

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

**ПРОВОДЯЩЕЕ ТОНКОЕ ПОКРЫТИЕ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ,  
ПОЛУЧЕННОЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА  
НЕТКАНЫЙ МАТЕРИАЛ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 4 курса

по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Пчелкина Ильи Александровича

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.** Тонкие пленки широко применяются в качестве проводящих, диэлектрических, светоотражающих, и упрочняющих покрытий. Наиболее часто работы по производству таких пленок ведутся в научно-исследовательских институтах для получения новых инновационных и перспективных материалов, как для устройств микроэлектроники, так и для устройств наноэлектронной промышленности [1]. В настоящее время на различных предприятиях по производству микроэлектронной промышленной техники огромный спрос на нанесение тонких металлических (анодных и катодных) и диэлектрических пленок (покрытий) на различные поверхности. Покрытия называют анодными, если они изготовлены из металла с более отрицательным потенциалом, и катодным, если они состоят из металла с более положительным потенциалом [2].

Покрытия и изделия из тонких пленок имеют широкое распространение в различных областях производства техники, науки и в нашей повседневной жизни. Одним из наиболее перспективных способов нанесения тонких пленок является вакуумно-плазменный метод. В основном это связано с экологической безопасностью, высокой чистотой технологических процессов и качеством продукции. Такой процесс нанесения покрытий является наиболее эффективным, благодаря тому, что в ионизованном или возбужденном состоянии атомы и молекулы будут легче взаимодействовать друг с другом [3].

Целью дипломной работы является оптимизация процессов магнетронного распыления покрытия из нержавеющей стали на полиамидный нетканый материал

Для достижения поставленной цели выполнены следующие задачи:

1. Проведение научно-технического обзора вакуумного способа получения и характеристик проводящих (металлических) тонких пленок, принципа работы магнетронной системы, а также основных характеристик электроформованных нетканых материалов.

2. Проведение термической обработки части образцов нетканого материала при 100°C в течение 4ч для удаления излишков растворителя из материала.
3. Получение проводящего тонкого покрытия из нержавеющей, напыленной на нетканый материал с помощью магнетронного распыления в режиме постоянного тока, изменяя время напыления.
4. Исследование изменения морфологии поверхности нетканого полиамидного материала и толщины волокон нетканого материала до и после термической обработки и магнетронного распыления покрытия из нержавеющей стали.
5. Проведение контрольных испытаний (проверки) образцов путем измерения вольт-амперных характеристик и сопротивления в зависимости от времени магнетронного распыления.

Дипломная работа занимает 48 страниц, имеет 22 рисунка и 5 таблиц.

Обзор составлен из 20 информационных источников.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и обеспечивается постановка задач для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой описание проводящего тонкого покрытия, полученного методом магнетронного распыления и состоит из следующих подразделов: способы получения тонких пленок, метод магнетронного напыления тонких пленок, преимущества метода магнетронного распыления металлов и их сплавов на нетканый материал, основные характеристики нетканых материалов, полиамидные нетканые материалы.

Во втором разделе работы представлено получение проводящего тонкого покрытия из нержавеющей стали методом магнетронного распыления на нетканый материал. Он включает в себя такие подразделы, как проведение напыления покрытия из нержавеющей стали на полиамидный нетканый материал и измерение электрофизических характеристик пленки нержавеющей стали, нанесенной на нетканый материал методом магнетронного распыления.

## Основное содержание работы

**Способы получения тонких пленок.** Основные методы формирования тонких пленок можно условно разделить на четыре категории [1-3].

1. Физические способы - напыление пленок, при практически полном отсутствии химических реакций, либо в газовых средах, либо в вакууме [4].

2. Химические способы – пленки будут образовываться в ходе протекания химических реакций, либо во время ее осаждения, или в ходе последующей химико-технологической обработки.

3. Механические способы – пленки будут формироваться при помощи различных способов, связанных с механическим нанесением пленки на подложку.

4. Керамические способы – приготовление пленок по керамической технологии. По данному методу производится смешивание и спекание оксидных порошков с формированием покрытия.

**Метод магнетронного напыления тонких пленок.** В основе метода магнетронного напыления лежит распыление мишени в плазме в скрещенных электрических и магнитных полях в атмосфере рабочего газа, перенос выбитых атомов и осаждение их на подложках [5].

**Преимущества метода магнетронного распыления металлов и их сплавов на нетканый материал.** Метод магнетронного распыления реализуется в достаточно глубоком вакууме (порядка  $5 \times 10^{-5}$  мм рт. ст.) и позволяет наносить на ткани тонкие пленки металла или сплава, придающие тканям уникальный оттенок, например, перламутровый, или металлический блеск нержавеющей стали, титана, меди, золота, латуни, серебра, алюминия, бронзы и т. п. Способ позволяет наносить на текстильные материалы также соединения некоторых металлов с кислородом или азотом. Например, можно наносить на поверхность тканей нитрид титана, получая ткань, окрашенную «под золото» или ткани с перламутровым эффектом [6].

Данный способ практически не загрязняет окружающую среду. Отсутствует необходимость в использовании каких-либо химических

материалов, а, значит, — в очистке сточных вод, что должно компенсировать затраты, связанные с повышенным энергопотреблением оборудования в связи с необходимостью достаточно глубокого вакуумирования и использованием магнетрона. В отличие от других способов металлизации, способ магнетронного распыления позволяет достаточно тонко регулировать толщину металлического слоя, а значит и его сопротивление, что очень важно при создании структур с определенной проводимостью. Появление проводимости приводит к тому, что синтетические ткани или нетканые материалы для пошива специальной одежды приобретают антистатические свойства. Это весьма важно, например, для создания искробезопасных фильтров, используемых на взрывоопасных производствах [6-7].

**Основные характеристики нетканых материалов. Полиамидные нетканые материалы.** Нетканые материалы — материалы из волокон или нитей, соединённых между собой без применения методов ткачества. По своим свойствам, некоторые нетканые материалы, в качестве нетканых текстильных полотен, превосходят традиционный текстиль и обладают следующими характеристиками [7]:

1. Сочетание повышенной прочности и легкости нетканых текстильных полотен.
2. Повышенная устойчивость к износу и к механическим воздействиям (разрывам, протиранию, влиянию негативных факторов внешней среды).
3. Формирование различных по размеру и форме материалов.
4. Придание различных свойств (устойчивость к огню, водонепроницаемость или антибактериальные свойства) в зависимости от состава пропитки.
5. Однородность структуры, что исключает вероятность деформации, чрезмерного натяжения покрытия либо же нарушения его целостности.
6. Повышенный уровень плотности, что снижает до минимума испарение влаги с грунта, а, следовательно, и нормы полива.

7. Поддержание оптимального температурного уровня, благодаря чему почва прогревается значительно быстрее.

8. Продолжительный период использования (10 лет и более) при производстве и комбинировании различных типов волокон.

Полиамидные волокна отличаются высокой прочностью при растяжении, стойки к истиранию, многократному изгибу, обладают высокой химической стойкостью, морозоустойчивостью, устойчивостью к действию микроорганизмов [8]. Полиамидные нетканые материалы – синтетические термопластичные полимеры конструкционного назначения.

**Отработка процесса магнетронного распыления покрытия из нержавеющей стали.** Практическая часть работы состояла из трех этапов. На первом и втором этапе проводилась отработка процесса получения тонкого покрытия из нержавеющей стали, напыленных на стекло и кремний при разных технологических условиях. В результате эксперимента были получены образцы металлической пленки, различающиеся временем напыления и мощностью магнетронного распыления. Параметры полученных образцов приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Параметры полученных образцов металлических пленок на основе нержавеющей стали, напыленных на стекло и кремний

№ образца	Сила тока, мА	Напряжение, мВ	Время распыления, мин	Сопротивление, Ом
1	100	450	0,5	$3,07 \cdot 10^9$
2	100	450	1	$0,32 \cdot 10^6$
3	100	450	1,5	$0,01 \cdot 10^6$
4	100	450	2	3288
5	100	450	2,5	2195
6	100	450	3	900
7	100	450	3,5	655
8	100	450	4	490
9	100	450	4,5	347
10	100	450	5	237

Продолжение таблицы 1

№ образца	Сила тока, мА	Напряжение, мВ	Время распыления, мин	Сопротивление, Ом
11	100	450	4	282
12	120	450	4	155
13	140	450	4	138
14	160	450	4	125
15	180	450	4	97

**Проведение напыления покрытия из нержавеющей стали на полиамидный нетканый материал.** Проводилось напыление нержавеющей стали на нетканый материал на основе полиамида. 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).

**Измерение удельной массы и толщины нетканого материала с покрытием из нержавеющей стали.** Для контроля изменения параметров удельной массы и толщины образцов нетканого материала без распыления покрытия, до (образец №0.1) и после (образец №0.2) термообработки, а также после распыления покрытия из нержавеющей стали были проведены соответствующие измерения. Образцы отличались друг от друга временем напыления (2, 4, 6, 8, 10 минут) и наличием термообработки. Проводился расчет поверхностной плотности и толщины полученных материалов, результаты которого представлены для удобства в таблице 2. Стандартное отклонение результатов измерения параметров трех образцов для каждого времени распыления составило не более 3%.

Таблица 2 – Результаты измерения параметров образцов до и после термообработки нетканого материала, а также до/после распыления пленки нержавеющей стали марки 12X18H10T методом магнетронного распыления

№ образца	Время напыления, мин.	Изменение параметров образцов до/после напыления нержавеющей стали методом магнетронного распыления			
		до термообработки		после термообработки	
		$\rho$ , г/м <sup>2</sup>	t, мкм	$\rho$ , г/м <sup>2</sup>	t, мкм
0.1/0.2	0	3,7	32	5,6	43
1.1/1.2	2	4,7	33	6,4	46
2.1/2.2	4	4,8	34	6,8	51
3.1/3.2	6	4,9	34	7,2	52
4.1/4.2	8	5,0	34	6,9	55
5.1/5.2	10	5,2	36	7,5	56

**Исследование морфологии образцов нетканого материала с покрытием из нержавеющей стали.** Исследование морфологии образцов нетканого материала, изображения которой для всех образцов представлено в приложении А, проводилось на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе производства фирмы Tescan модели MIRA II LMU. Представлены изображения морфологии поверхности образцов нетканого материала до и после термообработки с характерными значениями толщины волокон. Обработка нетканого материала в муфельной печи привела к увеличению среднего размера волокон почти в 1,5 раза. Далее проводилось формирование металлического покрытия на поверхности нетканого материала, как до термообработки (рисунок 1), так и после термообработки (рисунок 2) при увеличении времени распыления с 2 до 10 минут. После обработки результатов электронной микроскопии проводился расчет среднего значения диаметра волокон исследуемых образцов. Наблюдается незначительное уменьшение (в 1,1 раза) среднего диаметра волокон нетканого материала с металлизацией без термообработки с  $240 \pm 43$  нм (рисунок 1а) до  $217 \pm 36$  нм (рисунок 1б), а также после термообработки - в 1,3 раза диаметра волокон с  $268 \pm 41$  нм (рисунок 2а)



до  $201 \pm 31$  нм (рисунок 2б) при увеличении времени распыления нержавеющей стали с 2 мин. до 10 мин.

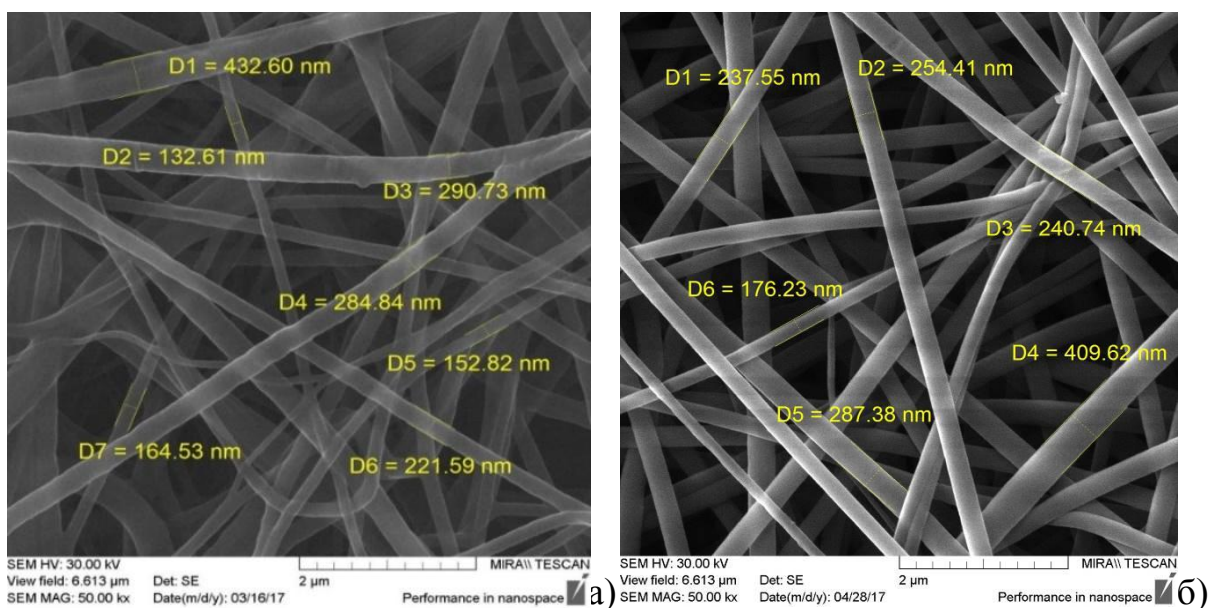


Рисунок 1 – СЭМ-изображения поверхности нетканого материала ПА-6 с покрытием из нержавеющей стали при времени распыления 2 минуты (а) и 10 минут (б) без термообработки

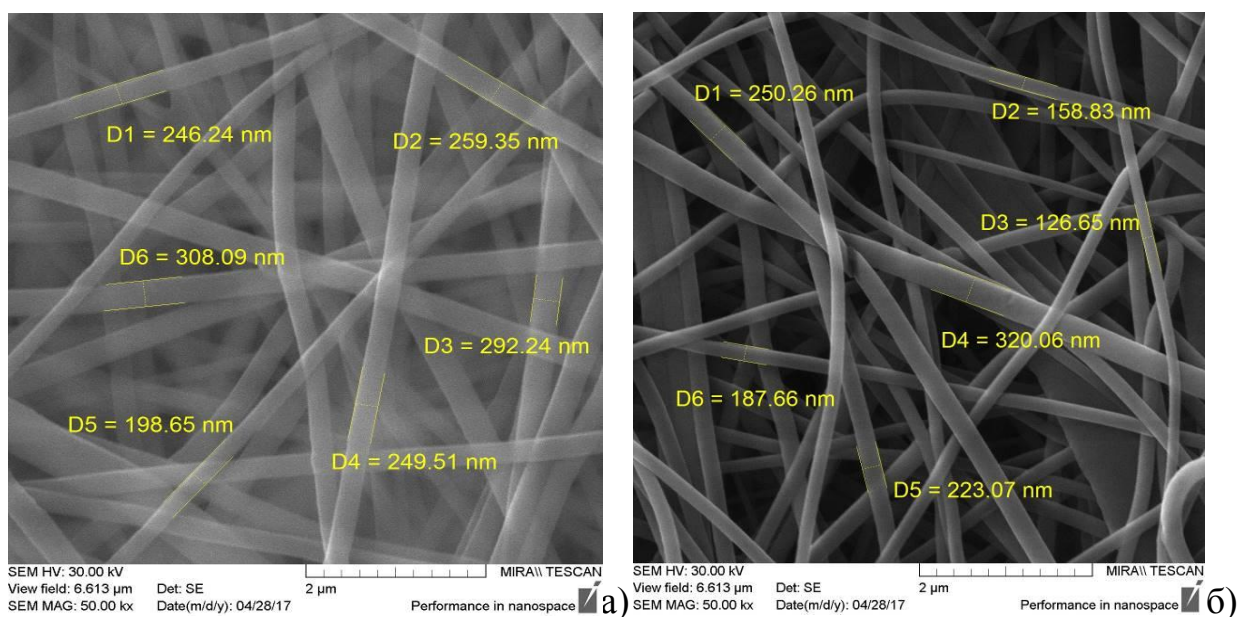


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхности нетканого материала ПА-6 с покрытием из нержавеющей стали при времени распыления 2 минуты (а) и 10 минут (б) после термообработки

После осаждения слоя металла на поверхность нетканого материала средний диаметр волокна должен увеличиться, что наблюдается для нетермообработанного материала. Однако наблюдается и обратный эффект:

после распыления нержавеющей стали средний диаметр волокон нетканого материала после термообработки незначительно уменьшился за счет испарения («вытягивания» из материала) остатков растворителя в вакуумной магнетронной распылительной системе.

**Измерение вольт-амперных характеристик нетканого материала с покрытием из нержавеющей стали.** Произведены расчеты среднего значения измеренного сопротивления образцов для определения изменения проводимости, а именно, установления зависимости уменьшения электрического сопротивления с увеличением времени распыления. Наблюдается уменьшение рассчитанного среднего значения сопротивления образцов на 7 порядков для образцов металлизированного нетканого материала без термообработки и на 5 порядков – для термообработанного металлизированного образца.

**Измерение прочности образцов нетканого материала с покрытием из нержавеющей стали.** В процессе измерения механической прочности в программу вносились следующие параметры образцов: размер образца нетканого материала (1x5 см) с/без напыленного покрытия, толщина (для каждого образца свое значение). В результате измерений были получены следующие параметры: предел прочности на разрыв в продольном направлении  $E$ , МПа и удлинение на разрыв  $\varepsilon$ , %. Показано, что нетканый материал ПА-6 после термообработки более прочный на разрыв (в 1,2 раза), но менее эластичный (в 1,5 раза), чем материал без термообработки.

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

- Получены металлические пленки на основе нержавеющей стали методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока, напыленные на стеклянные и кремниевые подложки для оптимизации процесса магнетронного распыления.
- Показано увеличение максимального значения силы тока вольт-амперной характеристики с 32 мкА при 1 мин распыления до 42 мА при 5 мин

распыления и с 35 мА до 100 мА, а так же при изменении силы тока распылительной системы силе от 100 мА, до 180 мА при 4 мин распыления.

- Наблюдается уменьшение рассчитанного среднего значения сопротивления образцов с 318 кОм при 1 мин распыления до 237 Ом при 5 мин распыления и с 282 Ом до 97 Ом и при 4 мин распыления и увеличении мощности распылительной системы.
- Установлено, что напыление металлических пленок на основе нержавеющей стали можно проводить в режиме постоянного тока при 100мА и выше при времени напыления свыше 3 минут.
- Проведен обзор и классификация нетканых материалов и методов их получения.
- Определен метод магнетронного распыления для получения металлизированного нетканого материала.
- Обработка нетканого материала в муфельной печи привела к увеличению среднего размера волокон почти в 1,5 раза.
- Получены металлические пленки на основе нержавеющей стали, напыленные на полиамидный нетканый материал до и после его термообработки.
- Показано, что при напылении покрытия нержавеющей стали удельная масса материала (поверхностная плотность), как без термообработки, так и после термообработки увеличивается на  $1,2 \pm 0,2$  г/м<sup>2</sup>.
- В результате магнетронного распыления был показан закономерный рост значения толщины покрытия из нержавеющей стали, соответствующий увеличению времени распыления в магнетронной системе. Наблюдается увеличение толщины металлизированного нетканого материала после термообработки на 10 мкм.
- По результатам электронной микроскопии наблюдается незначительное уменьшение среднего диаметра волокон материала без термообработки с  $240 \pm 43$  нм до  $217 \pm 36$  нм. Для термообработанного образца

металлизированного нетканого материала с увеличением времени распыления наблюдается такое же незначительное уменьшение диаметра волокон с  $268 \pm 41$  нм до  $201 \pm 31$  нм при увеличении времени распыления нержавеющей стали.

- Выявлено, что при напылении тонких пленок нержавеющей стали методом магнетронного распыления наблюдается обратная зависимость сопротивления пленки от длительности напыления. Изменение значений электрического сопротивления составило 7 порядков с увеличением времени магнетронного распыления с 2 минут до 10 минут с шагом в 2 минуты на термообработанный нетканый материал. Следовательно, происходит формирование проводящего тонкого покрытия из нержавеющей стали на поверхности нетканого материала.
- Дополнительно проведенное исследование прочности нетканого материала с покрытием из нержавеющей стали показало, что нетканый материал ПА-6 после термообработки более прочный на разрыв (в 1,2 раза), но менее эластичный (в 1,5 раза), чем материал без термообработки.

#### **Список использованных источников**

- 1 Кузмичев, А. И. Магнетронные распылительные системы / А. И. Кузмичев. Киев : Аверс, 2008. 244 с.
- 2 Майсел, Л. Физика тонких пленок. / Л. Майсел. М. : Мир, 1968. 396 с.
- 3 Курносов, А. И. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. / А. И. Курносов, В. В Юдин. М. : Высшая школа, 1986. 368 с.
- 4 Лойко, Н. Н. Введение в молекулярно-лучевую эпитаксию. / Н. Н. Лойко. М. : МИФИ, 2000. 48 с.
- 5 Буккель, В. Сверхпроводимость. / В. Буккель М. : Мир, 1975. 368 с.
- 6 Шмидт, В. В. Введение в физику сверхпроводников. / В. В. Шмидт М. : Наука, 2000. 393 с.

7 Антоненко, С. В. Получение и исследование наносистем: Лабораторный практикум. / С. В. Антоненко, И. Ю. Безотосный, Г. И. Жабрев, А. А. Тимофеев. М. : МИФИ, 2007. 72 с.

8 Александров, А. С. Влияние облучения на физические свойства перспективных сверхпроводников. / А. С. Александров, В. Е. Архипов, Б. Н. Гощицкий, В. Ф. Елесин. М. : Энергоатомиздат, 1989. 223 с.