом ИС с использованием одного ионного источника для значений ускоряющего напряжения ($U_{\text{уск}}$) 1, 2 и 3 кВ представлены на рис. 3. Времена окончания трибодесорбции t_1 , t_2 , t_3 соответствуют значениям $U_{\text{уск}} = 1$

На основе проведенных исследований установлено, что для получения покрытий, удовлетворяющих обобщенным требованиям по коэффициенту трения ($< 0,05$), коэффициенту износа ($< 8 \times 10^{-7} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$), потоку трибодесорбции ($< 10^{-10} \text{ м}^3 \text{ Па с}^{-1}$), необходимо использовать метод плазмохимического нанесения из газовой фазы при следующих режимах: ВЧ плазма с током на аноде $I_a = 0,2 \text{ А}$, током сетки $I_c = 2 \text{ мА}$, мощностью $P_1 = 100 \text{ Вт}$, давление циклогексана в камере 8 Па ; либо плазма постоянного тока, давление циклогексана $26,6 \text{ Па}$ с потенциалом катодной поляризации подложки -650 В ; либо плазма постоянного тока, давление ацетилена $26,6 \text{ Па}$ с потенциалом катодной поляризации подложки -500 В . Полученные покрытия имели коэффициент трения $0,003-0,03$, стабильность более 10 тыс. циклов, удельный поток трибодесорбции (при расчете из одного шарикоподшипника 200) водорода $< 1,9 \times 10^{-12} \text{ Па м}^3 \text{ с}^{-1}$, метана – $< 1,2 \times 10^{-12} \text{ Па м}^3 \text{ с}^{-1}$, коэффициент износа $2 \times 10^{-7} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$.

Разработана инженерная методика расчета показателей трибодесорбции из пар трения внутрикамерных механизмов, в которых применены твердосмазочные покрытия на основе АПУ.

Предложены способы использования разработанной ранее в МГТУ им. Н.Э. Баумана системы вакуумной диагностики для оценки состояния покрытий АПУ без вскрытия установки на атмосферу и разборки механизма. Предложено использовать инертные газы, выделяющиеся при трении покрытий АПУ, в частности аргон, для системы диагностики, поскольку поведение трибодесорбции этих газов является наиболее информативным в отношении характера и интенсивности процессов повреждения и износа покрытия.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что вклад термических процессов в поток газовой выделения при трении в слабонагруженных и миниатюрных узлах трения незначителен и составляет менее $5 \times 10^{-5} \%$ от полного потока газовой выделения, поэтому разработана новая атермическая модель трибодесорбции из покрытий аморфного алмазоподобного углерода, в которой основной движущей силой трибодесорбции рассматривается образование неравновесной пересыщенной концентрации атомов и молекул газа на новых поверхностях, образующихся при пластической деформации и разрушении покрытий при трении.

2. Установлен следующий состав десорбирующих газов в зависимости от используемого метода и режима нанесения покрытия. (1) покрытия без использования аргона при нанесении: водород – $42-84 \%$, метан – $16-58 \%$. (2) покрытия, при нанесении которых использован аргон: водород – $2-14 \%$, метан – $2-10 \%$, аргон – $82-96 \%$. Подтверждено отсутствие метильного радикала в составе десорбирующихся газов, наличие аргона подтверждает десорбцию газов именно из покрытий.

3. Показано, что для уменьшения удельных потоков трибодесорбции водорода с $5,7 \times 10^{-4}$ Па м с⁻¹ до $< 3,1 \times 10^{-6}$ Па м с⁻¹ и метана с $1,1 \times 10^{-3}$ Па м с⁻¹ до $< 1,9 \times 10^{-6}$ Па м с⁻¹ для покрытий, нанесенных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием плазмы постоянного тока, необходимо уменьшить потенциал поляризации подложки с -800 В до -500 В.

4. Для получения покрытий, удовлетворяющих обобщенным требованиям по коэффициенту трения ($< 0,05$), коэффициенту износа ($< 8 \times 10^{-7}$ мм³ Н⁻¹ м⁻¹), потоку трибодесорбции ($< 10^{-10}$ м³ Па с⁻¹), необходимо использовать метод плазмохимического нанесения из газовой фазы при следующих режимах: ВЧ плазма с током на аноде $I_a = 0,2$ А, током сетки $I_c = 2$ мА, мощностью $P_1 = 100$ Вт, давление циклогексана в камере 8 Па; либо плазма постоянного тока, давление циклогексана 26,6 Па с потенциалом катодной поляризации подложки -650 В; либо плазма постоянного тока, давление ацетилена 26,6 Па с потенциалом катодной поляризации подложки -500 В. Полученные покрытия имели коэффициент трения 0,003-0,03, стабильность более 10 тыс. циклов, удельный поток трибодесорбции (при расчете из одного шарикоподшипника серии 200) водорода $< 1,9 \times 10^{-12}$ Па м³ с⁻¹, метана – $< 1,2 \times 10^{-12}$ Па м³ с⁻¹, коэффициент износа 2×10^{-7} мм³ Н⁻¹ м⁻¹.

5. Определение кинетики износа должно производиться на основе разработанных моделей по характеру поведения потока трибодесорбции во времени. При этом экспоненциальное снижение потока трибодесорбции во времени свидетельствует о трении без удаления материала из зоны трения и без вовлечения нового материала в активную зону трения; постоянный поток трибодесорбции свидетельствует о постоянной скорости износа; увеличение потока трибодесорбции свидетельствует о возрастании скорости износа или количества материала в активной зоне трения во времени.

6. Для вакуумной диагностики состояния аморфных алмазоподобных покрытий необходимо производить контроль изменения парциального давления инертного газа, используемого при нанесении покрытий, например аргона.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Трибостимулированная десорбция газов из тонкопленочных покрытий аморфного углерода в сверхвысоком вакууме / А.В. Русанов [и др.] // Вестн. Моск. гос. ун-та им. Н.Э. Баумана. Машиностроение. 2008. № 3. С. 52-66.
2. Gas desorption during friction of amorphous carbon films / A. Rusanov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. 2008. V. 100. P. 082050.

3. Газовыделение при трении пленок из алмазоподобного углерода в сверхвысоком вакууме / А.В. Русанов [и др.] // Трибология и надежность: Труды VII междун. конф. СПб. 2007. С.117-119.
4. Русанов А.В. Модель трибостимулированной абсорбции водорода (дейтерия) в нержавеющей стали // Образование через науку: Тез. докл. междунар. конф. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2005. С. 649.
5. Русанов А.В. Построение модели абсорбции водорода в конструкционных материалах под влиянием трения // Всероссийский конкурс на лучшие научные работы студентов по техническим наукам (проекты в области высоких технологий): Тезисы проектов. М.: МИЭМ. 2004. Т.1. С. 75-79.
6. Русанов А.В., Невшупа Р.А. Создание модели трибостимулированной абсорбции водорода в конструкционных материалах // Вакуумная техника и технология: материалы второй российской студенческой научно-технической конференции. Казань. 2005. С. 36-37.
7. Русанов А.В. Построение модели абсорбции водорода в конструкционных материалах под влиянием трения // Федеральная итоговая научно-техническая конференция «Всероссийского конкурса на лучшие научные работы студентов по естественным, техническим наукам (в области высоких технологий) и инновационным научно-образовательным проектам»: Материалы итоговой конференции. М.: МИЭМ, 2004. С. 34-37.
8. Русанов А.В., Невшупа Р.А., Деулин Е.А.. Компьютерное моделирование трибостимулированной абсорбции водорода (дейтерия) в нержавеющей стали // Вакуумная наука и техника: материалы XI международной научно-технической конференции. Судак. 2004. С. 142-146.
9. Русанов А.В. Физическая наномодель сухого трения идеализированной пары трения // Всероссийский конкурс отбора на лучшие научно-технические и инновационные работы студентов по техническим наукам: Тезисы конкурса. М. 2003. С. 29.
10. Деулин Е.А., Русанов А.В., Рябов Н.В. Наномодель сухого трения идеализированной пары трения // Вакуумная наука и техника: материалы X международной научно-технической конференции в 2-х томах. Судак. 2003. Т.1. С. 304-309.
11. Деулин Е.А., Русанов А.В., Рябов Н.В. Физическая модель сухого трения идеализированной пары // Актуальные проблемы надежности технологических, энергетических и транспортных машин: Международная техническая конференция. Самара. 2003. Т.1. С.230-235.
12. Русанов А.В., Рябов Н.В., Деулин Е.А. Физическая модель сухого трения идеализированной пары // Десятая международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов: Тез. докл. в 3-х т. М.: МЭИ. 2004. Т. 3. С.25-26.