

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВАННОГО МАТЕРИАЛА  
МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 4 курса 421 группы

по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Преснякова Дмитрия Владимировича

Научный руководитель

доцент, к.ф. –м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.А. Климова

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-.м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.Б. Вениг

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов 2018

**Введение.** Электроформованные волокнистые материалы обширно используются в медицинской и текстильной мануфактуре, при изготовлении сепараторов аккумуляторов, суперконденсаторов и для фильтрации газов и жидкостей [1]. Одним из перспективных направлений применения нетканых материалов с металлическим покрытием является использование нетканого материала из нановолокон в качестве электродов разрабатываемых суперконденсаторов нового поколения. Металлизированный полимерный материал должен обладать хорошей электропроводностью и термостойкостью для применения в суперконденсаторах [2]. Следовательно, существует применение нетканых материалов, которое можно распространить и в электроники путем создания проводящих покрытий и исследования их характеристик. Специально подготовленные металлизированные нетканые материалы обладают хорошим экранирующим эффектом и обеспечивают защиту человека, техники от воздействия электромагнитных полей и инфракрасного излучения.

В настоящее время потенциальные возможности применения магнетронных распылительных систем не полностью реализованы, но уже сейчас их применение широко распространено. Они применяются для формирования контактов на поверхности полупроводниковых и пассивных элементов схем, например, при изготовлении резистивных пленок гибридных микросхем, магнитных пленок, низкоомных контактов, создании новых многокомпонентных тонкопленочных материалов и др.

Целью работы является металлизация электроформованного нетканого материала магнетронным напылением для снижения его электрического сопротивления.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Проведение научно-технического обзора вакуумного способа получения и характеристик металлических тонких пленок, принципа

работы магнетронной системы, а также метода электроформования и характеристик нетканых материалов.

2. Проведение термической обработки части образцов нетканого материала при 100°C в течение 4ч для удаления излишков растворителя из материала.

3. Получение металлических покрытий на основе титана с помощью магнетронного распыления в импульсном режиме, изменяя его скорость.

4. Получение металлических покрытий на основе никеля с помощью магнетронного распыления в импульсном режиме, изменяя его скорость.

5. Исследование изменения морфологии поверхности нетканого полиамидного материала и толщины волокон нетканого материала до и после термической обработки и металлизации.

6. Проведение контрольных испытаний (проверки) образцов путем измерения вольт-амперных характеристик и сопротивления в зависимости от длительности импульса магнетронной распылительной системы.

Дипломная работа занимает 48 страниц, имеет 11 рисунков и 2 таблицы.

Обзор составлен по 38 информационным источникам.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой описание метода получения тонких металлических пленок и состоит из следующих подразделов: тонкие металлические пленки, электрофизические свойства тонких металлических пленок, метод магнетронного напыления тонких проводящих пленок.

Во втором разделе работы рассматриваются технологии производства нетканого материала. Он включает в себя такие подразделы, как: классификация и методы получения нетканых материалов, метод электроформования нетканых материалов, основные характеристики нетканых

материалов, применение металлизированных нетканых материалов для основы электродов суперконденсаторов.

В третьем разделе работы описывается процесс напыления тонкой металлической пленки на основе никеля и титана на нетканый электроформованный материал полиамид-6 и содержит такие подразделы как: магнетронное распыление покрытия из титана, металлизация полиамидного нетканого материала путем магнетронного распыления покрытия из никеля, исследование морфологии и толщины волокон образцов нетканого материала с покрытием из никеля, измерение электрофизических характеристик тонкой пленки никеля, нанесенной на нетканый материал методом магнетронного распыления.

### **Основное содержание работы**

**Литературный обзор о методе магнетронного распыления тонких пленок.** Ионное распыление – способ вакуумного напыления, в котором осаждаемый атомарный поток получают в итоге бомбардировки ускоренными ионами плоскости начального напыляемого материала и дальнейшей инжекции распыленных атомов в паровую фазу [1-2].

**Тонкие металлические пленки.** Практически все тонкопленочные технологии лежат в основе почти всех способов изготовления наноструктур. Технологией получения тонких металлических пленок называется совокупность способов изготовления, изменения и изучения тонких пленок и оборудование для этого [3]. Также тесно соединены между собой условия изготовления пленок и их характеристики. Поэтому в технологии тонких пленок затрагиваются вопросы параметров образцов и способы исследования их характеристик.

Диэлектрические, в том числе оксидные пленки, нередко выступают в качестве изолирующих, защитных покрытий [4]. Металлические пленки традиционно применяют в качестве проводников в электронной продукции. Пленка представляет собой тонкий слой связанного конденсированного вещества. Существует большая разница между сплошной пленкой и

порошкообразной, нанесенной на подложку. В отличие от пленки, порошок состоит из отдельных частиц, которые не связаны друг с другом. Тонкая пленка представляет собой пленку толщиной менее 1 мкм. Свыше 1 мкм слои конденсированного вещества называются толстыми пленками, покрытиями или фольгами. Пленки и покрытия обычно наносят на базовое основание - подложку, а фольга - слой свободного конденсированного материала толщиной от 2 до 100 мкм. Поэтому, пленка без подложки является свободной пленкой (англ. – freestanding film) [5].

#### **Электрофизические свойства тонких металлических пленок.**

Металлические пленки – проводниковые материалы, состоящие из положительных ионов и свободных электронов, легко отдающие электроны при химических реакциях и обладающие пластичностью и высокой электропроводностью ( $10^4 - 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) [6]. Металлы могут быть как в элементарном виде, так и в соединениях. Обычно металлы разделяют на несколько групп: черные (Fe), цветные (Al, Cu), благородные (Au, Pt), редкоземельные (Y, Sm), щелочные (Li, Na), щелочноземельные (Ca, Sr), актиноиды (U, Pu) и т.д.

**Метод магнетронного напыления тонких проводящих пленок.** В установках вакуумного напыления поток распыленных атомов формируется в итоге бомбардировки ионами плазмы в плоскости начального напыляемого материала, оказавшегося под отрицательным потенциалом или же являющегося катодом тлеющего разряда. В ионно-лучевом способе для распыления применяется пучок частиц высочайшей энергии [7]. Для создания таких потоков частиц с контролируемой энергией разработаны системы ионных пушек. Магнетронное распыление – способ вакуумного напыления, в котором осаждаемый атомарный поток получают в итоге бомбардировки ускоренными ионами плоскости начального напыляемого материала и дальнейшей инжекции распыленных атомов в паровую фазу.

**Классификация и методы получения нетканых материалов.** Нетканые материалы представляют собой высокопрочные синтетические текстильные

ткани, которые имеют ряд специфических свойств. Название этих материалов обусловлено производственным методом без использования традиционных методов ткачества [8]. Как правило, нетканые материалы имеют подложку, в которой используется волокнистая ткань, полимерная пленка, разреженная ткань или трикотажная ткань. Изготовлены нетканые материалы, как из натуральных (хлопок, лен, шерсть), так и из искусственных волокон (вискоза, полиэфир, полиамид, полиакрилонитрил, полипропилен). Кроме того, они производятся из волокон, восстановленных из лоскута и тряпья, т.е. вторичного волокнистого сырья, а также химикаты для отходов с короткими волокнами и другие отрасли промышленности, а также из коротковолокнистых отходов химической и других отраслей промышленности.

#### **Метод электроформования нетканых материалов.**

Электроформование – это процесс, который приводит к формированию нановолокон в результате воздействия электростатических сил на электрически заряженный поток полимерного раствора или же расплава [9]. Другими словами, процесс электроформования использует метод вытягивания потоков струй из полимерного раствора под воздействием направленного электронного поля к подложке и высыхания струи в процессе перенесения на подложку.

**Основные характеристики нетканых материалов. Полиамидные материалы.** По собственным свойствам, некоторые нетканые материалы, в качестве нетканых текстильных полотен, превосходят обычный текстиль и владеют уникальными чертами. Ключевое преимущество нетканых текстильных полотен – их прочность и легкость. Увеличенная степень прочности достигается за счет того, что ни механическая нагрузка, ни химические составляющие не оказывают воздействие на основные качества нетканого материала. Вследствие этого эксплуатировать его возможно в более жестких условиях. Нетканые материалы обладают повышенной износостойкостью и устойчивостью к механическим влияниям (разрывам, протиранию, воздействию неблагоприятных факторов внешней среды) [10].

**Применение металлизированных нетканых материалов для основы электродов суперконденсаторов.** Тонкие металлизированные нетканые материалы в реальное время имеют большое значение в производстве электродов, в частности, катодов суперконденсаторов. Суперконденсаторы - это устройства сохранения энергии большой емкости в облике электростатического заряда, а не в виде химической энергии, как это делается в классических аккумуляторных батареях. Ведущими компонентами суперконденсатора считаются катоды и размещенный между ними сепарационный материал. Микроканалы, сформированные в промежутках между электродами возможно наполнить проводящей ионной жидкостью. Суперконденсатор способен накопить 0.22 Дж (55 мкВт ч), а энергии, накапливаемой матрицей суперконденсаторов, площадью 1 см<sup>2</sup>, достаточно для обеспечения энергией интегральных схем и датчиков. В реальное время разработаны электроды суперконденсаторов, приготовленные на основе углеродных нанотрубок и графена.

**Магнетронное распыление покрытия из титана.** В работе использовались стеклянные подложки – нарезанные до нужного размера предметные стекла. Предметное стекло имеет размер 75x25 мм<sup>2</sup>. Размер подложки определялся экспериментально путем постановки его в магнетронную систему и напыления толстого металлического слоя. После этого замерялся максимальный размер центрального однородного по цвету круга, что свидетельствовало о наличии однородного распыляемого магнетронного пучка. Выбран оптимальный размер подложки, который составил 25x25 мм<sup>2</sup>. Следовательно, предметное стекло разрезалось на 3 равных кусочка.

После нарезки стекло обрабатывалось механическим способом с помощью чистящего порошка, промывалось в проточной воде, и сушилось на тканевой тряпке, после чего складывалось в чистый целлофановый пакетик. После подготовки стекол-подложек производился запуск модернизированной установки магнетронного напыления на базе ВУП-5 (рисунок 1).



Рисунок 1 – Фотография модернизированной установки магнетронного распыления вакуумного универсального поста (ВУП-5)

Затем, в колбу установки закладывалась титановая мишень и подложка (заранее заготовленное стекло), после чего колба закрывалась, и начиналось нагнетание вакуума. Когда вакуум достигал нужных значений, в колбу напускался аргон, включался блок питания, задавались нужные характеристики напыления (ток, частота, процент заполнения импульса и время) и запускался процесс напыления.

**Металлизация полиамидного нетканого материала путем магнетронного распыления покрытия из никеля.** В результате использования метода электроформования получены образцы нетканого материала полиамида-6 (ПА-6). Образцы нетканого материала подвергались температурной обработке (термообработке), в течение которой материал подсушивался для удаления остатков растворителя. Обработка образцов нетканого материала ПА-6 проводилась в течение 4 часов при температуре 100 °С в муфельной печи SNOL (АВ "Utenos Elektrotechnika", Литва). Магнетронное напыление никеля происходит в среде аргона при давлении  $8 \cdot 10^{-4}$  Торр. Напряжение на магнетрон составило 450 В, ток разряда – 100 мА.

Производится напыление на образцы. При напылении варьировался процент заполнения импульса от 20% до 80% с шагом в 20%. Время, затраченное на весь процесс получения одного образца, составило около 30-40 мин.

**Измерение электрофизических характеристик тонкой пленки никеля, нанесенной на нетканый материал методом магнетронного распыления.** Толщина пленки никеля на нетканом материале контролировалась путем одновременного распыления на кремниевую пластину - свидетель n-типа проводимости кристаллографической ориентации (111). Кремниевая пластина была выбрана в качестве подложки за счет низкой шероховатости поверхности. Усредненные значения толщины пленки никеля, нанесенной на кремниевую пластину размером около 1x2 см, представлены в виде графика зависимости от длительности импульса магнетронного распыления. Измерения толщины проводили на чистом сколе образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии.

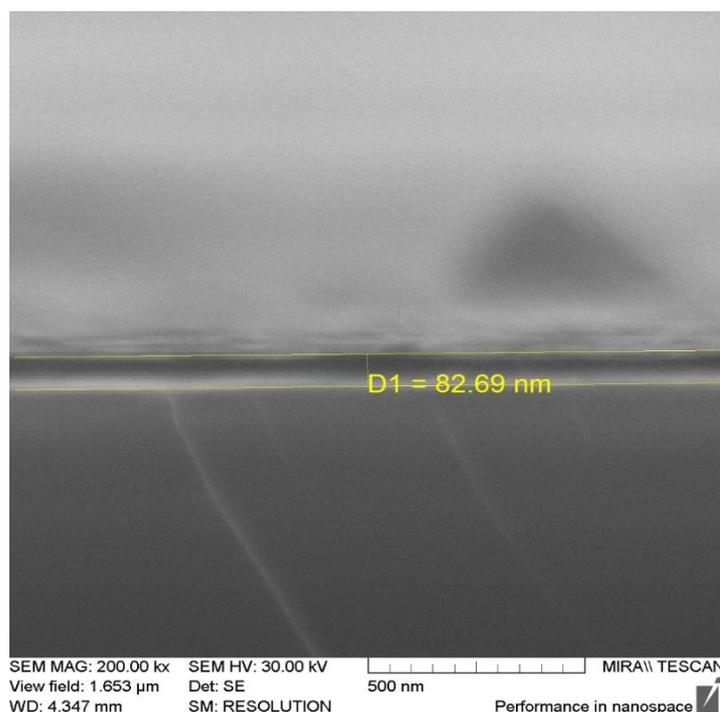


Рисунок 2 – СЭМ-изображение скола кремниевой пластины с металлическим покрытием, напыленным методом магнетронного распыления никеля

В результате измерения толщины металлического покрытия, напыленного с помощью магнетронного распыления никеля на кремниевую

подложку при увеличении длительности импульса этой системы, получена зависимость, показанная на рисунке 3.

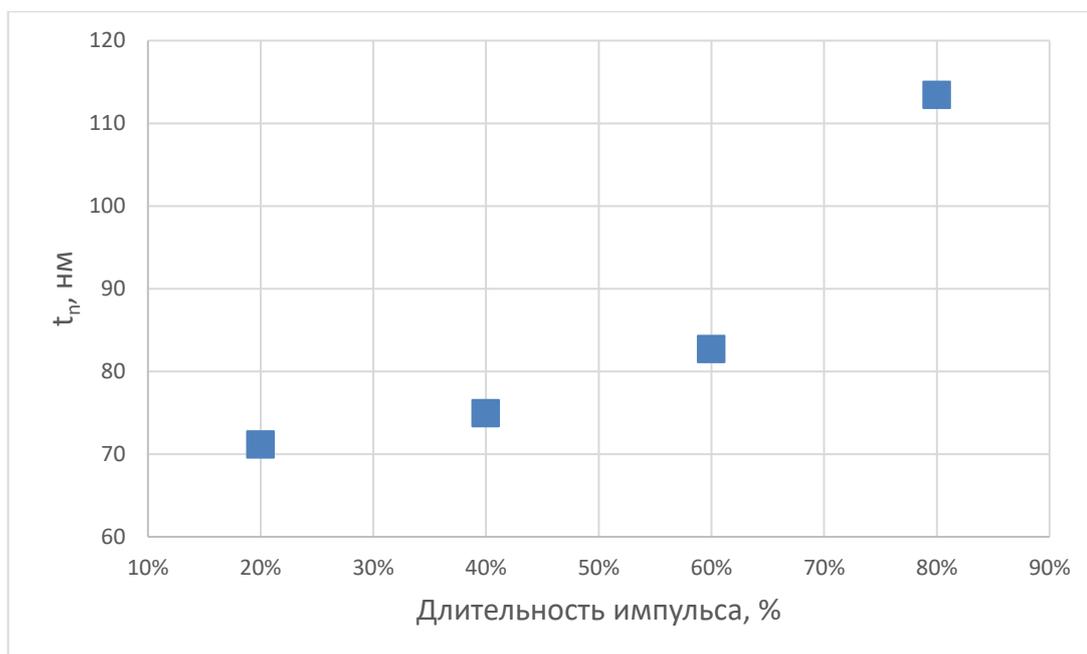


Рисунок 3 – График зависимости значения толщины  $t_p$  пленки никеля, нанесенной на кремниевую пластину, от длительности импульса

**Заключение.** В результате выполнения работы были сделаны следующие выводы:

1. Получены металлические пленки на основе титана методом магнетронного распыления в импульсном режиме.

2. Выявлено, что при напылении тонких титановых пленок в импульсном режиме магнетронного распыления наблюдается прямая зависимость сопротивления пленки от значений длительности импульса и обратная зависимость сопротивления от значений частоты импульса.

3. Показано увеличение максимального значения силы тока вольт-амперной характеристики с 5 мА до 48 мА и уменьшение рассчитанного среднего значения сопротивления образцов с  $17,4 \cdot 10$  мкОм до 236 Ом, полученных при увеличении частоты распылительной системы с 10 кГц до 100 кГц.

4. Показано увеличение максимального значения силы тока вольт-амперной характеристики с 10 мА до 45 мА и уменьшение рассчитанного

среднего значения сопротивления образцов с 1155 Ом до 232 Ом, полученных при увеличении длительности импульса распылительной системы с 20% до 80%.

5. Установлено, что напыление металлических пленок на основе титана лучше проводить в импульсном режиме, так как при исследовании ВАХ и сопротивления при увеличении длительности импульса, начиная с 40% до 100%, происходит качественное распыление материала при  $I_{\text{пост}} = 100\text{мА}$ .

6. Проведен обзор и классификация нетканых материалов и методов их получения. Определен метод магнетронного распыления для получения металлизированного нетканого материала.

7. Выявлено, что при напылении тонких никелевых пленок в импульсном режиме магнетронного распыления наблюдается прямая зависимость сопротивления пленки от значений длительности импульса.

Показано, что уменьшение рассчитанного среднего значения сопротивления образцов полиамидного нетканого материала с металлизированным покрытием из никеля с  $4,46 \cdot 10^{10}$  Ом до  $8,41 \cdot 10^4$  Ом (для нетермообработанного) и с  $3,23 \cdot 10^{11}$  Ом до  $4,17 \cdot 10^4$  Ом (для термообработанного) происходит при увеличении длительности импульса распылительной системы с 20% до 80%.

#### **Список использованных источников**

1 Перепелкин, К. Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон / К. Е. Перепелкин. М. : Изд-во Химия, 1976. 320 с.

2 Лайле, И. Р. Нетканые волокнистые материалы и электроды из них / И. Р. Лайле // Волокнистые материалы. 2006. № 12. С. 82-88.

3 Кузнецов, В. П. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / В. П. Кузнецов, О. Е. Панькина, Н. М. Мачковская // Компоненты и технологии, 2005, №6. С. 1-7.

4 Черняев, В. Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров / В. Н. Черняев. М. : Изд-во Радио и связь, 1987. 277 с.

5 Технология тонких пленок: Справочник в 2-х томах / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М. : Изд-во Сов. радио, 1977. 770 с.

6 Комник, Ю. Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты / Ю. Ф. Комник. М. : Изд-во Атомиздат, 1979. 264 с.

7 Менушенков, А. П. Лазерная технология. Часть I / А. П. Менушенков, В. Н. Неволин. М. : Изд-во МИФИ, 1992. 160 с.

8 Дружинин, Э. А. Производства и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон / Э. А. Дружинин. М. : Изд-во 2007. 280 с.

9 Прокопчук, Н. Р. Электроформование нановолокон из раствора хитозана / Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, Д. В. Прищепенко, В. Д. Меламед // Полимерные материалы и технологии, 2015, Т.1, №2, С. 36–56.

10 Матвеев, А. Т. Получение нановолокон методом электроформирования / А. Т. Матвеев, И. М. Афанасов // Наука и технологические разработки. 2010. № 9. С. 87-91.