

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
( **Н И У « Б е л Г У »** )

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИИ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**Кафедра материаловедения и нанотехнологий**

**СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ДИБОРИДА ТИТАНА ПОЛУЧЕНЫМИ МЕТОДАМИ  
ФИЗИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ (PVD-МЕТОДАМИ)**

**Выпускная квалификационная работа**

**Направление подготовки**

**22.04.01 Материаловедение и технологии материалов,  
магистерская программа «Конструкционные наноматериалы»**

**Семейханов Саят Сакенович**

Научный руководитель:

Зав. НИИ ионно-плазменных технологий,  
профессор кафедры материаловедения и  
нанотехнологий  
Колпаков А.Я.

Рецензент: к.т.н.  
Маслов А.И.

Белгород 2017

## Содержание

<b>Введение</b>	4
<b>Глава 1 Аналитический обзор</b>	6
1.1. Свойства, структура тонких пленок на основе диборида титана	6
1.2. Методы получения покрытий	15
1.3. Адгезия	28
<b>Глава 2 Методики исследования свойств покрытий</b>	40
2.1 Технология получения тонких пленок на основе слоев диборида титана	40
2.2. Исследование элементного состава методами рентгеноспектрального микроанализа	44
2.3. Исследование структуры покрытий методами электронной микроскопии	46
2.4. Исследование адгезионных характеристик	50
2.5. Исследование микротвердости	52
2.6. Исследование внутренних напряжений	55
<b>Глава 3 Результаты экспериментальных исследований, анализ полученных результатов</b>	58
3.1. Результаты исследований покрытия $TiB_2$	58
3.2. Анализ полученных результатов	64
<b>Выводы</b>	66
Список использованной литературы	67

## **Обозначения и сокращения**

PVD -PhysicalVaporDeposition(физические методы осаждения)

CVD – (chemicalvapordeposition) – химическоеосаждениепаров

ПЭМ- просвечивающий электронный микроскоп

СЭМ -сканирующий электронный микроскоп

РЭМ - растровый электронный микроскоп

XRD- дифракция рентгеновских лучей

RMS- реактивное магнетронное распыление

EDX - дисперсионное рентгеновскоеспектроскопия

XPS- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

FESEM- сканирующая электронная эмиссионная спектроскопия

## Введение

Борид титана ( $TiB_2$ ), который известен как керамическое соединение обладает высокими механическими, физическими и химическими свойствами, а именно: высокая твердость, хорошие износостойкость и коррозионная стойкость, высокие электрическая и термическая проводимости и хорошей химической инертностью. Эти свойства  $TiB_2$  делают его перспективным для различных применений в качестве твердого покрытия, коррозионно-стойких покрытий и антидиффузентов в микроэлектронных устройствах.

Диборид титана может быть использован в виде тонких твердых покрытий для повышения эксплуатационных характеристик различных изделий. Покрытия  $TiB_2$  могут быть получены различными физическими методами распыления (PVD методами), среди которых магнетронное распыление считается наиболее приемлемым благодаря сравнительно высокой скорости осаждения и сравнительно низкой температуре подложки. Однако имеются трудности использования покрытий на основе  $TiB_2$  для коммерческих и инженерных применений. Большая проблема в том, что они являются слишком хрупкими и имеют плохую адгезию к подложке вследствие их инертности и высоких внутренних напряжений.

**Объектом** исследования являются тонкие покрытия на основе диборида титана сформированные на универсальной установке для нанесения PVD-покрытий, оснащенной импульсным источником металлической плазмы и магнетронной распылительной системой серии APEL-MRE 95-120.

**Предметом** исследования являются структура, микротвердость, внутренние напряжения и адгезионные свойства тонких покрытий диборида титана.

**Целью** данной работы является поиск новых путей повышения адгезии покрытий диборида титана к подложке, в частности применение магнетронных распылительных систем, работающих в несбалансированном

режиме, а также высокоточных распылительных систем, работающих в импульсном режиме.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Составление аналитического обзора по теме исследования
2. Получение тестовых образцов для исследований
3. Освоение методик проведения эксперимента
4. Исследование структуры покрытий методами электронной микроскопии
5. Исследование элементного состава методами рентгеноструктурного микроанализа
6. Исследование микротвердости
7. Исследование адгезионной прочности
8. Исследование внутренних напряжений
9. Анализ полученных результатов

### **Научная новизна работы**

Установлено, что адгезионные характеристики покрытий диборида титана на подложке из твердого сплава с подслоем титана и без него, полученных в несбалансированном режиме работы магнетрона, практически одинаковы и определяются критической нагрузкой 63 – 64 Н, что существенно превышает значения, приведенные в публикациях.

## Глава 1 Аналитический обзор

### 1.1 Свойства, структура тонких пленок на основе диборида титана

Борид титана, который хорошо известен как керамическое соединение, обладает отличными механическими, физическими и химическими свойствами, такими как высокая твердость, хорошая износостойкость и коррозионная стойкость, высокая электрическая и термическая проводимость и хорошей химической стабильностью [1]. Превосходные свойства  $TiB_2$  делают его широко изучаемым для различных применений, в частности, для твердого покрытия, коррозионно-стойких покрытий, и использование пленок в качестве диффузионных барьеров для микронаноструктурных устройств. Монослойные пленки  $TiB_2$  осаждаются различными PVD методами, среди которых магнетронное распыление считается легким методом для получения  $TiB_2$  покрытий, благодаря сравнительно высокой скорости осаждения и низкой температуре осаждения к подложке. Однако это недостаточно, чтобы производить  $TiB_2$  с механической чистотой, которая необходима для коммерческих и инженерных применений. Большая проблема распыленных  $TiB_2$  пленок - они являются слишком хрупкими и имеют плохую адгезию из-за высокого остаточного напряжения [2-8]. Адгезия покрытий  $TiB_2$  распыленных на быстрорежущую сталь ниже чем 5Н [7,9]. Высокое остаточное напряжение которое генерируется в пленках может повлиять на их свойства напрямую, например, на адгезию, прочность соединения, трибологические свойства, и т.д. [10-11]. Кроме того, избыточное остаточное напряжение, которое существует в пленках может вызвать образование дефектов и расслаивание на границе раздела. Фактически, по сравнению с другими механическими свойствами, адгезия непосредственно влияет на срок службы пленок, особенно, которые используются в трибологических применениях.

В последнее время многие исследования были направлены, для того чтобы улучшить адгезию монослойных пленок  $TiB_2$ . Бергер и др. [12] обнаружили, что адгезия покрытий  $TiB_2$ , нанесенных путем переключения

напряжения смещения подложки отрицательного на положительный была улучшена почти на 60% по сравнению с пленками без применения такого смещения. Панич и Сан [13] сообщили, что применение смещения на подложке при получении покрытий  $TiB_2$  может повысить адгезию. Кроме того, Богван др. [14] также обнаружили, что слой нитрида может значительно улучшить адгезию пленок  $TiB_2$  напыленных на стали H13.

Адгезия покрытий  $TiN$  и  $AlN$  значительно усиливалась в следующих комбинациях:  $Ti / TiN$  [16] и  $Al / AlN$  [17]. Слой титана был более мягким слоем, и была сделана попытка усилить адгезию пленки  $TiB_2$  на основе этой уникальной структуры. Кроме того, слой титана может уменьшить несоответствие между  $TiB_2$  пленкой и подложкой, и в сочетании с жестким слоем  $TiB_2$  использовался для изготовления двухслойных или многослойных пленок. Были исследованы микроструктура, твердость и адгезия монослойных пленок  $TiB_2$  и многослойных пленок  $[Ti / TiB_2]_n$  ( $n$  - период пленок). Кроме того, эффекты количества периодов на адгезию многослойных пленок с различными периодами были обсуждены в деталях. Монослойные пленки  $TiB_2$  и многослойные пленки  $[Ti / TiB_2]_n$  получали методом магнетронного распыления. Для распыления мишени, были использованы спеченная мишень  $TiB_2$  (99,9%) и металлическая мишень  $Ti$  (99,95%) диаметром 50 мм. Мишени  $Ti$  и  $TiB_2$  были помещены в камеру из нержавеющей стали на расстоянии 50 мм (субстрат-магнетрон). В качестве субстрата использовали образцы из нержавеющей стали AISI 316L с размерами 10 мм × 10 мм × 1 мм. Образцы полировали шлифовальной бумагой с абразивом из карбида кремния, затем обрабатывали путем электрохимической полировки. Затем образцы подвергали очистке в ультразвуковых ваннах с ацетоном и этанолом. Наконец, при мощности 60 Вт субстраты были очищены  $Ag^+$  (высокая чистота 99,9%) травлением при 4 Па в течение 10 мин перед процессом осаждения. Камера осаждения была откачана до давления  $5 \times 10^{-5}$  Па перед осаждением. Во время осаждения всех пленок, газ  $Ag$  напускали в вакуумную камеру с расходом 20 мл / мин.

Монослои пленок  $TiB_2$  были осаждены при мощности 120 Вт, с рабочим давлением 0,7 Па и температуре подложки  $350^\circ C$ . Для многослойной пленки  $[Ti / TiB_2]_n$ , слои  $Ti$  и  $TiB_2$  были последовательно получены при D.C. мощности 40 Вт и температуре подложки  $150^\circ$ . Толщина слоя  $Ti$  - 25 нм, слоя  $TiB_2$  - 125 нм.  $[Ti / TiB_2]_n$ , многослойные пленки были альтернативно изготовлены путем механического затвора, и наносились с  $n = 1, 2, 3$ . Пленочные структуры характеризовались с использованием «Thermo ARL X'tra» дифракцией рентгеновских лучей (XRD) и оснащен  $Cu K \alpha$  излучением, а угол измерения ( $2\theta$ ) был в диапазоне от  $20^\circ$  до  $80^\circ$  с интервалом  $0,02^\circ$ . Морфология пленок исследовалась с использованием Hitachi Limited S4800 Сканирующей электронной эмиссионной микроскопии (FESEM). Наноиндентирование было использовано для определения твердости пленок с использованием кривой «нагрузки-разгрузки» прибором «Hysitron TriLab» с индентором Берковича. Принцип наноиндентирования был подробно описан в работе [18]. Для надежности результатов, были сделаны три индентирования в каждом эксперименте, чтобы найти средние результаты твердости. Для оценки адгезии был использован скретч-тест. Адгезию оценивают по тому значению нагрузки, при которой профиль акустической эмиссии и соответствующий коэффициент трения имеет резкое изменение во время испытаний царапинам.

Рентгенограммы монослоя пленки  $TiB_2$  и многослойных пленок  $[Ti / TiB_2]_n$  с различными периодами, нанесенных на подложки AISI 316LSS, показаны на рисунке 1. Пики AISI 316LSS ( $\gamma$ -Fe фазы) были очевидны. В монослойных пленках  $TiB_2$  были дифракционные пики (001) и (100), но интенсивность (001) пика была выше, чем у (100) пика. Это указывает на то, что микроструктура пленок  $TiB_2$  имеет преимущественную ориентацию (001). Это преимущественная ориентация также была обнаружена на подложках Si (100) [19]. Явление можно интерпретировать таким образом, что пленки на подложках, как правило растут на плоскости с самой низкой поверхностной свободной энергией, параллельно поверхности пленки.

Установлено, что в многослойных пленках  $[\text{Ti} / \text{TiB}_2]_n$  с различными периодами четко выставлены дифракционные пики, и взаимное соотношение величины изменилось с увеличением периодов. Для слоев  $\text{Ti}$ , интенсивность (100) пиков постепенно усилены с увеличением периодов. Преимущественное направление было также найдено в распыленных  $\text{Ti} / \text{TiN}$  многослойных пленках [20].

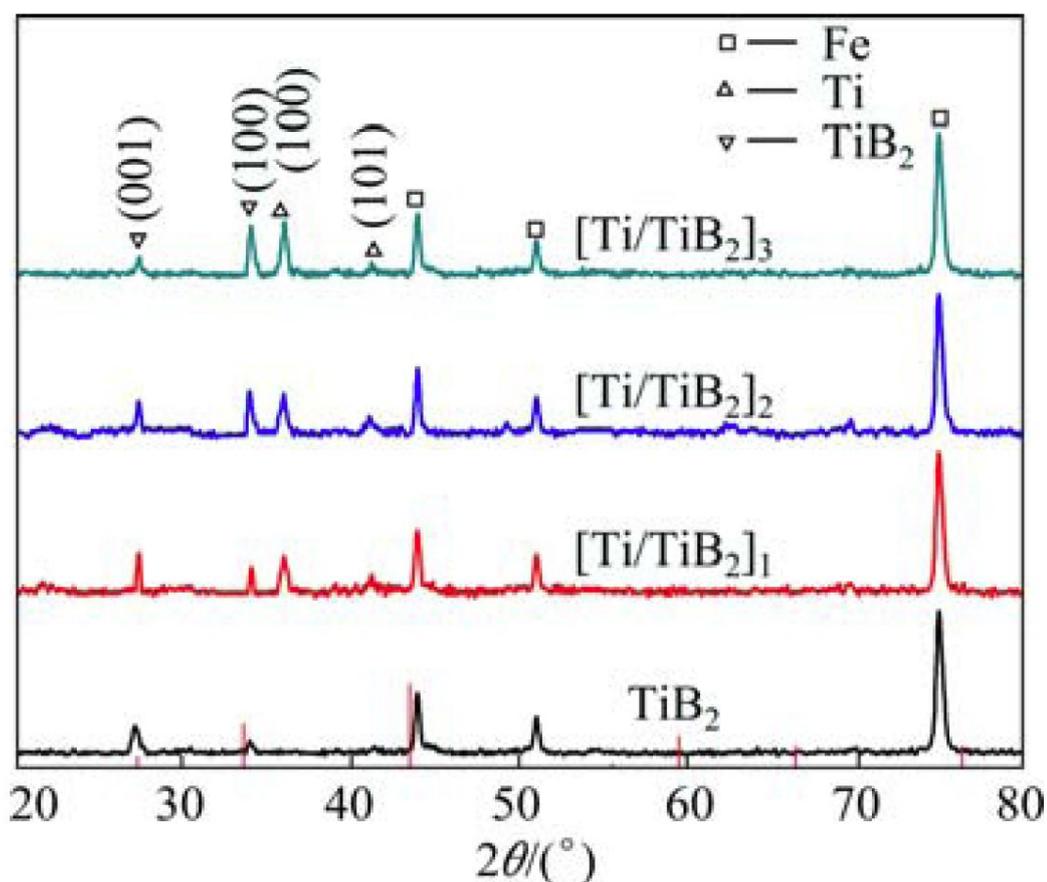


Рисунок 1. Рентгенограммы пленки  $\text{TiB}_2$  и многослойных пленок  $[\text{Ti} / \text{TiB}_2]_n$ , нанесенных на AISI 316LSS с различными периодами

Рисунок 2 представляет изображения поперечного сечения монослойных пленок  $\text{TiB}_2$  и многослойных пленок  $[\text{Ti} / \text{TiB}_2]_n$ , можно увидеть, что многослойные пленки  $[\text{Ti} / \text{TiB}_2]_n$  были сформированы из слоев  $\text{Ti}$  (25 нм) и  $\text{TiB}_2$  слоев (125 нм), которые были осаждены в качестве альтернативы.

Анализируя изображения пленок, полученных с помощью FESEM, мы видим, что была получена очень хорошая морфология, а поперечное сечение обладало чрезвычайной плотностью и однородностью.

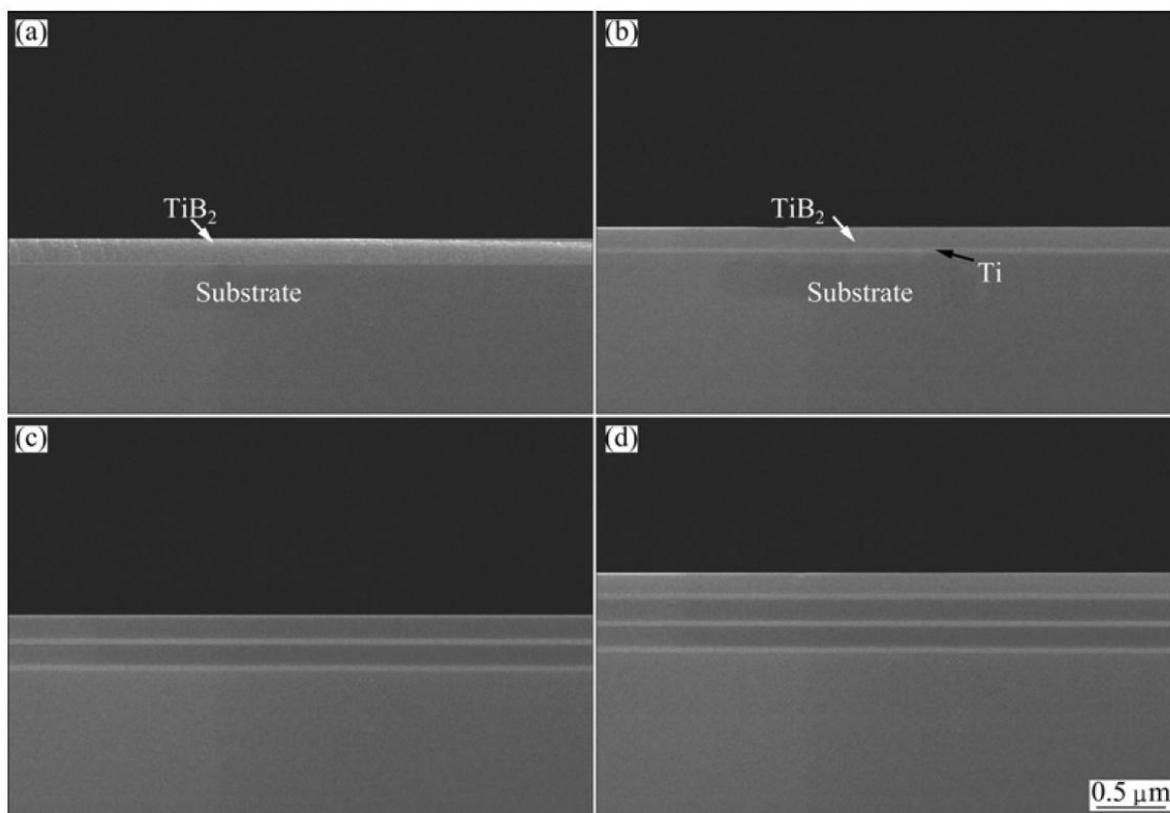
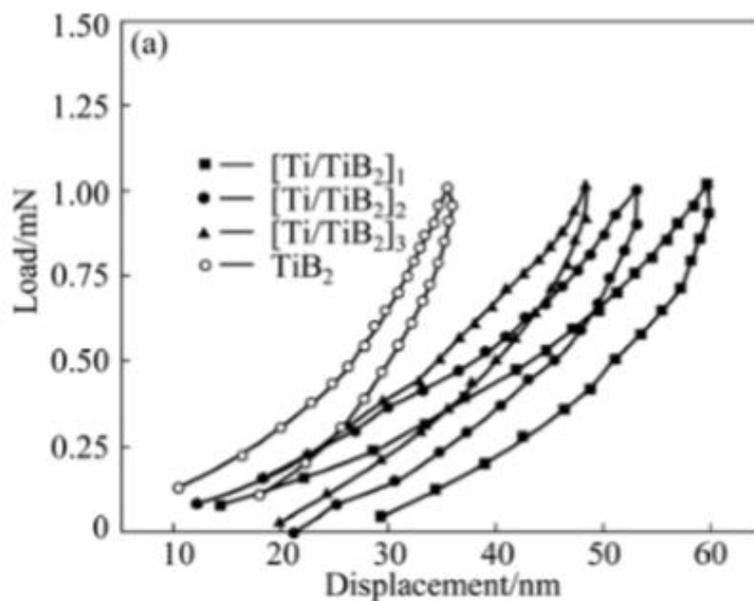


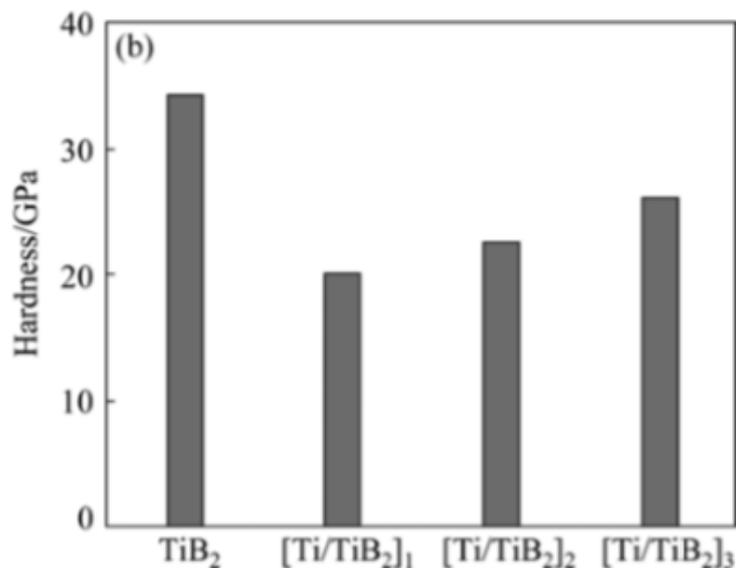
Рисунок 2. Морфология поперечного излома монослоя пленки  $\text{TiB}_2$  (a), и многослойных пленок  $[\text{Ti} / \text{TiB}_2]$  1 (b),  $[\text{Ti} / \text{TiB}_2]$  2 (c) и  $[\text{Ti} / \text{TiB}_2]$  3 (d)

На рисунке 3 (a) представлены кривые нагрузки-разгрузки наноиндентирования многослойных пленок  $[\text{Ti} / \text{TiB}_2]_n$  и пленок  $\text{TiB}_2$ . Было обнаружено, что твердость многослойных пленок сильно зависит от периодов. В случае  $[\text{Ti} / \text{TiB}_2]$  1, была получена относительно низкая твердость равная 20 ГПа. С увеличением периодов, твердость повышается до максимальной величины 26 ГПа, который был получен в  $[\text{Ti} / \text{TiB}_2]$  3 многослойных пленках. Это было похоже на твердость пленок  $\text{TiB}_2$  напыленных на азотированного AISI H13 сталя в диапазоне от 20 до 30 ГПа [14]. Твердость многослойных пленок была увеличена с увеличением периода

из-за большего количества интерфейсов, генерируемых между Ti и TiB<sub>2</sub>слоев. Многослойные пленки [Ti / TiB<sub>2</sub>]<sub>n</sub>с большими периодами имеют несколько интерфейсов и перемещение дислокаций затруднено [21].



а)



б)

Рисунок 3. Кривые нагружения-разгружения (а) и твердость (б) для монослоя пленки TiB<sub>2</sub> и [Ti / TiB<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, где многослойные пленки n = 1, 2, 3

Кроме того, размер зерен уменьшился в пленках TiB<sub>2</sub> с увеличением периода и повышена твердость многослойных пленок [22]. Тем не менее, по сравнению

с твердостью монослойной пленки  $TiB_2$  (33 ГПа), меньшая твердость многослойной твердости пленок может быть связанос эффектом прилегающего мягкого слоя  $Ti$ . В результате диффузии атомов между слоем  $Ti$  и прилегающей  $TiB_2$  слоя, интерфейсы многослойных пленок оказались композиционно градиентной зоной, которая привела к потере повышение твердости. Напротив, значительное повышение твердости наблюдалась в  $Ti / TiB_2$  многослойных пленках с периодом модуляции в диапазоне от 1,1 до 9,8 нм в сравнении с  $Ti$  и  $TiB_2$  однослойных пленок [23].

В работе [24] представлено лазерная автоматизированная аддитивная технология применялась для получения наночастиц  $TiB_2$ , которые были укреплены композиционным материалом Inconel 625. Изучили влияние добавок нано  $TiB_2$  на микроструктуру, микротвердость, износостойкость и механические свойства композита. Результаты рентгеноструктурного анализа и сканирующего электронного микроскопа подтверждают, что лазерное автоматизированное аддитивное производство обработанное композитом Inconel 625/ нано  $TiB_2$ , состоит из одиночных длинных столбчатых зерен вдоль строения в направлении с частицами концентрации  $TiB_2$  на границах зерен. Механическое тестирование показало, что лазерная автоматизированная аддитивная технология, обработанная композитом Inconel 625/nano-  $TiB_2$ , обладала превосходными растяжимыми свойствами ( $\sigma_{UTS} \approx 1020$  МПа,  $\sigma_{0.2YS} \approx 714$  МПа,  $\delta \approx 19\%$ ) относительно высокой микротвердостью ( $HV_{0.2} = 347$ ) и хорошим абразивным сопротивлением ( $COF \approx 0.39$ ).

В публикации [25] осаждали пленки на основе сплава  $TiB_2$  на инструментальной стали с помощью *динамического смещения ионов (DIM)* с использованием либо 320 кэВ ионов  $Ar^{2+}$  или ионов 320 кэВ  $He^{2+}$ . Поток атомов осаждали, распыляя мишени  $TiB_2$  с интенсивными ионными пучками  $Ar^+$  при 1,2 кэВ, источником ионов использовали источник ионов типа Кауфмана. Микроструктура пленок исследовали просвечивающей электронной микроскопией, в режиме на просвет. Признано,

чтокристаллизация индуцируется DIM, и чтосмешивание интерфейса (переходных слоев) оказывает благоприятное влияние на характеристики адгезии покрытия. Относительное увеличение микротвердости по Виккерсу для подложки из инструментальной стали с покрытием составляет порядка 23%. Внутреннюю твердость для 1 мкм покрытий  $TiB_2$  на этих подложках увеличили предполагаемо до 2200 кгс мм<sup>-2</sup>, путем применения модели композитной твердости.

В статье [26] были исследованы микроструктура, механические и триботехническиесвойства композита WC-  $TiB_2$ относительно нержавеющей стали 201. По мере увеличения содержания  $TiB_2$ от 10% до 30%,относительная плотность и механическиесвойства и характеристики увеличивались, а также уменьшались дефекты в микроструктуре. Коэффициент трения не только уменьшается с увеличением скорости скольжения, но и уменьшается с увеличением приложенной нагрузки. В формировании и разрушении композиционных покрытий в контактной поверхности, важную роль играют механизм абразивного износа. Удельная скорость износа WC-  $TiB_2$  композитов возрасталас увеличением нормальной нагрузки и скорости скольжения, соответственно. WC-30%, композиты  $TiB_2$  показали лучшие трибологическиесвойства, чем при WC-10% композита $TiB_2$  и WC-20% от веса композита $TiB_2$ . По нашему мнению, необходимо было бы увеличить содержание WC свыше 30%, а иначе бы исследование не имело бы завершенного характера.

В исследовании [27], градиентные композиционные покрытия Ti /  $TiB_2$  /  $MoS_2$  наносились с помощью несбалансированного магнетронного распыления (CFUBMS). Структурныесвойства градиентных композиционных покрытии Ti /  $TiB_2$  /  $MoS_2$ анализировали с помощью энерго-дисперсионной спектроскопии (EDS), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и рентгеновской дифракции (XRD), и твердость покрытий измеряли с помощью тестера микротвердомера, адгезионные и усталостныесвойства покрытий оценивали с помощью скретч-теста в двух режимах. В

многорежимной работескольжение-усталость использовалась включенная многопроходная царапина поодному и тому жеследу которая была задана изначально, в различной части которого была разная нагрузка (однонаправленноскольжение), а также был использован стандартный способ с нарастающей нагрузкой. Механизмы неудачных экспериментов были обсуждены согласно микроскопическим экспертизам изображения скретч следов. Градиентные композиционные покрытия Ti / TiB<sub>2</sub> / MoS<sub>2</sub> имеют плотную и не столбчатую структуру. Рентгеновские дифракционные картины содержали преимущественно пики MoS<sub>2</sub> (002) и TiB<sub>2</sub> (100). Токи мишени значительно влияли на изменение толщины и твердости покрытий. Адгезия и сопротивление к усталостным нагрузкам покрытий улучшились с увеличением твердости и толщины, и с уменьшением соотношения Ti / Mo к S / Mo.

В работе [28] аппаратура была специально разработана для измерения микротрения и адгезии. Нагрузка была в диапазоне 10-2000  $\mu\text{N}$  и в горизонтальном направлении со скоростью 10-400  $\mu\text{m/s}$ . Объект был протестирован с использованием шарика из стали диаметром 0,7 мм как объект для измерения микротрения и адгезии в слое Si (100) и в пленке TiB<sub>2</sub>. Были изучены влияние времени паузы, скорости и нагрузки. Результаты показывают, что максимальные статические и силы трения скольжения у Si (100) и пленки TiB<sub>2</sub> растут с увеличением нагрузки. На низких скоростях, влияние скорости на силу трения значительное (скорость оказывает значительное влияние на силу трения). Адгезия слоев Si(100) и пленок TiB<sub>2</sub> увеличиваются по мере увеличения паузы, достигая стабильных значений приблизительно после 3000 с. У пленок TiB<sub>2</sub> значительно меньше адгезия и сила микротрения, чем у слоев Si (100).

В публикации [29], покрытия диборида титана (TiB<sub>2</sub>) были нанесены на неподвижные и вращающиеся образцы из быстрорежущих сталей методом магнетронного напыления TiB<sub>2</sub>. Структура и твердость покрытий и адгезия основания покрытия были исследованы с помощью рентгеновской

дифракции, сканирующей электронной микроскопии савтоэлектронным эмиттером, наноиндентированием и микроскретчтестом. Результаты показывают, что вращение подложки оказывает значительный эффект наструктуру и свойства. Было установлено, что с вращением подложки покрытие  $TiB_2$  показывает столбчатую структуру с произвольной ориентацией и относительно низкую твердость, и адгезию покрытия к подложке. С другой стороны, без вращения подложки, покрытие  $TiB_2$  показывает прочную (001) плотную текстуру, мелкозернистую структуру. Твердость и адгезия покрытий пленка–подложка, нанесенных на неподвижных подложках намного выше, чем осаждаемых на вращающихся подложках. Наблюдаемые явления были обсуждены с точки зрения энергии распыленного потока, который меняется в зависимости от расстояния подложка-мишень во время смещения.

## **1.2 Методы получения покрытий $TiB_2$**

В работе [30] описаны некоторые методы, которые могут применяться для получения покрытий диборида титана. Методы и оборудование для получения твердых покрытий  $TiB_2$ : ионно-плазменные методы распыления, магнетронное распыление.

### *Магнетронное распыление*

В настоящее время для нанесения твердых покрытий широко используют магнетронный метод распыления. Этот метод является наиболее эффективным из существующих методов ионно-плазменного распыления и поэтому используется большинством компаний, выпускающих оборудование для нанесения износостойких твердых покрытий.

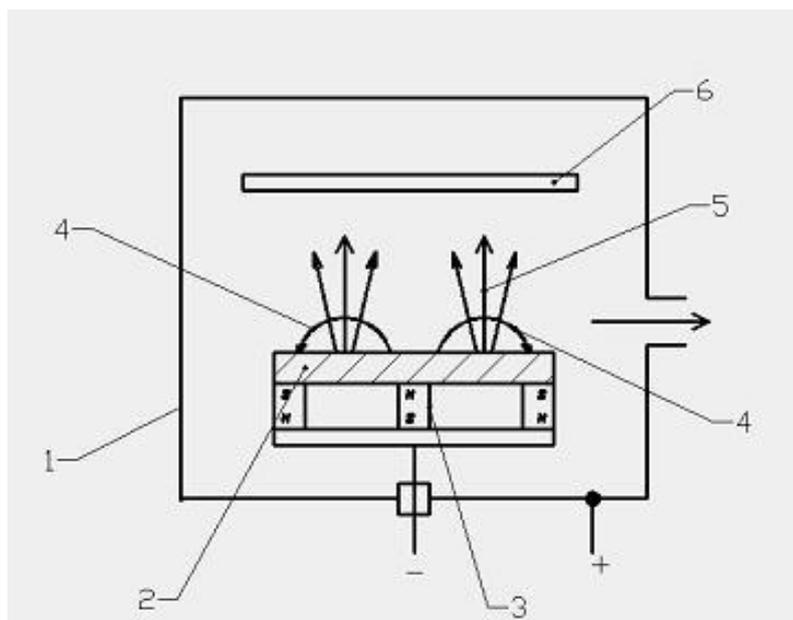


Рисунок 4. Схема магнетронного распылительного устройства: 1 – корпус вакуумной камеры, 2 – распыляемая мишень, 3 – магнитная система, 4 – силовые линии магнитного поля арочного типа, 5 – поток распыляемого материала мишени, 6 – подложка

Схема магнетронной системы распыления приведена на рис. 4. Распыление материала мишени 2 осуществляется ионами рабочего газа, чаще всего аргона. На мишень подается отрицательный потенциал порядка 300 – 1000В относительно корпуса вакуумной камеры 1, который обычно заземляется. Система магнитов 3 обеспечивает получение магнитного поля арочного типа 4, которое локализует аномальный тлеющий разряд у поверхности мишени. Электроны плазмы замагничены и могут свободно передвигаться только вдоль силовых линий магнитного поля, что существенно увеличивает степень ионизации плазмы. Высокая скорость распыления материала мишени обусловлена высокой плотностью ионного тока, приходящего на мишень. Степень ионизации материала мишени не превышает нескольких процентов, что является недостатком этого метода распыления, так как не позволяет эффективно ускорять распыляемый материал мишени. Кроме того, коэффициент распыления некоторых

материалов, в частности графита, очень низок, что определяется высокой энергией сублимации графита и, кроме того, малым отношением массы атома углерода к массе иона аргона (безразмерный коэффициент  $\alpha$  в выражении для коэффициента распыления).

Рассмотренные нами методы ионно-плазменного распыления имеют несколько существенных преимуществ по сравнению с термическими методами распыления. Во-первых, это возможность распыления тугоплавких материалов и реализация процессов реактивного распыления в среде активных газов, что необходимо для получения твердых покрытий TiN, TiAlN и т.д. Во-вторых, получать покрытия на большой поверхности достаточно однородные по толщине и, кроме того, существенно упростить процесс получения покрытий за счет возможности многократного использования мишени. Основным недостатком метода является недостаточная степень ионизации распыляемого материала, что не позволяет регулировать в широких пределах энергию частиц приходящих на подложку.

#### *Вакуумно-дуговое распыление*

Особенностью этого вида разряда является то, что для его существования нет необходимости в рабочем газе. Этот разряд существует в вакууме и продуктах эрозии одного из электродов, в частности катода для катодной формы дуги. Вакуумная дуга характеризуется низким напряжением горения разряда (10 – 40 В) и большой плотностью тока плазмы у поверхности катода.

Генератором плазмы в вакуумно-дуговом разряде является яркосветящееся катодное пятно на поверхности катода, в котором сконцентрирована практически вся энергия разряда и в котором происходят основные процессы: испарение материала катода, ионизация, превращение в плазму и ускорение ионов. Визуально, катодные пятна находятся в постоянном движении, но это движение связано с погасанием одних пятен и возникновением новых в непосредственной близости от старых.

Катодное пятно обладает внутренней структурой, а именно, оно состоит

из отдельных ячеек. Необходимо отметить, что плотность тока в катодном пятне вакуумной дуги порядка  $10^7 \text{ А/см}^2$ . Каждое элементарное катодное пятно переносит вполне определенный ток, по мере увеличения тока дуги увеличивается количество катодных пятен.

Экспериментально установлен минимальный пороговый ток существования дугового разряда  $i_0$ , который соответствует току, приходящемуся на одно катодное пятно. Для  $\text{Bi} \approx 4 \text{ А}$ ;  $\text{Zn} \approx 10 \text{ А}$ ;  $\text{Pb} \approx 8 \text{ А}$ ;  $\text{Al} \approx 25 \text{ А}$ ;  $\text{Cu} \approx 100 \text{ А}$ ;  $\text{Ag}, \text{Fe} \approx 60-100 \text{ А}$ ;  $\text{Cr} \approx 70 \text{ А}$ ;  $\text{C} \approx 200 \text{ А}$ ;  $\text{Mo} \approx 150 \text{ А}$ ;  $\text{W} \approx 300 \text{ А}$ . В общем случае

$$i_0 \approx T_{\text{кин}} \sqrt{\chi}, \quad (1)$$

где  $T_{\text{кин}}$  - температура кипения материала катода,  $\chi$  - теплопроводность.

Важной характеристикой вакуумно-дугового разряда является коэффициент эрозии материала катода  $\mu$ , который измеряется в г/Кл

$$\mu = \frac{m}{Q} = \frac{m}{It}, \quad (2)$$

где  $m$  - масса испаренного материала катода,  $Q$  - величина заряда,  $I$  - ток дугового разряда,  $t$  - время существования дугового разряда.

В таблице 1 приведены значения коэффициента эрозии для некоторых материалов.

Таблица 1. Значения коэффициента эрозии для некоторых материалов

Материал катода	$T_{кин}$ , К	Коэффициент эрозии $\mu$ , г/Кл
Cd	1038	$6,55 \cdot 10^{-4}$
Zn	1180	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Mg	1380	$0,36 \cdot 10^{-4}$
Ag	2483	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Al	2740	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Cu	2668	$1,15 \cdot 10^{-4}$
Cr	2956	$0,4 \cdot 10^{-4}$
Ni	3003	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	3343	$0,73 \cdot 10^{-4}$
Ti	3558	$0,52 \cdot 10^{-4}$
C	4173	$0,17 \cdot 10^{-4}$
Mo	4923	$0,47 \cdot 10^{-4}$
W	5973	$0,62 \cdot 10^{-4}$

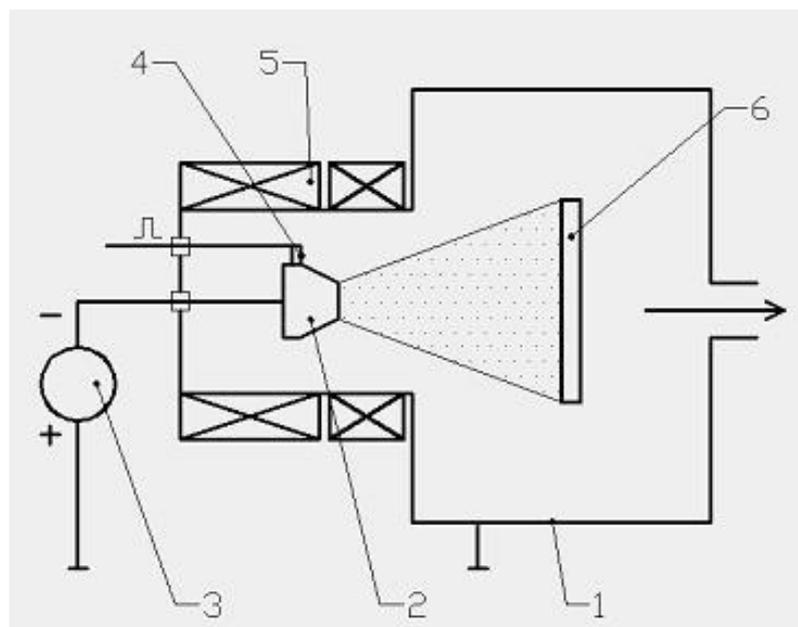


Рисунок5. Схема вакуумно-дугового распылительного устройства: 1 – корпус вакуумной камеры, 2 – расходуемый катод, 3 – источник питания, 4 – поджигающий электрод, 5 – магнитная система, 6 – подложка

На рис. 5 приведена схема вакуумно-дугового распылительного устройства. Расходуемый катод 2 подключен к отрицательному выводу источника питания 3, анодом является корпус вакуумной камеры 1. Для инициации разряда на поджигающий электрод 4 подают маломощный импульс поджига, в результате которого на боковой (нерабочей) поверхности катода возникает катодное пятно, которое магнитным полем магнитной системы 5 переводится на рабочую торцевую поверхность.

Основными преимуществами вакуумно-дуговых систем получения покрытий является высокая степень ионизации продуктов эрозии материала катода, что позволяет осуществлять электростатическое ускорение ионов плазмы, а также управлять плазменным потоком с использованием магнитного поля. Кроме того, такие системы в наибольшей степени пригодны для реактивных методов получения твердых покрытий, обладающих высокой твердостью и стойкостью к истиранию.

На рис. 6 приведена схема вакуумно-дугового распылительного устройства, работающего в импульсном режиме, используемого для получения углеродных алмазоподобных покрытий. Источником питания этого устройства является емкостной накопитель 5, заряжаемый от источника постоянного тока. Расходуемый катод 4, изготовленный из графита, подключен к отрицательному выводу емкостного накопителя 5, анод – к положительному выводу накопителя. Для инициации разряда в этой системе используют кольцевой узел поджига 3, который генерирует импульсный поток плазмы в направлении катода 4, что вызывает появление катодных пятен на его торцевой поверхности. Катодные пятна, показанные на рис. 7, генерируют ускоренный пучок углеродной плазмы в направлении подложки 6.

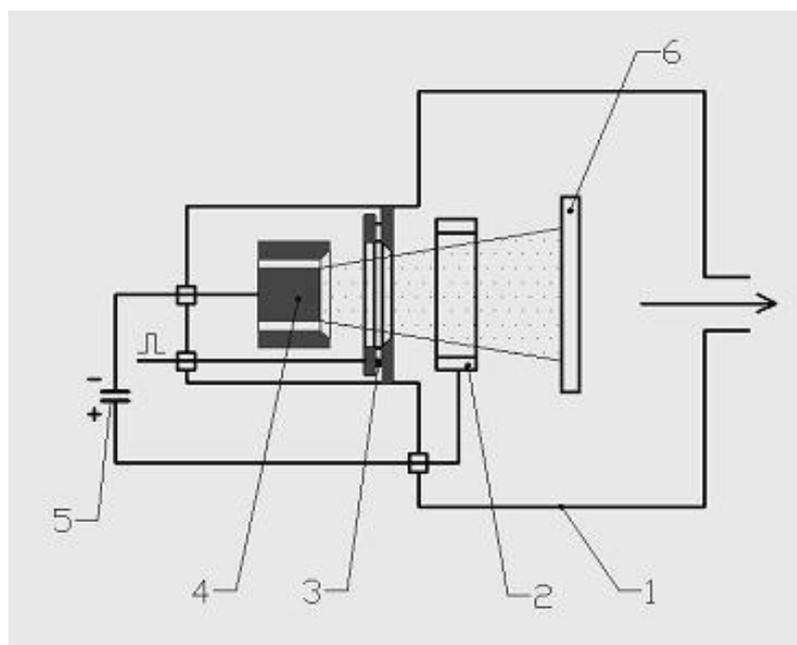


Рисунок 6. Схема вакуумно-дугового распылительного устройства, работающего в импульсном режиме: 1 – вакуумная камера, 2 – анод основного разряда, 3 – кольцевой узел поджига, 4 – графитовый катод основного разряда, 5 – емкостной накопитель, 6 – подложка



Рисунок 7. Фотография катодных пятен на поверхности графитового катода

Преимуществом импульсных систем является возможность получения плазмы большей плотности, по сравнению с устройствами непрерывного действия, а также возможность ускорения плазменного потока за счет больших токов разряда. Кроме того, импульсный режим работы позволяет дозировать тепловую нагрузку на подложке для поддержания температурного режима.

Общим недостатком вакуумно-дуговых устройств является большое количество макрочастиц в продуктах эрозии катода, что ухудшает свойства получаемых покрытий. Для устранения этого недостатка используют различные устройства очистки плазменного потока от макрочастиц, основанные на электромагнитном разделении заряженных и незаряженных частиц. Один из конструктивных вариантов такой системы приведен на рис. 8.

Принцип действия этих устройств основан на законах плазмооптики. Электроны плазмы, генерируемой катодными пятнами, существующими на катоде 2, замагничиваются магнитным полем катушек 3, расположенных на плазмоводе 4, представляющем собой четверть тора. Ионы плазмы, увлекаемые электронами, движутся внутри плазмовода по направлению к подложке 6, расположенной в вакуумной камере 1.

Незаряженные макрочастицы, капли, присутствующие в продуктах эрозии катода, оседают на поверхности плазмоведа 4, не попадая на подложку 6. Устройства такого типа позволяют повысить качество получаемых покрытий, однако существенно уменьшают скорость нанесения покрытий.

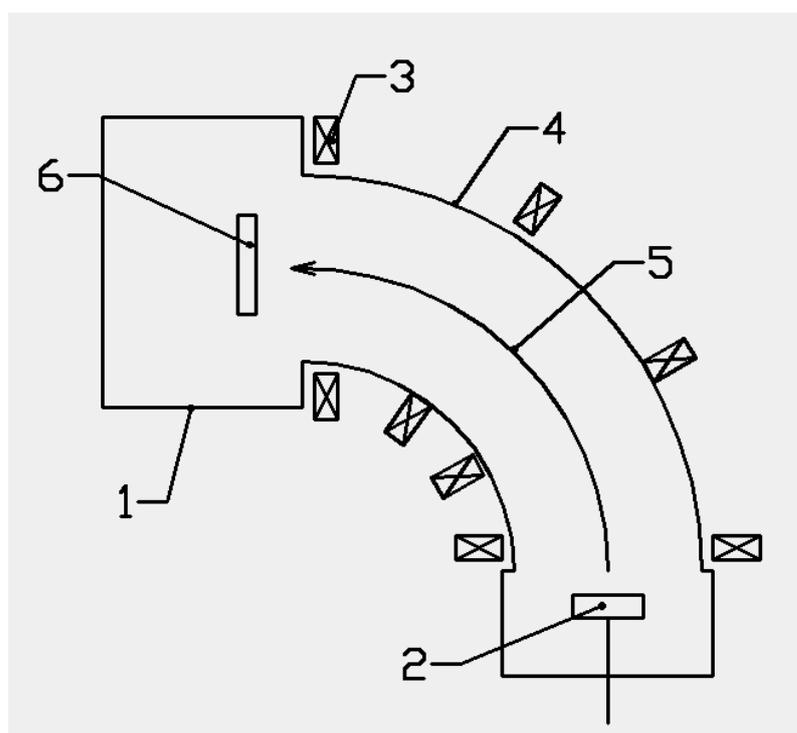


Рисунок 8. Устройство для очистки плазменного потока от макрочастиц: 1- вакуумная камера, 2 – катод, 3 – электромагнитные катушки, 4 – плазмовод, 5- направление движения плазменного потока, 6 – подложка

### *Импульсное лазерное распыление*

Распыление с помощью непрерывного лазера можно отнести к термическим методам распыления. Метод импульсного лазерного распыления (ИЛР) выгодно отличается от непрерывного метода. Наличие большой доли возбужденных атомов и ионов в продуктах абляции мишени позволяет понизить температуру эпитаксиального роста, а высокая плотность

потока распыленных частиц определяет высокую скорость образования зародышей и позволяет напылять тонкие сплошные покрытия (менее 10 нм). Метод ИЛР обеспечивает сохранение исходного состава мишени при напылении многокомпонентных веществ.

В настоящее время для нанесения тонких покрытий все чаще стали использовать эксимерные лазеры. Схема эксимерного лазера приведена на рис. 9. Этот тип лазеров относится к химическим лазерам, возбуждаемым электрическим разрядом, активной газовой средой которых служат смеси инертных газов с галогенами. Эксимерные лазеры генерируют излучение в ультрафиолетовом диапазоне, длина волны которого зависит от типа применяемой газовой среды, или точнее, используемого эксимера (см. таблицу 2).

Таблица 2. Длины волн излучения, генерируемых эксимерными лазерами

Используемый эксимер	Длина волны, нм
ArF	193
KrF	248
XeBr	282
XeCl	308
XeF	351

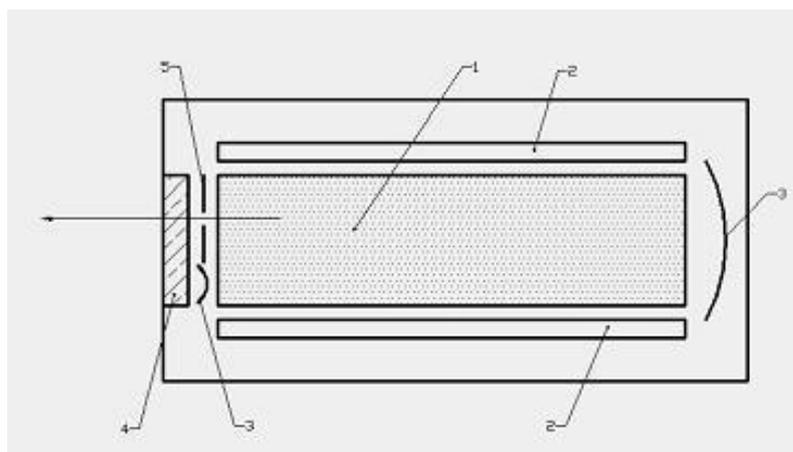


Рисунок9. Схема ХеСl эксимерного лазера: 1 – активная газовая среда, 2 – электроды, 3 – система зеркал, 4 – кварцевоеокно лазера, 5 – диафрагма для выхода лазерного излучения

Применение коротковолновых эксимерных лазеров позволяет проводить абляцию тонкого слоя материала, существенно снижая выброс капель благодаря малой глубине поглощения (порядка 4 нм). Вторая особенность процесса испарения заключается в том, что возникшая в первый момент действия лазерного импульса плазма экранирует мишень и основная доля лазерного излучения поглощается в плазме. Это приводит к тому, что эрозионный факел значительно ионизован.

Известно, что при испарении мишени с более низким коэффициентом поглощения механизм абляции меняется. Благодаря испарению вещества с поверхности температура там оказывается ниже, чем внутри мишени, поэтому разрушение носит характер теплового взрыва. В результате в факеле присутствует большое количество твердых и жидких микрочастиц. Коэффициент поглощения зависит от длины волны лазерного излучения, и, как правило, он растет с уменьшением последней. В связи с этим выгодно проводить лазерное напыление с помощью эксимерных лазеров.

К основным достоинствам лазерного напыления можно отнести снижение температуры эпитаксиального роста и точный контроль толщины напыляемого покрытия.

Интересные новые возможности методики лазерно-плазменного напыления открывает применение лазерной абляции ультракороткими импульсами. Работы по развитию этого направления были начаты по инициативе А.М. Прохорова.

Схема установки лазерного напыления тонких покрытий представлена на рис. 10. Излучение лазера 1 с помощью линзы фокусируется на поверхности твердой мишени 4. Под действием лазерного излучения происходит испарение материала мишени и образуется плазма. Для дополнительной ионизации продуктов абляции мишени в некоторых случаях используют  $\text{CO}_2$ - лазер 5.

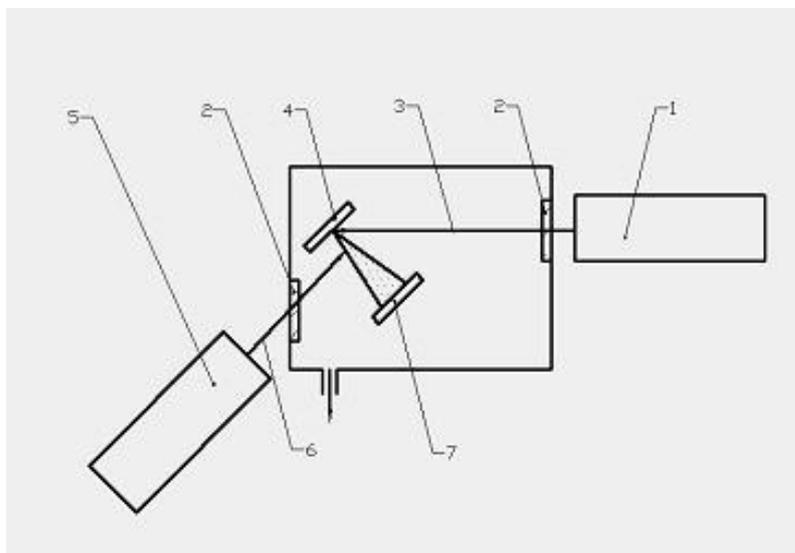


Рисунок 10. Схема установки для лазерно-плазменного напыления тонких покрытий: 1 - эксимерный лазер, 2- окна для ввода лазерного излучения из кварца, 3 – луч эксимерного лазера, 4 – мишень, 5 –  $\text{CO}_2$  – лазер, 6 – луч  $\text{CO}_2$  – лазера

Вакуумная камера откачивается турбомолекулярным или диффузионным насосом до давления порядка  $10^{-4}$  Па. Внутри камеры располагаются мишень, сепаратор капель и нагреватель подложки. Абляция мишени проводилась излучением эксимерного лазера (KrF,  $E = 300$  мДж,  $\tau = 20$  нс,  $\lambda = 248$  нм,  $f = 10$  Гц), которое фокусировалось линзой из кварца КУ-1 на мишень под углом от  $20^\circ$  до  $50^\circ$ . Плазма, расширяясь при разлете по нормали к мишени, достигает подложки 7, на поверхности которой и происходит рост покрытия. В качестве мишени применяются диски из необходимых материалов (металлы, сплавы, полупроводниковые кристаллы, керамики, и составные мишени). Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени в различных процессах изменяется от 1 до  $22 \text{ Дж/см}^2$  при изменении расстояния между линзой и мишенью, т.е. при изменении размеров пятна фокусировки. Плоскости мишени и подложки, как правило, параллельны друг другу и отклонены на  $20^\circ$  от вертикали. Расстояние между ними может составлять от 25 до 120 мм.

Методу импульсного лазерного напыления присущи некоторые недостатки, одним из которых является образование капель при абляции мишени, которые, естественно, попадают на выращиваемое покрытие. Как показали исследования, избавиться от капель, меняя режимы напыления, не удастся. Существенное различие скоростей капель и атомной составляющей лазерной плазмы позволяет использовать механический фильтр для предотвращения попадания капель на поверхность выращиваемого покрытия. Применение такого фильтра значительно улучшает морфологию покрытий. Для расчета параметров фильтра были определены скоростные распределения капель и атомов в плазменном факеле. Установлено, что капли имеют скорости менее 150 м/с и обладают широким разбросом по размерам (от 0.5 до 3 мкм). Были изготовлены и испытаны фильтры скоростей двух конструкций. Один фильтр представляет собой диск-обтюратор диаметром 140 мм с прямоугольным отверстием на краю размером 10x10 мм. Вращение диска и запуск лазера были синхронизованы

так, чтобы в момент лазерного импульса отверстие располагалось напротив подложки. При скорости вращения диска более 6000 об/мин поверхность напыляемого покрытия становится свободной от капель. Время открытого состояния обтюратора при этом не превышает 265 мкс. Второй фильтр скоростей был изготовлен в виде диска диаметром 120 мм, по краям которого располагалось 30 лопаток размером 20x15 мм. Длинная сторона лопаток была перпендикулярна плоскости диска, а короткая направлена по радиусу. Для полного удаления капель необходима скорость вращения более 15000 об/мин. Для этой конструкции в отличие от первой не нужна синхронизация лазерных импульсов с вращением диска лопатками.

К недостаткам метода можно отнести сложность и громоздкость применяемого в настоящее время оборудования, а также низкий коэффициент полезного действия лазеров.

### 1.3 Адгезия

Обзор [31] посвящен вопросам адгезии. Прагматическое определение «хорошей адгезии» («практическая адгезия») между тонкой пленкой / покрытием и подложкой состоит в том, что граница раздела (или «соседний материал») не терпит разрушения («демпфирование») во время обработки [32]. Хорошей адгезии способствуют: 1) сильная химическая связь на границе раздела фаз, 2) низкое механическое напряжение на границе раздела, 3) отсутствие режимов легкого разрушения / разрушения и 4) отсутствие долговременных режимов деградации.

Режим разрушения зависит от свойств межфазной области и материала «рядом» и от общего количества напряжений, которой она подвергается. Эти напряжения могут быть физическими (внутренними, внешними и приложенными), а также химическими, электрическими и т. д. Механические напряжения могут быть растягивающими, сдвигающими или комбинационными. Они также могут быть циклическими по своей природе, приводя к потере усталости.

Одним из важных аспектов неудачной адгезии является инициирование и распространение разрушения на границе раздела, в граничной области и / или в близлежащем материале [33]. В ранних работах по адгезии пленок рассматривались только концепции химической связи, а не разрушения [34].

Для адгезии важны природа и свойства поверхности раздела между пленкой и покрытием. Основными типами межфазных областей являются: 1) резкий переход состава и свойств; 2) постепенный переход состава и свойств («градуированный») на несколько-многих слоев атомов или 3) множественные интерфейсы от расслоения между подложкой и покрытием.

Свойства нанесенного покрытия / слоев могут иметь важное значение для адгезии. Важными среди этих свойств являются: 1) внешнее и внутреннее напряжение пленки, поскольку они добавляют к приложенному напряжению и влияют на распространение трещин; 2) структуру пленки / покрытия, плотность и морфологию, поскольку они влияют на механизм разрушения; и 3) дефекты покрытия, такие как точечные отверстия и царапины, так как они могут служить в качестве точек инициирования для разрушения или коррозии. Свойства субстрата также могут быть важным фактором в кажущейся адгезии. Изменения в подложке вблизи границы раздела («соседний» материал подложки) могут влиять на адгезию (например, потерю углерода из карбидной подложки при нанесении высокотемпературного покрытия [35]).

Адгезия может со временем меняться или улучшаться [36,37], или ухудшаться адгезию, чтобы программа тестирования адгезии отражала этот аспект [38]. Например, металлизация хромового золота на стекле (Cr в качестве «слоя клея») может со временем улучшаться при низкой температуре, когда Cr реагирует со стеклом, но со временем может ухудшаться при повышенной температуре ( $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) на воздухе, где Cr диффундирует к поверхности золота и реагирует с кислородом с образованием оксида (т.е. поверхность действует как «сток» для Cr) [39].

История пленки, обработка / хранение и предварительная обработка, такая как очистка распылением, могут повлиять на долгосрочную стабильность адгезии. Например: влага из объемного полимера может диффундировать на границу разделасалюминиевой пленкой, вызывающей межфазную коррозию и потерю адгезии; Высокоэнергетическая низкотемпературная очистка распылением может «подстилать» нерастворимые виды газа на поверхность субстрата, которые затем осаждаются в межфазной области образованием пустот и легкого разрушения [40].

Интерфейс между покрытием и подложкой имеет важное значение для адгезии и «демпфирования» пленки / покрытия. Это особенно важно, так как «поверхностная инженерия» становится более функциональной, включая изменения глубины поверхностной области.

Маттокс характеризовал типы интерфейсов как: 1) монолайтеромонослой (крутой), 2) механический блокирующий (крутой), 3) диффузионный (сплавление), 4) соединение (диффузия с реакцией) и 5) псевдодиффузия (смешанная) [41,42].

Интерфейс монослоя с монослоем характеризуется резким изменением от материала пленки к материалу подложки на расстоянии, сравнимом с расстоянием между атомами, без диффузии между пленкой и подложкой. Например: «Золото на углеродных пленках», используемое для ранних исследований электролюминесцентного микроскопа на основе ПЭМ.

Этот тип интерфейса характеризуется взаимным проникновением осаждающихся атомов в поры, границами зерен и шероховатостью подложки для обеспечения механической взаимоблокировки, а также связи атома с атомом.

Диффузия - это чистое движение молекул или атомов из области высокой концентрации в область с более низкой концентрацией. Для диффузии необходима некоторая степень растворимости. Диффузия может осуществляться путем замены между узлами решетки или междуузлиями

между узлами решетки. При замещающей диффузии диффундирующие частицы могут покидать пустоты Киркендалла в межфазной области из-за разной скорости диффузии (эффект Киркендалла) [43,44].

Соединения образуются путем соединения двух или более элементов химическими связями. Наиболее сильные химические связи представляют собой ионные связи, образующиеся, когда один атом теряет электрон на другие атомы, что приводит к разделению зарядов (например, оксидов, нитридов). Соединения металл-металл имеют место для образования интерметаллических соединений (например,  $UAl_2$  [14],  $AuAl_2$  {«фиолетовая чума»} [46],  $Au_5Al_2$  {белая чума}). Уже давно отмечалось, что адгезия кислородсодержащих металлов к оксидным поверхностям была лучше, если осаждение было начато в плохом вакууме [36, 47], то есть первые осаждающиеся атомы «поглощали» кислород из системы. Степень поверхности соединения может быть самоограниченной, если межфазный слой не допускает диффузию.

Интерфейс псевдодиффузионного типа характеризуется градиентом состава, который несвязан с нормальной диффузией, управляемой концентрацией. Интерфейс псевдодиффузионного типа может быть сформирован различными путями, включая: 1) имплантацию ионов высокой энергии ( $> 5$  кэВ) с постепенным снижением энергии налетающего иона [48]; 2) ионную имплантацию с низкой энергией ( $< 5$  кэВ) в первые несколько атомных слоев приповерхностной области («подслой») [49]; 3) имплантация отдачи поверхностных атомов в приповерхностную область [49]; 4) реакция с газом или паром с получением соединения, композита или градуированного. Интерфейс, состав которого может контролироваться наличием пары газ / пар (O, N), или 5) совместное осаждение двух или более конденсируемых частиц с образованием смешанной, смешанной, смешанной или градиентной поверхности раздела, состав которой может контролироваться относительным потоком конденсирующих частиц.

Интерфейс типа 5 не требует наличия растворимости конденсируемых материалов [50]. Тип 2) находится в процессах осаждения паров дуги [51] и HIPIMS [52-53], где в процессе испарения образуется обильное количество «собственных ионов».

Безусловно, в межфазной области может быть болееодного типа интерфейса. Холлар и др. (1970) использовали двойную градиентную межфазную область для металлизации поверхности оксида путем осаждения распылением [54]. Конструкция была: оксид  $\rightarrow$  Nb: O  $\rightarrow$  Nb  $\rightarrow$  Nb: Ag  $\rightarrow$  Ag. Полученное покрытие можно припаять с помощью эвтектического припоя Cu: Ag (780 ° C, 72% Ag: 28% Cu), чтобы получить прочное, герметичное уплотнение. Та же конструкция была использована Al: Ag для получения паяемой металлизации. Парциальное давление кислорода при осаждении градиентного оксидного слоя контролировали с помощью масс-спектрометра дифференциальной накачки и вручную управляли игольчатыми клапанами из резервуаров Ar и Ar + O<sub>2</sub>.

Безусловно, конденсация примесных атомов и образование зародышей на поверхности являются первым шагом в любом типе формирования поверхности раздела. Если диффузия отсутствует, то важным фактором в полученной адгезии является «плотность зародышеобразования». Если имеет место диффузия, то плотность зародышеобразования менее важна, поскольку диффузия может быть как поверхностной, так и латеральной по границе раздела [56]. В качестве общего утверждения можно сказать, что интерфейсы с резким типом являются наименее благоприятными для хорошей «практической адгезии». Если требуется наличие резкого типа интерфейса, то для адгезии желательна высокая плотность зародышеобразования, а также сильная химическая связь. Классическая теория нуклеации началась в 1925 г. с работы Фольмера и Вебера [57]. В 1938 году Странски и Крастанов отметили рост пленок зарождением и коалесценцией «островков» ядер на поверхности [58,59]. В случаях, когда диффузия (т.е. «крутой» тип интерфейса) диффузии примесных атомов на поверхность, модели

роста обсуждались Майером [60] в 1955 г. и суммированы Бауэром в 1958 г. [61]. Классификация Бауэра пользуется популярностью с тех пор.

Существует много способов увеличить плотность зародышей примесных атомов на поверхности подложки. Наибольшая плотность зародышеобразования достигается при сильной химической связи между примесным атомом и поверхностными атомами, так что кинетическая энергия примесного атома быстро теряется при образовании и разрыве химических связей. Таким образом, каждый поверхностный атом действует как «участок зародышеобразования». Плазменные обработки полимеров в азотной или кислородной плазме образованием на поверхности карбонильных ( $C = O$ ) (кислых) или аминных ( $N = R, H$ ) (основных) групп являются примерами Модификации поверхности, которая затрагивает только поверхностный атомный слой, но делает поверхностные частицы более химически активными [69]. Ранние работы по плазменной обработке для модификации полимерных поверхностей для адгезионного связывания проводились Россманом как при атмосферных, так и при пониженных давлениях на воздухе (1956) [70]. Россман идентифицировал поверхностную карбонильную группу и окисление как источник улучшенного связывания. Позже Хансен и Шонхорн показали, что воздействие ультрафиолетового излучения из плазмы иф-рового газа инертного газа вызывает сшивку, усиливающую материал «слабого пограничного слоя», который часто существует на полимерных поверхностях [71]. Хансен и Шонхорн, назвали процесс CASING (Сшивка активированными видами инертных газов).

Поток (скорость осаждения) атомов на поверхность определяет скорость их столкновения на поверхности. Во время столкновения энергия передается на поверхность, поэтому чем выше скорость столкновения, тем выше плотность зарождения. С точки зрения термической обработки испарения это означает, что затвор источника не должен открываться до тех пор, пока не будет установлена скорость осаждения. Вуд [48a] и Ленгмюр [72]

изучали процессы зарождения и конденсации кадмия на стекле и обнаружили, что «предварительная нуклеация» важна для конденсации. Лэнгмюр предварительно зарождал поверхность при низкой температуре, а затем осаждал пленку при более высокой температуре, где обычно атомы повторно испарялись.

Оптические и электрические свойства очень тонких слоев зависят от плотности зарождения и толщины, до которой пленка должна расти, чтобы стать непрерывной. Новый поверхностный слой (слой зародышеобразования или «затравочный слой») может быть нанесен специально для воздействия на зарождение функциональной пленки / покрытия, который также может функционировать как «слой клея» (см. Ниже). Фрейзер [73] дает отчет использования слоя серебра для воздействия на зарождение цинка на поверхности в исследованиях молекулярных пучков (1931 г.), а начиная с 1938 г. серебро использовалось для «предварительной нуклеации» поверхности бумаги для нанесения цинка на лакированную бумагу для бумаги Конденсаторы [74, 75]. Цинк с низкой температурой плавления использовался потому, что дуга через пленку или дефект, такая как отверстие, вызывала «расплавление» и «самовосстановление» коротких. Использование затравочного слоя также дало более гладкую пленку с более высокой электропроводностью при меньшей толщине [76]. Предварительное просвечивание также используется для создания отпечатков пальцев на гладких поверхностях в судебной медицине [77-86].

Низкая плотность зародышеобразования при росте пленки может оставлять очаги и напряжение пленки в процессе роста пленки, что может привести к образованию микротрещин в покрытии. Эта «сквозная пористость» может влиять на адгезию посредством «коррозии пинхол» и межфазной коррозии. Срыв адгезии при межфазной коррозии усугубляется расширением продуктов коррозии и «заклиниванием» распространяющейся трещины продуктами коррозии. «Сквозная пористость» может быть минимизирована за счет наличия интерфейса диффузионного типа [56] или

псевдодиффузионно-реакционно-осажденной градуированной граничной области (например,  $\text{CrN} \rightarrow \text{Cr}$  [87,88]). Пинхол в пластичном материале может быть «закрыт» последующей обработкой, такой как полирование или дробеструйное упрочнение покрытия.

Существует множество способов изменения состава, протяженности, морфологии и свойств межфазной области с последующей обработкой, временем, хранением и / или использованием. Это было впервые отмечено Бенджамином и Уивером [36]. Эти возможности следует принимать во внимание при разработке программы испытаний на адгезию и в хранении архивных образцов.

Напряжение, которое прикладывается к межфазной области и вызывает потерю адгезии, состоит из внешнего напряжения, обусловленного различиями в коэффициентах расширения (COF) материала пленки и подложки, внутренней («рост» или «встроенной») пленки Стресс и применяемый (функциональный, служебный, тестовый) стресс (стресс).

Напряжения (растяжение) в покрытиях с гальваническим покрытием давно изучались, и Стоуни разработал уравнение для определения напряжения электроосаждения путем отклонения длинного узкого пучка в 1909 году (одноосное напряжение) [89-90]. Высокие напряжения растяжения в электроплатах могут вызвать микротрещину в покрытии, даже несмотря на то, что видимая адгезия является хорошей (например, гальваническим покрытием «яркий хром»). Совсем недавно были внесены изменения в уравнение Стоуни для учета двухосных напряжений, таких как обнаружены в покрытиях на кремниевых пластинах [91].

В некоторых случаях напряжение в одном направлении, связанное с источником пара, может быть различным или даже противоположным напряжению в перпендикулярной оси (например, сжиматься в одном направлении и растягиваться в другом), создавая деформацию «седлообразной формы». Анизотропное напряжение может определять картину демпфирования (трещины или пузыри) на поверхности. В некоторых

случаях, например, алюминиевые проводники оболочкой из PECVD, пленка может быть подвергнута трехосным нагрузкам, что может привести к образованию пустот на границах зерен [92-96]. Только в начале 1950-х годов стресс в пленках PVD стал считаться важным свойством [97]. Ранние исследования показали, что большинство пленок, нанесенных термическим испарением, имеют растягивающее напряжение и изменяются по толщине.

Эти напряжения влияли не только на адгезию, но и на механические свойства осажденного материала [98]. Более поздние исследования покрытых распылением покрытий из кристаллических и аморфных материалов показали как растягивающие, так и сжимающие напряжения в зависимости от условий распыления. Напряжение в осажденных покрытиях влияет не только на кажущуюся адгезию, но и может приводить к массовому перемещению до такой степени, что образуются пустоты [92-96, 99], или материал рекристаллизуется при комнатной температуре [100]. Отжиг может также позволить снять напряжения как в кристаллических [97], так и в аморфных [101] пленках.

Полное (кажущееся) напряжение в пленках ПВД может быть адаптировано путем бомбардировки энергичными видами (ионами или нейтральными) во время осаждения или путем подгонки морфологии осаждающего материала или слоев осаждаемого материала [101]. Напряжение в осажденной пленке напыления может быть изменено растяжением нажатием путем увеличения смещения подложки во время осаждения для увеличения количества «атомной дробеструйной обработки» [102]. Во время осаждения напылением количество «атомной дробеструйной обработки» можно варьировать, изменяя давление и, следовательно, бомбардировку отраженными с высокой энергией нейтралов от распыляемого катода [93,104]. Mattox et al. Использовали «циклирование давления» для осаждения толстых бесстрессовых молибденовых покрытий на керамической поверхности в системе пост-катодного осаждения [105].

Существуют сотни тестов на адгезию [106-110].

Важно отметить, что сбой произошел на интерфейсе или в материале «рядом», определив материал, который потерпел неудачу. Например, в пленке хрома на стекле может быть слой стекла на нижней стороне удаленной хромовой пленки или для покрытия полимера полимерной пленкой на поврежденной поверхности, показывающей, что разрушение было в близлежащем материале не на фактическом интерфейсе.

Систематические исследования адгезии тонких пленок, полученных вакуумным напылением, начались в 1930-х годах с использованием теста ленты (отслаивания) [111]. Многие ранние исследования касались адгезии металлических пленок к стеклянным поверхностям с использованием ленточного теста [36, 112]. Тест ленты зависит от угла отслаивания и скорости, с которой прикладывается напряжение [113]. Лента, используемая для теста ленты, должна соответствовать стандарту ASTM 3359, а не какой-либо старой ленте. Поцарапав поверхность пленки перед нанесением ленты, можно ввести участки инициации разрушения (тест скреста / скреста штриховки). Ленточный тест также позволяет обнаруживать «вытаскивания», которые являются локализованной областью плохой адгезии. Эти локализованные области плохой адгезии, вероятно, в конечном итоге появятся в виде поры в покрытии, что скажется на долговременных свойствах адгезии.

Испытание на вытаскивание:

В испытании на вытаскивание с помощью заглушки используется формуемый «гольф-тройник», который склеивается с поверхностью пленки и затем растягивается до разрушения на машине для испытаний на растяжение [114, 115]. В одном испытании на растяжение используется область подложки, покрытая слабо прилегающим слоем («разделительный слой»), прежде чем покрытие будет осаждено, чтобы действовать как линия иницирования разрыва во время испытания на растяжение, а не использовать царапину [116-130].

Кратковременная и долгосрочная адгезия осажденного в вакууме покрытия может зависеть не только от процесса осаждения, но также от истории материала подложки до процесса осаждения до осаждения. Чтобы иметь воспроизводимую адгезию, важно контролировать поток процесса на всех этапах обработки PVD (см. «Схема рыба кость» [svc.org/Education](http://svc.org/Education)).

Проектирование системы пленки-подложки для адгезии может включать в себя: изменение плотности зародышеобразования путем изменения химического состава поверхности или путем введения центров зародышеобразования (например, путем ионного осаждения или подшивки HIPIMS) с использованием промежуточного слоя («клеящего слоя»), который обладает свойствами проводящей адгезии как к подложке, так и к верхнему слою (например, оксид: Cr: Au-слои), используя промежуточный слой, который смягчает физические напряжения, прикладываемые к границе раздела («совместимый» межфазный участок, такой как пористый слой), с использованием (Например, слои Si: Ti: Pd: Au для электрохимической стабильности) с использованием межфазного слоя для уменьшения взаимной диффузии с использованием альтернативных напряженных напряженных напряжений / сжимающих напряжений для уменьшения общего напряжения (e, g, Наложение импульсов давления [97]), или с использованием материала сплава, который более устойчив к аннулированию, электромиграции и «холмированию» (e, g, сплав Al: Cu: Si).

Существуют различные способы усиления краткосрочной и долгосрочной адгезии после процесса осаждения PVD. Они включают отжиг для уменьшения напряжения и увеличения межфазной реакции [131], «сшивание» границы раздела с использованием высокоэнергетического ионного проникновения [132] и выжигание / закупоривание пористости для уменьшения коррозии отверстия. Важно, чтобы последующая обработка и хранение не наносили вреда адгезии.

## Выводы к главе 1

На основании анализа публикаций можно сделать вывод о недостаточности работ связанных с повышением адгезий покрытий диборида титана. Поэтому целью нашей работы является поиск новых путей повышения адгезии покрытий диборида титана к подложке, в частности применение магнетронных распылительных систем, работающих в несбалансированном режиме, а также высокоточных распылительных систем, работающих в импульсном режиме.

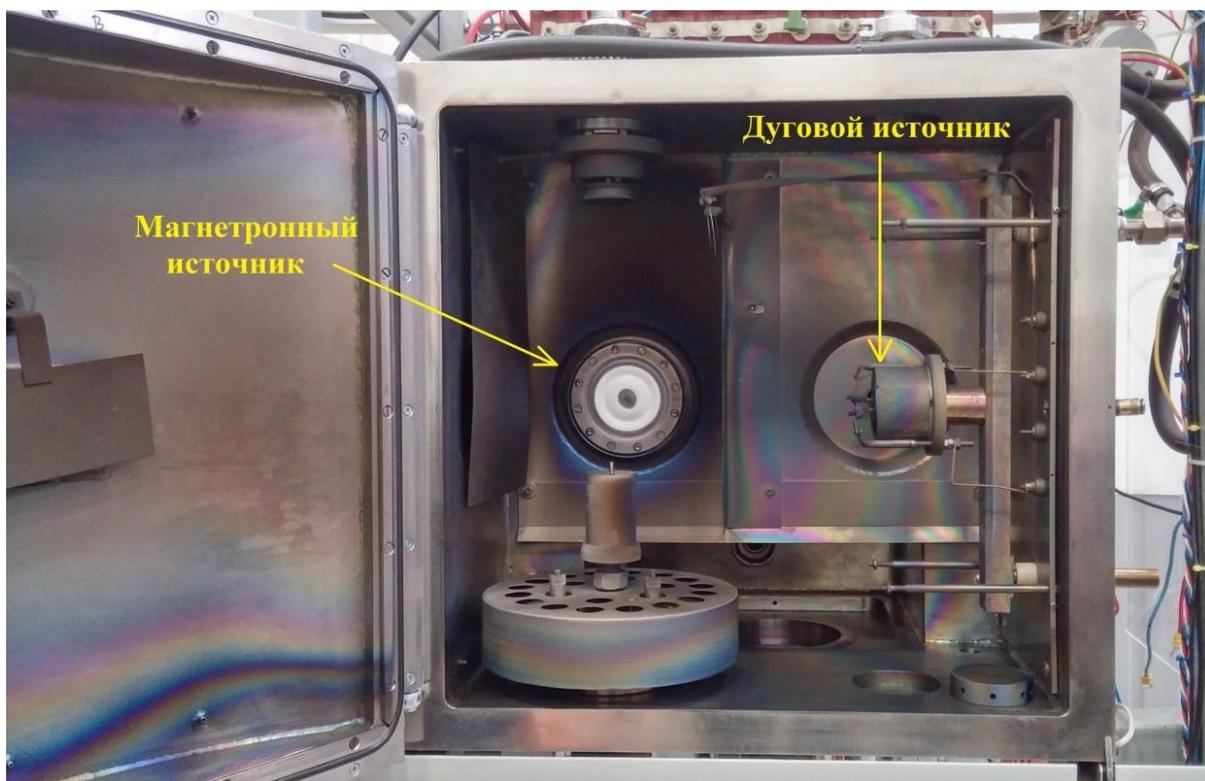
При этом нужно решить следующие задачи:

1. Получение тестовых образцов для исследований
2. Освоение методик проведения эксперимента
3. Исследование структуры покрытий методами электронной микроскопии
4. Исследование элементного состава методами рентгеноструктурного микроанализа
5. Исследование микротвердости
6. Исследование адгезионной прочности
7. Исследование внутренних напряжений
8. Анализ полученных результатов.

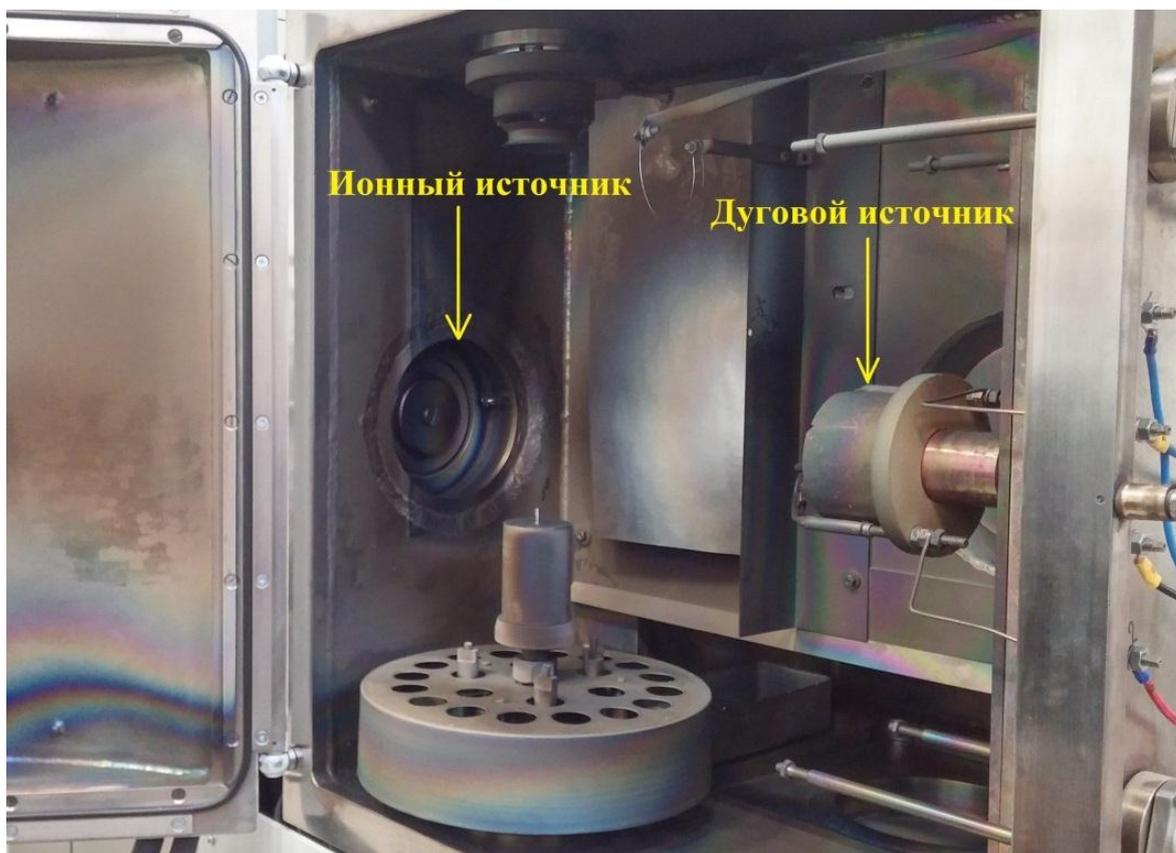
## Глава 2 Методики получения и исследований свойств покрытий

### 2.1 Технология получения тонких пленок на основе слоев диборида титана

Покрытия диборида титана были получены на экспериментальной установке (рис. 11), оснащенной ионным источником, магнетронной распылительной системой серии APEL-MRE 95-120, оснащенной катодом из диборида титана и импульсным вакуумно-дуговым источником с титановым катодом.



a)



б)

Рисунок 11. Внутренний вид камеры универсальной установки для получения PVD-покрытий

В качестве образцов использовали диски из твердого сплава на основе карбида вольфрама и кобальта диаметром 20 мм и толщиной 3 мм. Образцы были отполированы с использованием алмазных паст, затем прошли операцию очистки в ультразвуковой ванне и сушку в печи при температуре 100 °С. Вакуумная камера откачивалась с использованием безмасляной системы, состоящей из сухого насоса PDV 500 и турбомолекулярного насоса TG450FBAB до давления не выше  $5 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст. Затем проводили ионную очистку ускоренными ионами аргона при давлении  $5 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст. напряжении разряда – 2,0 кВ и токе разряда 100 мА в течении 10 мин. После этого наносили покрытие диборида титана согласно режимам, приведенным в таблице.

Режимы нанесения покрытий с использованием магнетронного источника приведены в таблице 3.

Предварительно был установлен режим стабилизации мощности разряда (1,33 кВт). Покрытия наносили в двух режимах: сбалансированный и несбалансированный. Ниже приведено описание работы магнетрона в этих режимах. Использовано описание магнетронной распылительной системы «Магнетронная распылительная система с фланцевым креплением и плавной регулировкой степени несбалансированности APEL-MRE-95/100».

Магнетронные распылительные системы являются высокоэффективными устройствами для нанесения покрытий из металлов (Ti, Zr, Cr, Al, Cu, Au, Ag и др.), сплавов, оксидов и нитридов методом магнетронного распыления на постоянном или импульсном токе. Упрощенная схема магнетронной распылительной системы планарного типа с круглым катодом представлена на рис. 12. Магнетронный разряд зажигается между катодом 1 и анодом 9, которым также обычно являются заземленные стенки вакуумной камеры. Питание разряда осуществляется от источника постоянного либо импульсного напряжения ИП. Образующиеся в разряде ионы ускоряются в катодном падении потенциала и бомбардируют катод из напыляемого материала, в результате чего происходит распыление его поверхности и формирование потока распыленных атомов в сторону подложки. Электроны, захватываются магнитным полем и совершают сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям в скрещенных электрическом и магнитном полях. Двигаясь в магнитной ловушке у поверхности катода, электрон успевает многократно ионизовать атомы рабочего газа, прежде чем потеряет большую часть энергии и достигнет анода.

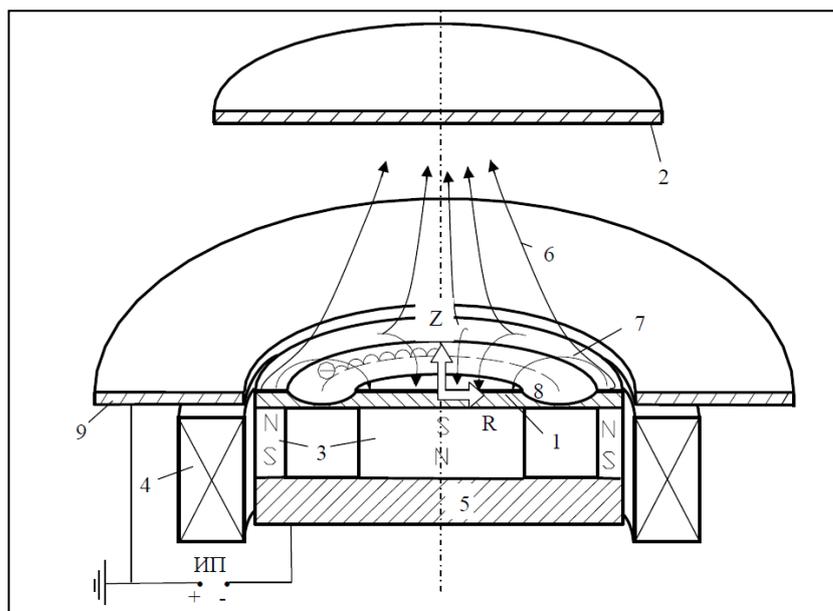


Рисунок 12. Упрощенная схема магнетронной распылительной системы. 1 – распыляемый катод, 2 – подложка, 3 – постоянные магниты, 4 – электромагнит, 5 – магнитопровод, 6 – несбалансированные линии магнитного поля, 7 – сбалансированные линии магнитного поля, 8 - зона распыления катода, 9 – анод (крепежный фланец), ИП – источник питания магнетрона

Засчет локализации плазмы, у поверхности катода достигается высокая плотность ионного тока (на два порядка выше, чем в обычных диодных системах распыления) и большая удельная мощность, рассеиваемая на мишени. Увеличение скорости распыления одновременным снижением рабочего давления позволяет значительно снизить загрязнения пленок посторонними включениями. Локализация электронов вблизи мишени предотвращает бомбардировку ими подложек, что снижает температуру и радиационные дефекты в создаваемых структурах. Главными достоинствами магнетронных распылительных систем являются относительно высокие скорости осаждения и возможность получения равномерных по толщине пленок на подложках большой площади.

Однако существует ряд покрытий, свойства которых могут быть значительно улучшены в результате ионного воздействия на их поверхность

в процессе осаждения. В результате локализации плазмы магнитным полем у поверхности катода в «обычных» или «сбалансированных» магнетронных распылительных системах область плотной плазмы простирается не более чем на 50 мм от катода и плотность ионного тока на подложки находящиеся на бóльшем расстоянии обычно много меньше 1 мА/см<sup>2</sup>. Поэтому разработанная конструкция магнетрона оснащена электромагнитной катушкой для создания несбалансированной конфигурации магнитного поля над поверхностью катода. В несбалансированной конфигурации часть линий магнитного поля, создаваемых внешним полюсом магнитной системы, не замыкается на расположенный рядом центральный магнит с противоположной полярностью, а направляется в сторону подложки. В результате ослабления магнитной ловушки у поверхности катода и наличие несбалансированных линий магнитного поля часть вторичных электронов имеет возможность уходить по ним в сторону подложки и совершать там ионизацию газа.

Таблица 3. Режимы нанесения покрытий с использованием магнетронного источника

Номер образца	Режимы нанесения покрытия							
	U <sub>D</sub> , В	I <sub>D</sub> , А	P <sub>Ag</sub> , мм.рт.ст	U <sub>S</sub> , В	I <sub>S</sub> , мА	T, мин.	I <sub>R</sub> , А	Примечание
05.10.16	542	2,45	4,5*10 <sup>-3</sup>	300	10	30	0,3	Подслоя Ti
21.10.16	545	2,44	4,5*10 <sup>-3</sup>	300	10	30	0,3	Без подслоя
3.11.16	542	2,46	4,6*10 <sup>-3</sup>	300	10	18	-	Без подслоя, Режим сбалансированного магнетрона

## 2.2 Исследование элементного состава методами рентгеноспектрального микроанализа

Для исследования элементного состава применялся растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D №AL40-D8069 (рис.13)



Рисунок 13. Растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D №AL40-D8069

Метод рентгеноспектрального микроанализа использован в сканирующем электронно-ионном микроскопе QUANTA 200 3D, поэтому остановимся подробнее на рассмотрении этого метода.

Названия “микроанализатор с электронным зондом”, “электронный микрозонд” или “электронный зонд”, встречающиеся в иностранной литературе, используют для обозначения приборов, предназначенных для проведения рентгеноспектрального анализа пятен на поверхности твердого образца, имеющих диаметр  $\sim 0,1 - 3,0$  мкм.

В электронно-зондовом микроанализаторе рентгеновское излучение в исследуемом образце возбуждают электронным пучком. Для идентификации элементов, содержащихся в образце, и определения их концентрации измеряют длину волны и интенсивность соответствующих линий рентгеновского спектра.

Основное достоинство метода - возможность локального определения химического состава вещества реализуется благодаря использованию электронного пучка, сфокусированного в узкий зонд.

При проведении исследований возможно качественное и количественное определение состава образцов. Для качественного анализа (т.е., идентификации элементов, входящих в состав образца) регистрируют линии анализируемых элементов. Для количественного анализа необходимо измерение и сопоставление интенсивностей рентгеновских линий, испускаемых образцом и эталоном известного состава.

В качестве электронного зонда используют электроны с энергией от 10 до 30 кэВ, которые проникают в образец на глубину порядка 1 мкм и могут отклоняться от первоначального направления также на расстояния до 1 мкм. Этим определяется наименьший анализируемый объем образца. Улучшение локальности (пространственного разрешения) путем значительного уменьшения энергии электронов нецелесообразно, так как кинетическая энергия должна быть достаточной для эффективного возбуждения рентгеновских лучей. Как следствие, в большинстве практически важных приложений локальность метода ограничена величиной порядка 1 мкм. Масса вещества микрообъема таких размеров составляет  $10^{-14}$  г.

### **2.3 Исследование структуры методами просвечивающей электронной микроскопии**

Просвечивающий электронный микроскоп фактически является электронным аналогом сложного оптического микроскопа. Принцип действия заключается в следующем: тонкий образец облучается содной стороны однородным электронным пучком заданной энергии, сформированным излучающей системой. С другой стороны от образца мощные линзы объектива создают изображение плоскости образца. За объективом расположена система, которая отображает на флуоресцентном экране увеличенное до размеров, приемлемых для наблюдения глазом, изображение образца. Для регистрации изображения сначала применяли фоточувствительные материалы (фотопленку, фотопластинки), однако в последнее время используются цифровые матрицы. Это позволяет сразу же

получать оцифрованную информацию об образце, обрабатывать ее, используя современные компьютерные программы анализа изображений и сохранять в долговременной памяти.

Образцы для ПЭМ требуют тщательной подготовки. Толщина образца должна быть меньше средней длины свободного пробега при упругих столкновениях облучающих его электронов; в любом случае образец должен быть как можно более тонким, так как в противном случае вследствие высокой разрешающей способности и большой глубины резкости электронного микроскопа в изображении появляется большое количество наложенных друг на друга элементов. Как правило, толщина образца не должна превышать более чем в 10 раз величину разрешающей способности.

Обычно используют два основных режима работы ПЭМ, которые позволяют получить: а) изображение образца или б) дифракционную картину рефлексов. Изображение формируется вследствие того, что разные атомы рассеивают и поглощают быстрые электроны с различной эффективностью. Известно, что рассеивание может быть упругим и неупругим. В первом случае энергия и длина волны падающего излучения не меняются. Упругое рассеяние приводит к дифракции и интерференции волн, создающих дифракционную картину от объекта, неупругое вызывает различные возбуждения в атомах исследуемого вещества и переизлучение, что используется в разнообразных методах микроанализа химического состава. В дифракционной картине от периодических структур имеются максимумы (рефлексы) различного порядка: нулевого, первого, второго и т.д. в зависимости от угла, отсчитанного от нерассеявшегося пучка, и периодичности структуры. Электронные микрофотографии получают в условиях, когда апертурная диафрагма вырезает из общего потока только центральный пучок (дифракционный максимум нулевого порядка). Они могут дать сведения о размерах и форме отдельных зерен, фаз и других структурных единиц. Другая информация содержится в электронограмме – дифракционной картине, получаемой при пропускании максимумов более

высокого порядка (при большей апертуре диафрагмы).  
После соответствующей обработки по ней можно судить о типе кристаллической решетки.



Рисунок 14. ПЭМ -JEM 2100

С использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 исследовали тонкие пленки этих покрытий толщиной порядка 100 нм. На рисунке 14 приведен внешний вид просвечивающего растрового микроскопа.

### **Определение толщины покрытий**

Определение толщины покрытий с достаточной точностью имеет большое значение, так как многие свойства покрытий зависят от толщины: микротвердость, величина внутренних напряжений, морфология поверхности и т.д.

*Метод шарового шлифа* основан на измерении геометрических размеров лунки износа на поверхности подложки с покрытием.

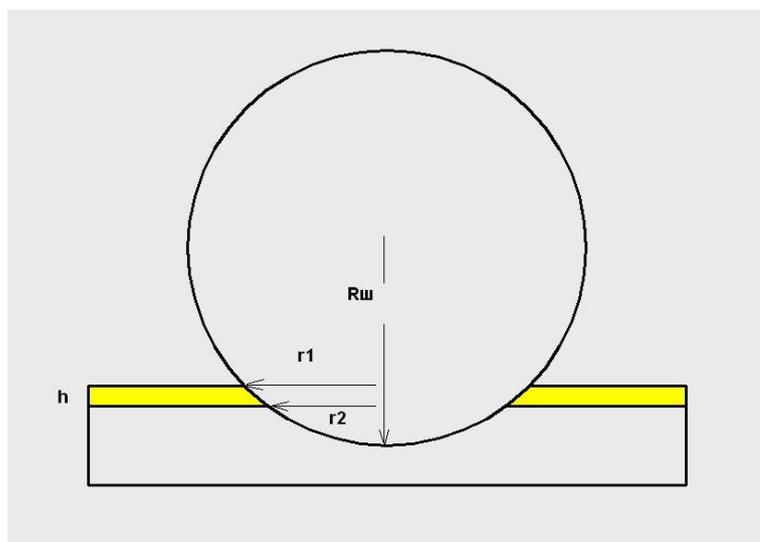


Рисунок15. Определение толщины покрытия методом шарового шлифа

Метод шарового шлифа, схема которого приведена на рис. 15, целесообразно использовать для покрытий толщиной от 0,5 до нескольких микрон. Лунку износа получают с помощью вращающегося шарика, с последующим измерением геометрических параметров лунки износа с помощью оптического микроскопа, толщину покрытия рассчитывают по формуле

$$h = \sqrt{R_{ш}^2 - r_2^2} - \sqrt{R_{ш}^2 - r_1^2}, \quad (3)$$

где  $h$  - толщина покрытия,  $R_{ш}$  - радиус шарика,  $r_2$  - радиус лунки шлифа, соответствующий переходу от покрытия к подложке,  $r_1$  - наибольший радиус лунки износа.

Толщина покрытия, измеренная по шар-шлифу (рис. 16) составляла 1,3 -1,4 мкм.

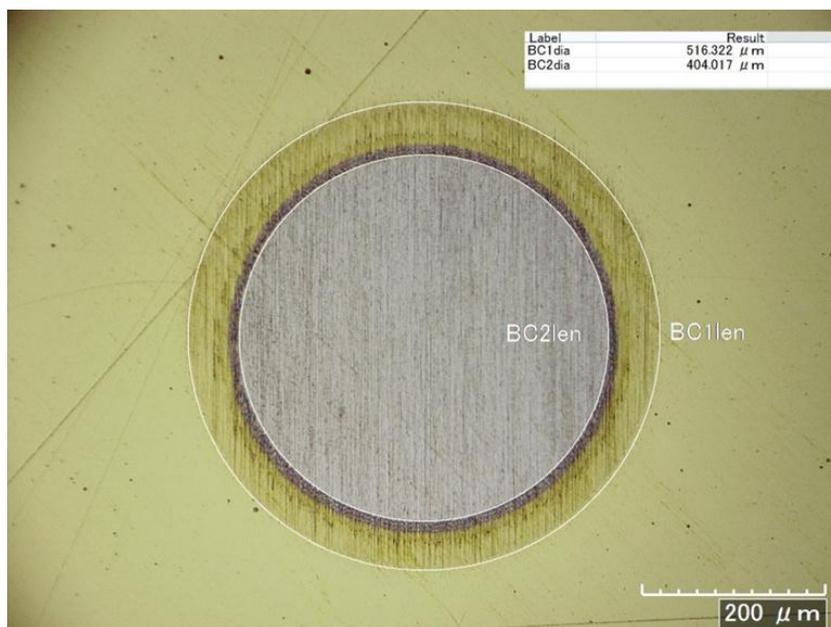


Рисунок 16. Шар-шлиф на поверхности покрытия с размерами внешних и внутренних границ

## 2.4 Исследование адгезионных характеристик

В данной работе для испытаний покрытий с целью определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанию и определения механизма разрушения использовали скретч-тестер REVETEST компании CSM Instruments, схема которого показана на рисунке 17. Для определения адгезионной прочности покрытия на поверхность алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносили царапины при непрерывно нарастающей нагрузке по схеме, приведенной на рисунке 18, и осуществляли регистрацию физических параметров: акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения индентора и остаточной глубины царапины.

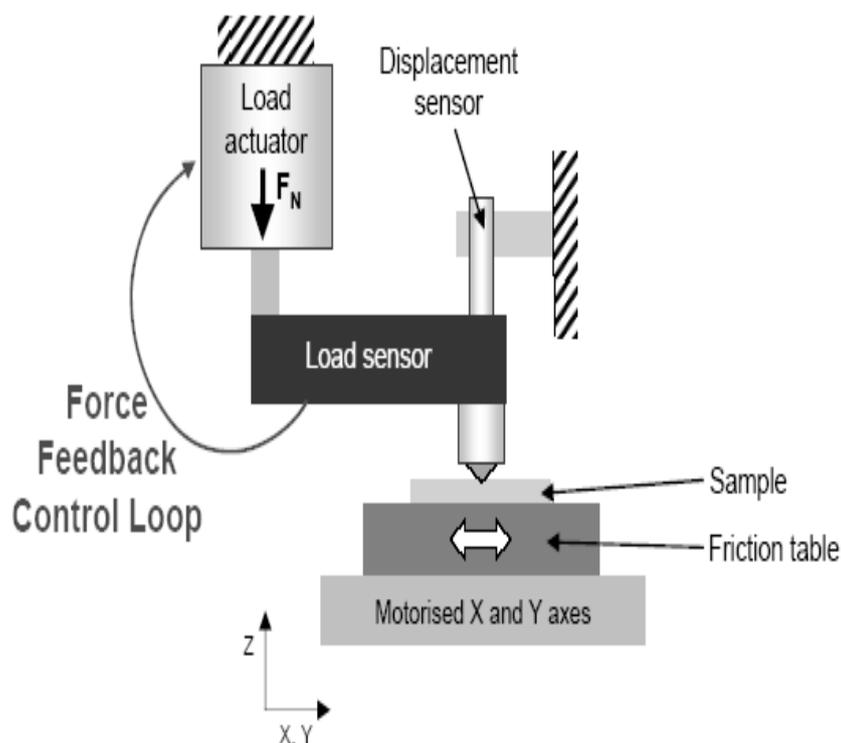


Рисунок 17.Схемаскретч-тестера «REVETEST»

Метод позволяет изменять нагрузку на индентор и регулировать скорость склерометрирования (царапания). В ходе перемещения инденторас заданной скоростью и при постоянной, ступенчато или непрерывно нарастающей нагрузке, проходит запись на компьютер показаний нескольких датчиков, а именно: силы нагружения, интенсивности акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины царапины. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксируется после испытаний визуальнос помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также поанализу формы кривых «свойство-нагрузка», по изменению одного из пяти параметров: акустическая эмиссия, сила трения, коэффициент трения, глубина проникновения индентора и остаточная глубина царапины. Таким образом, определяют минимальную (критическую) нагрузку ( $L_c$ ), которая привела к разрушению покрытия.

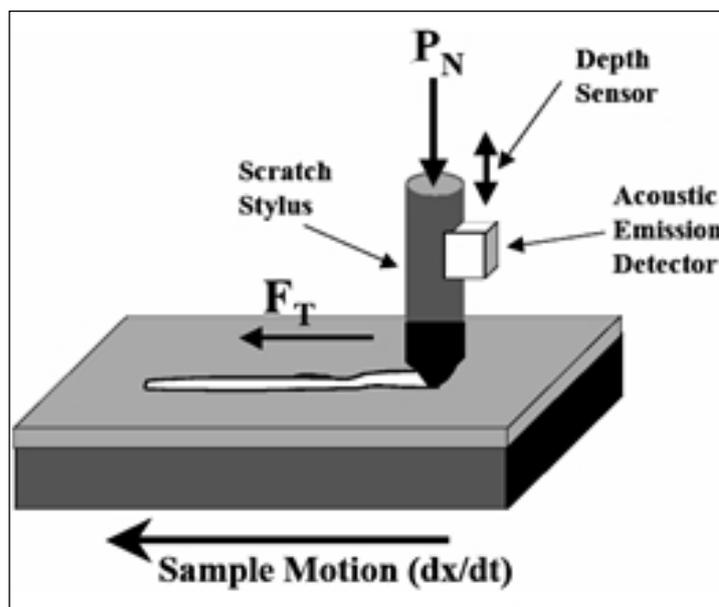


Рисунок 18.Схема испытания на приборе

## 2.5 Исследованиемикротвердости

Методопределениямикротвердостипредназначендляоценкитвердостиочень малых (микроскопических) объемов материалов. Его применяютдляизмерениятвердости мелких деталей, тонких проволок или ленты, тонких поверхностныхслоев, покрытий

Для исследования твердости (микротвердости) тонких покрытий используют *методы измерения твердости по Виккерсу*

Метод измерения твердости по Виккерсупредложен Смитом и Сендлендом. При испытании на твердость по методу Виккерса в поверхность материала вдавливается в течениеопределенного времени алмазная четырехгранная пирамидас углом при вершине $\alpha = 136^\circ$  (рис.19).

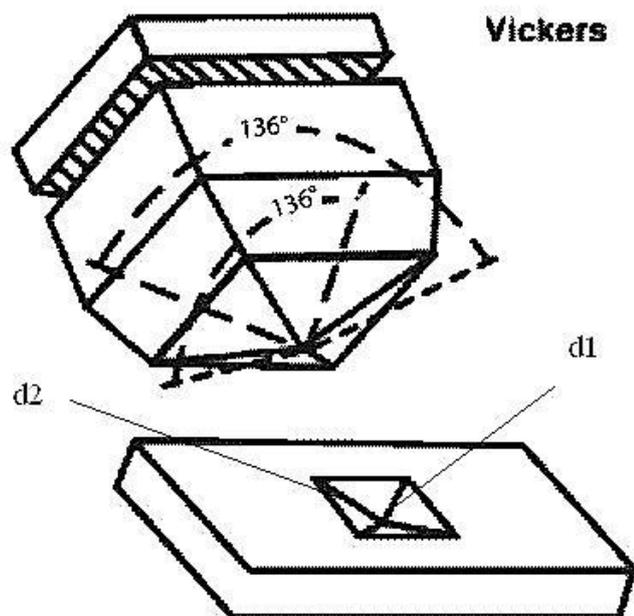


Рисунок 19.Схема метода испытания твердости по Виккерсу:  $d_1$  и  $d_2$  - диагонали отпечатка от индентора

После снятия нагрузки вдавливания измеряются диагонали отпечатка  $d_1$  и  $d_2$ . По диагоналям отпечатка пирамиды  $d_1$  и  $d_2$  и углу  $\alpha$  при вершине пирамиды определяют площадь поверхности отпечатка. Таким образом, число твердости по Виккерсу  $HV$  подсчитывается как отношение нагрузки  $P$  к площади поверхности пирамидального отпечатка  $M$ :

$$HV = \frac{P}{M} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,858 \frac{P}{d^2}, \quad (4)$$

где  $d$  - среднеарифметические значения для обеих диагоналей.

При испытании тонких поверхностных слоев нагрузку надо выбирать таким образом, чтобы глубина отпечатка не выходила за пределы толщины поверхностного слоя, а сам отпечаток был бы достаточно четким. Твердость по Виккерсу определяют на образцах с тщательно отшлифованной или даже отполированной поверхностью. Толщина образца должна быть не менее 1,5 диагонали отпечатка.

Одним из основных преимуществ метода измерения твердости по Виккерсу является использование индентора в виде алмазной пирамиды с квадратным основанием и двугранным углом при вершине  $136^\circ$  (в отличие от алмазного конического и шариковых инденторов в методе по Роквеллу), который позволяет устранить недостаток, связанный с отсутствием подобия отпечатков, а, следовательно, исключить переводы твердости одной шкалы на другую. Кроме того, углы квадратного отпечатка видны отчетливее, чем края круглого, поэтому измерение диагоналей квадратного отпечатка при разных нагрузках можно выполнить точнее, по сравнению с другими методами. Метод Виккерса дает высокую точность при измерении твердости тонких слоев, поскольку диагонали отпечатка примерно в 7 раз больше глубины, поэтому даже при небольшой глубине проникновения пирамиды отпечаток получается достаточно четким. При испытании твердых и хрупких слоев около углов отпечатка иногда образуются трещины (отколы), по виду которых можно судить о хрупкости измеряемого материала.

Микротвердость покрытия определяли на твердомере DMB8 который показан на рисунке 20.



Рисунок 20. Твердомер DMB8

## 2.6 Исследование внутренних напряжений

В случае покрытий с неупорядоченной аморфной структурой (например, DLC) величину внутренних напряжений  $\sigma$  можно определять по величине прогиба образцов с покрытием, используя формулу Стоуни, так как использование рентгеновских или электронно-микроскопических методов, основанных на определении изменений постоянной кристаллической решетки, вызванных напряженным состоянием, не представляется возможным. При этом используют приведенную формулу Стоуни для случая двухосного симметричного напряженного состояния в покрытии:

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6(1-\nu)Rh}, \quad (5)$$

где  $E$  – модуль упругости подложки;  $d$  – толщина подложки;  $h$  – толщина покрытия;  $R$  – радиус кривизны подложки вследствие изгиба;  $\nu$  – коэффициент Пуассона подложки. Определения средней величины

внутренних напряжений в покрытии производится путём измерения радиуса кривизны подложки  $R$  до и после процесса нанесения покрытия. Необходимо отметить, что формула (5) применима в том случае, когда толщина покрытия  $h$  существенно меньше толщины подложки  $d$ . На рисунке 21 приведена принципиальная схема измерения радиуса кривизны  $R$  подложки с покрытием.

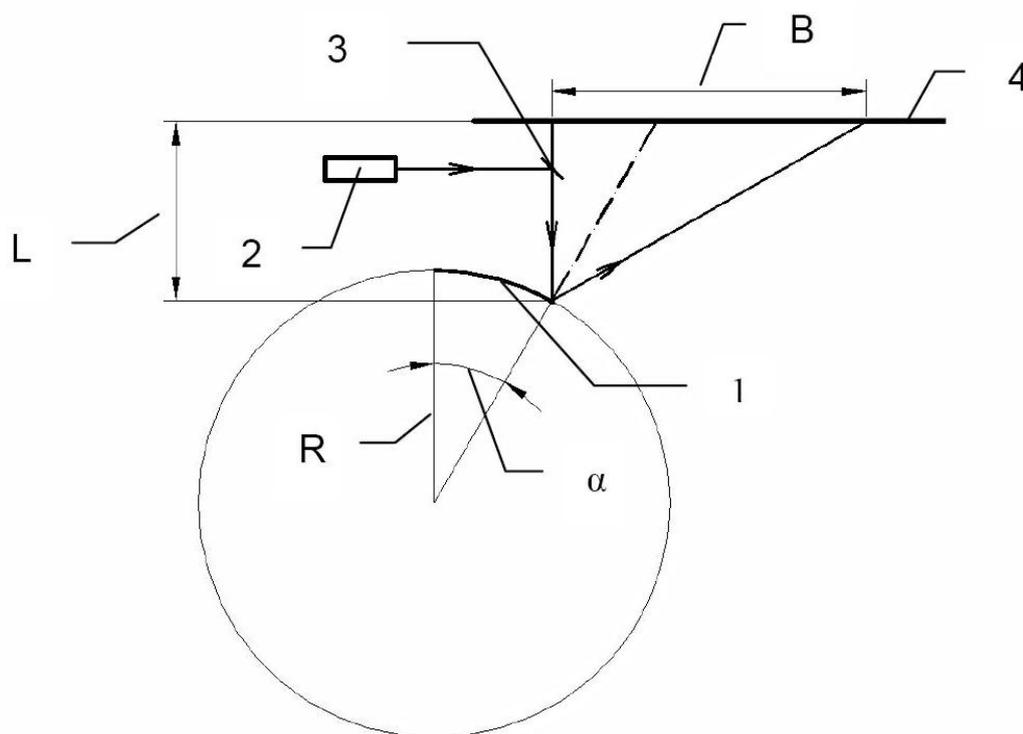


Рисунок 21. Принципиальная схема измерения радиуса кривизны  $R$  подложки с углеродным покрытием. 1 – Подложка из кремния с покрытием; 2 – лазер; 3 – полупрозрачное зеркало; 4 – шкала

Один конец кремниевой подложки 1 с углеродным покрытием жестко закреплен, на другой конец с полированной зеркальной поверхностью направляли луч лазера 2, отраженный от полупрозрачного зеркала 3. На шкале 4 фиксировали положение луча лазера отраженного от подложки без покрытия и с углеродным покрытием. Расстояние между этими положениями

соответствует отрезку  $B$ . Угол  $\alpha$ , необходимый для определения радиуса кривизны подложки  $R$ , рассчитывали по формуле:

$$\operatorname{arctg} \frac{B}{L} = 2\alpha, \quad (6)$$

где  $L$  – расстояние от края подложки до шкалы,  $B$  – расстояние на шкале между положениями луча лазера, отраженного от подложки без покрытия и с покрытием. Погрешность измерения радиуса кривизны подложки составила 2 %.

## Глава 3 Результаты экспериментальных исследований, анализ полученных результатов

### 3.1 Результаты исследований покрытия TiB<sub>2</sub>

Для исследований элементного состава покрытий толщиной 2-3 мкм был использован метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и сканирующий электронный микроскоп QUANTA 200 3D, оснащенный интегрированной системой Pegasus 2000 для микроанализа. На рис. 22 приведена спектрограмма покрытия диборида титана, программная обработка которой, позволяет получить процентное содержание элементов в покрытии.

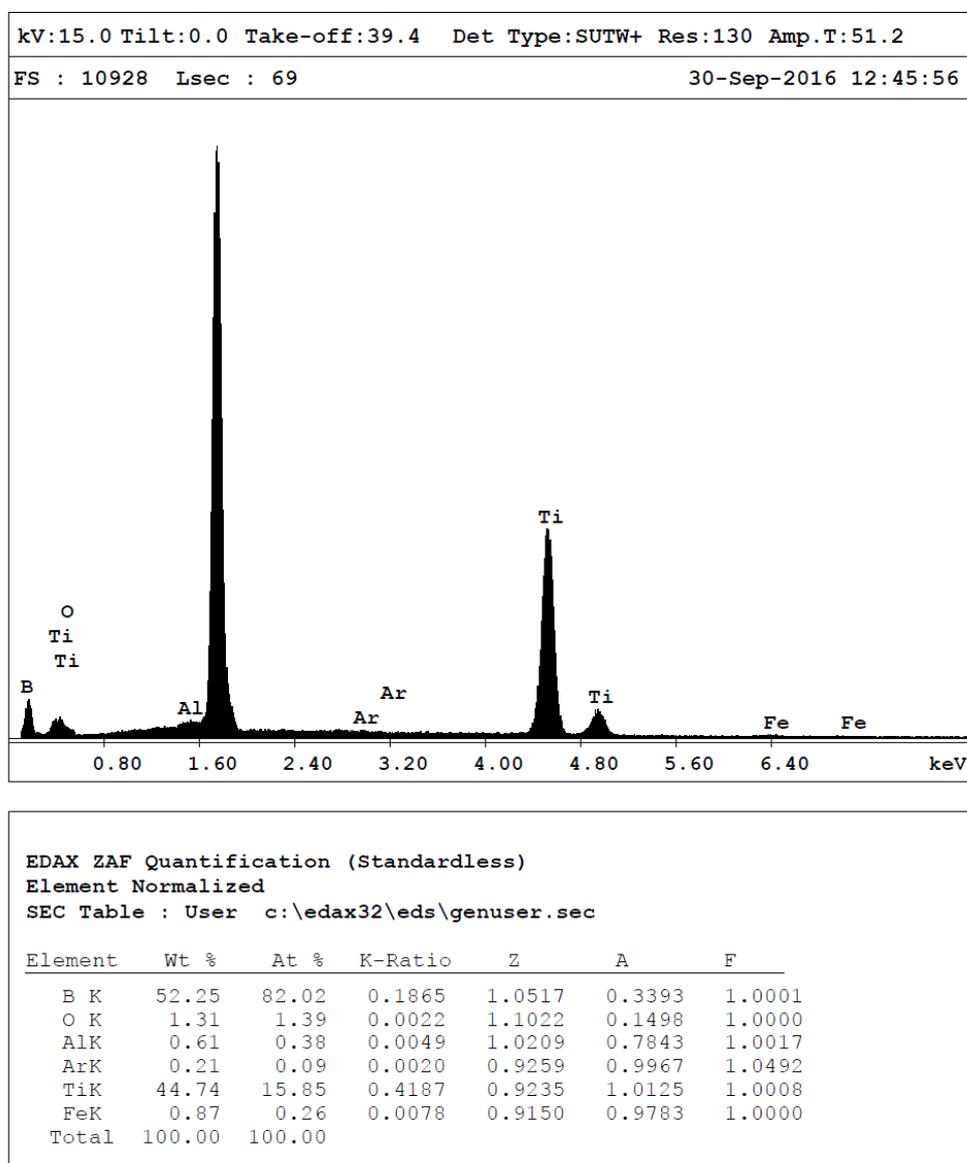


Рисунок 22. Элементный состав покрытия диборида титана

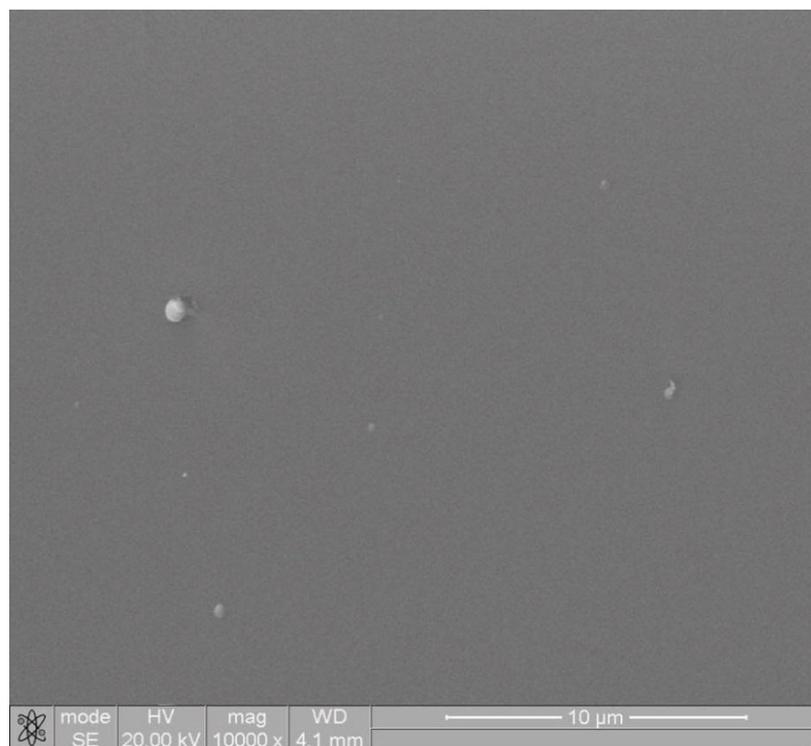
С помощью просвечивающей электронной микроскопии получены дифракционные изображения структуры покрытия на основе Ti:V. Образцы покрытий толщиной порядка 100 нм осаждали на свежий скол монокристалла NaCl, затем пленку отделяли от подложки в дистиллированной воде и помещали на медную сеточку. Исследования проводили на электронном просвечивающем микроскопе (ПЭМ) JEM 2100 в режиме дифракции при ускоряющем напряжении 200 кВ.

На рисунке 23 приведена электронограмма покрытия Ti:V, полученная в режиме дифракции, с помощью ПЭМ JEM 2100.

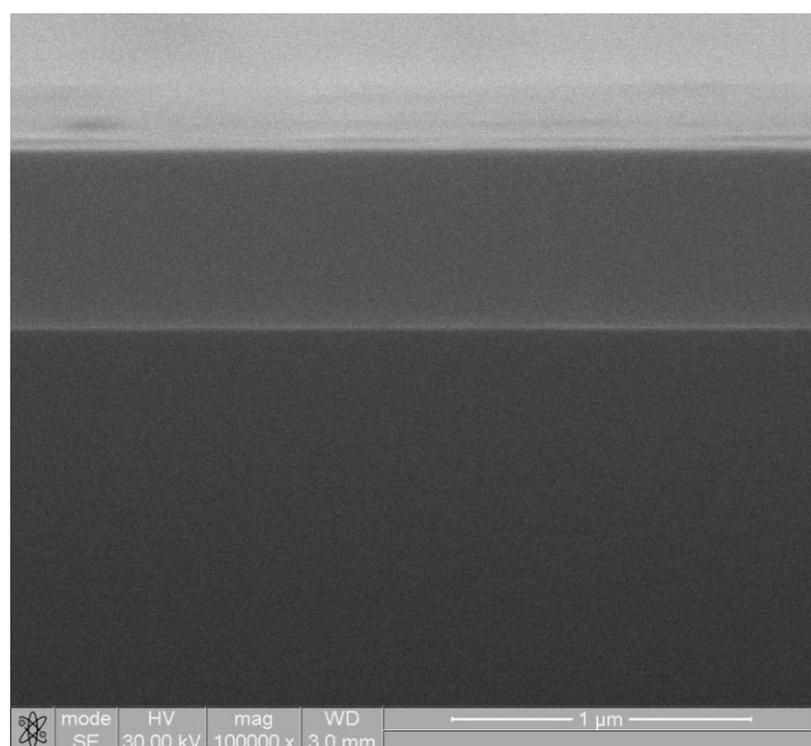


Рисунок 23. Электронограмма покрытия Ti:V, полученная в режиме дифракции с помощью ПЭМ JEM 2100

На рисунке 24 показаны изображения поверхности покрытия и поперечного излома диборида титана.



а)



б)

Рисунок 24. Поверхность покрытия диборида титана (а) и поперечный излом (б)

На рисунке 25 приведены результаты исследований адгезионных характеристик двух типов покрытия диборида титана: первый – с подслоем

титана, второй – без подслоя. На рисунке 26 показаны результаты исследований адгезионных характеристик покрытия диборида титана без подслоя титана, полученного в сбалансированном режиме работы магнетрона.

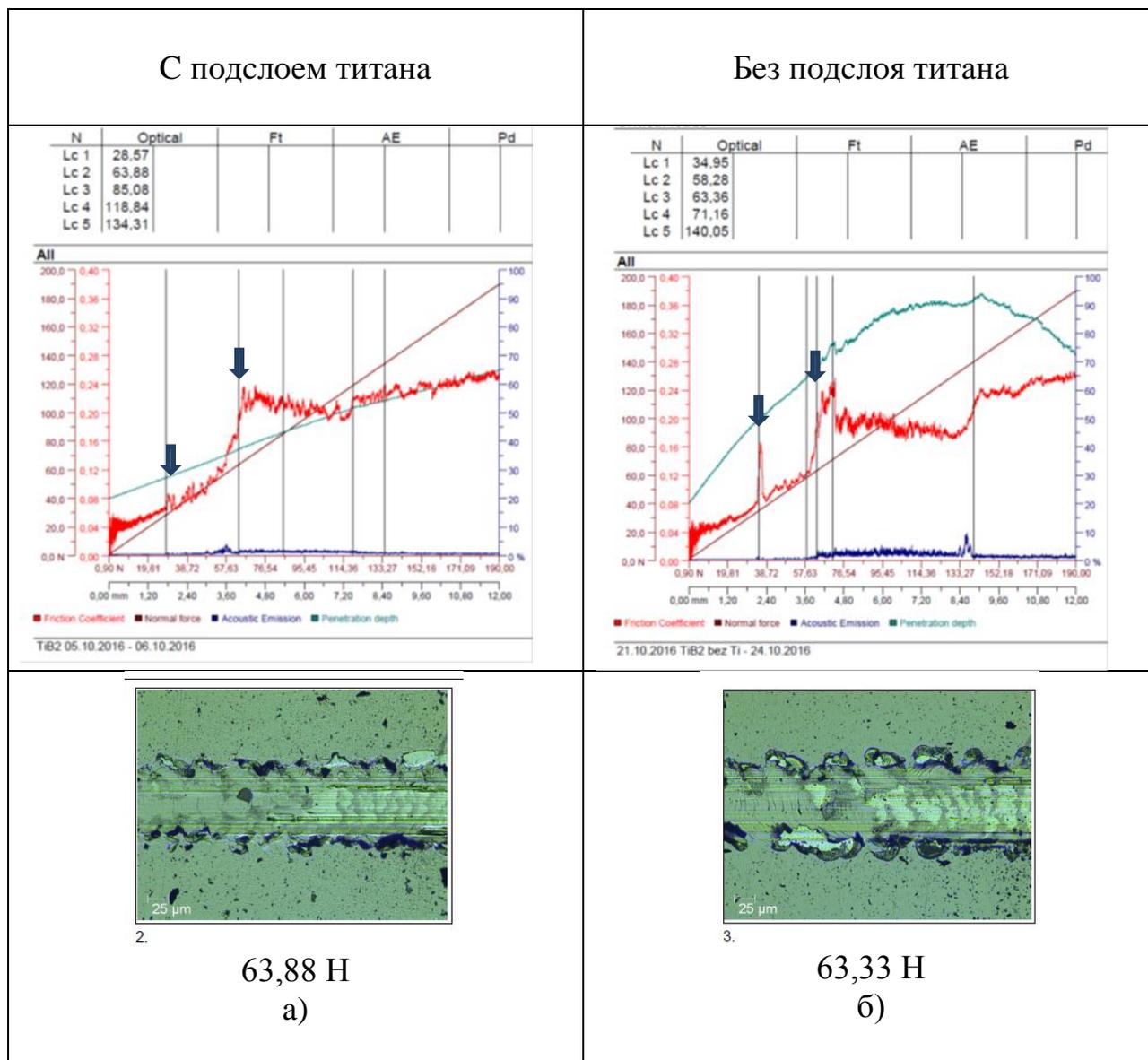
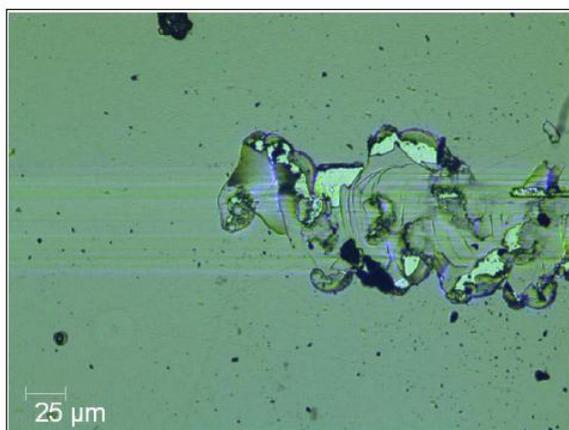
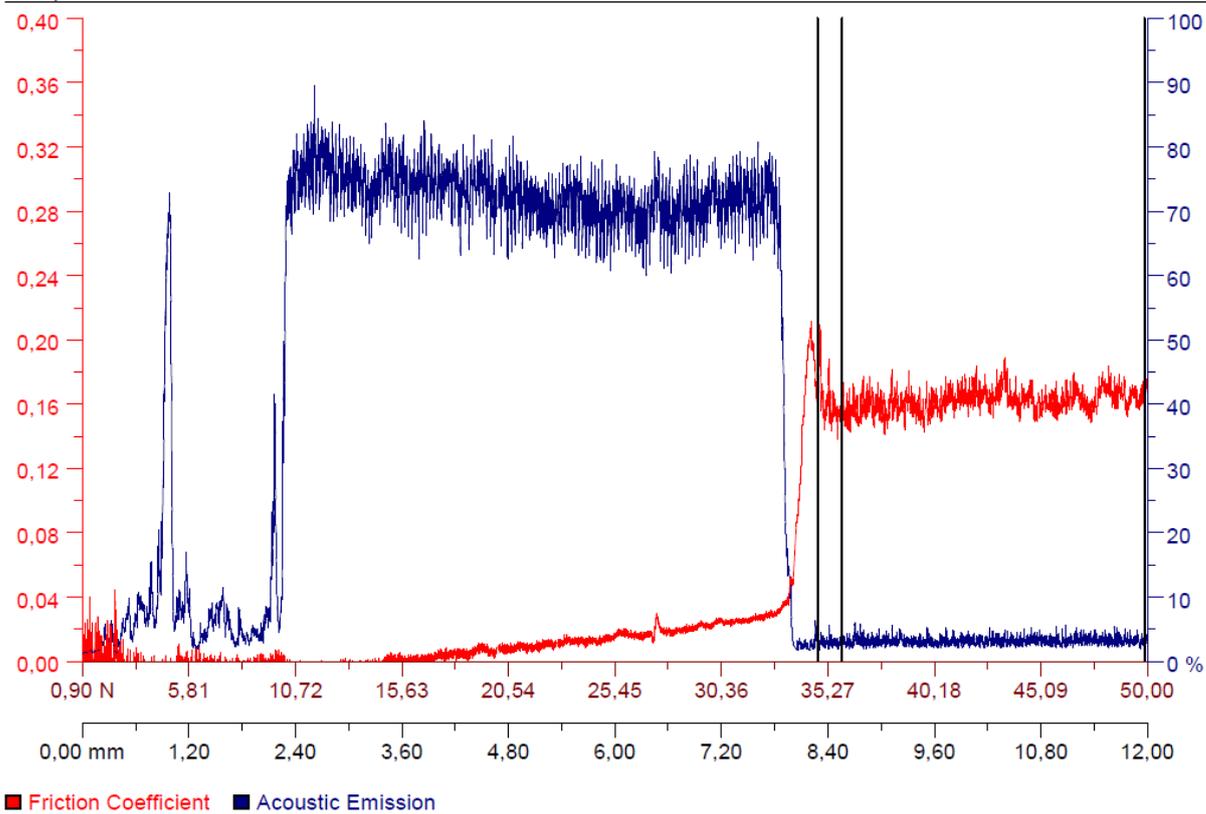
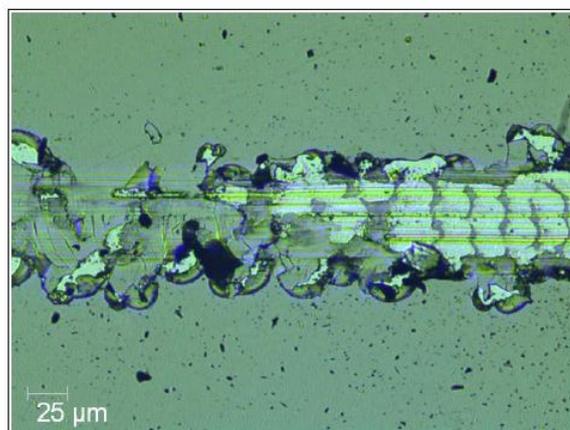


Рисунок 25. Результаты исследований адгезионных характеристик покрытия диборида титана с подслоем титана (а), – без подслоя (б)

Ae, КТ



1.



2.

Рисунок 26. Результаты исследований адгезионных характеристик покрытия диборида титана без подслоя титана, полученного в сбалансированном режиме работы магнетрона

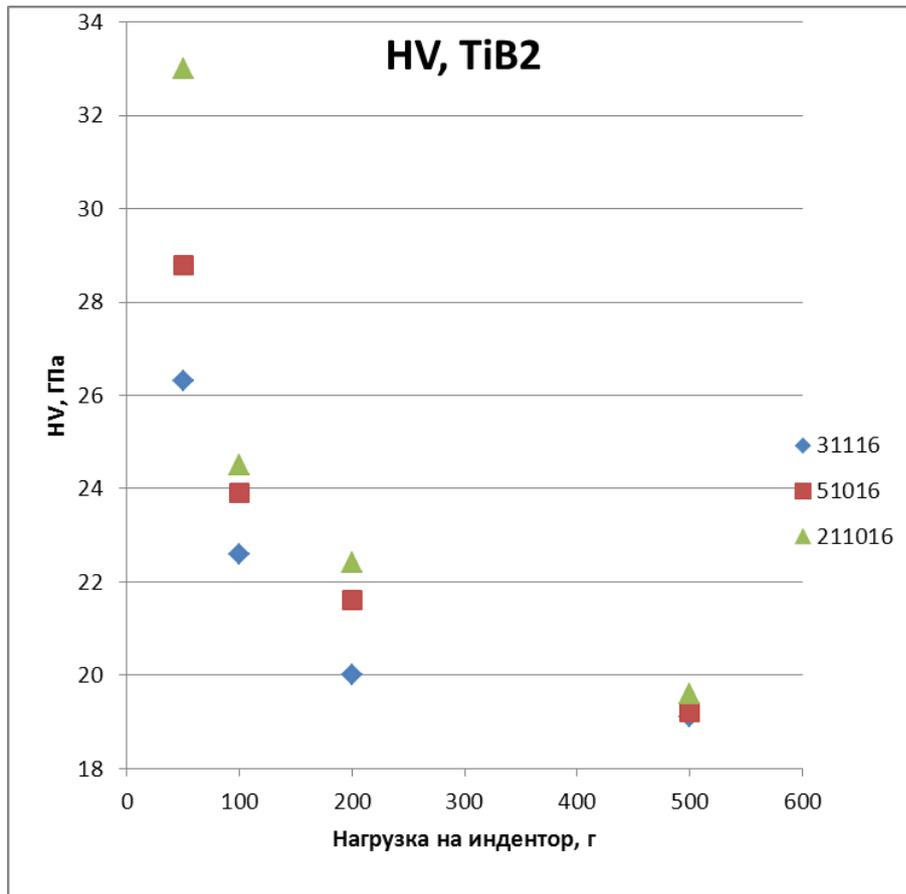


Рисунок 27. Результаты измерений микротвердости покрытий диборида титана, полученных в различных режимах

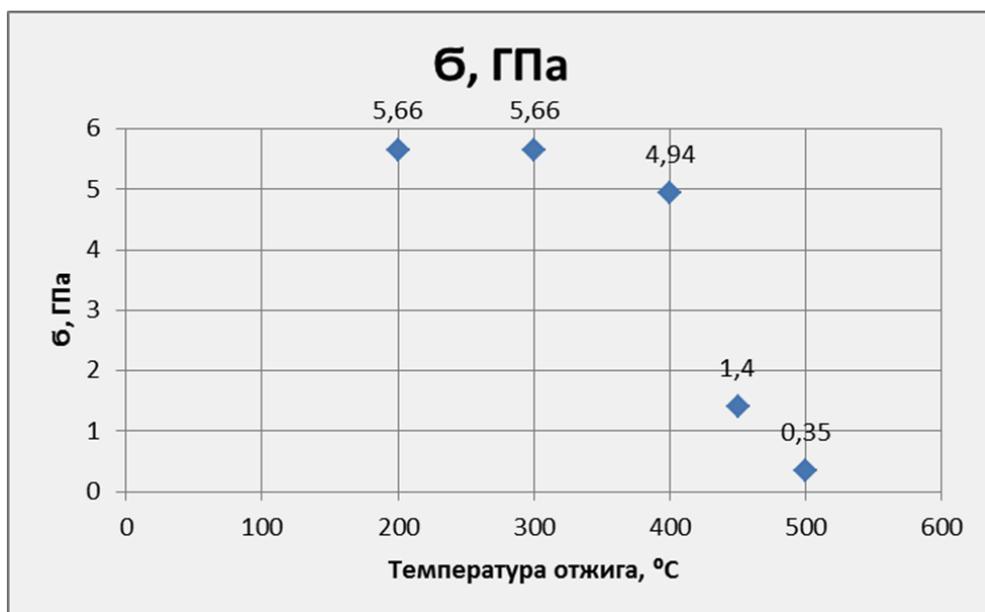


Рисунок 28. Результаты исследований величины внутренних напряжений

Внутренние напряжения в покрытии достигают значения 5,66 ГПа. При отжиге происходит уменьшение внутренних напряжений, что связано со структурными изменениями и частичным окислением при температуре порядка 450 °С.

### **3.2 Анализ полученных результатов**

С использованием РСМА установлено (см. рис. 22), что содержание бора и титана покрытия в а.е.д. составляет 82% и 16% соответственно. Обнаружено незначительное содержание алюминия и аргона.

Предварительный анализ электронограммы покрытия (см. рис. 23), полученной в режиме дифракции, показывает, что покрытие на основе имеет поликристаллическую структуру. Особенностью этой электронограммы являются явно выраженные рефлексы, свидетельствующие о наличии текстуры в покрытии.

Анализ изображения поперечного излома покрытия и поверхности, полученные с использованием СЭМ, позволяют сделать вывод об отсутствии включений и высоком качестве поверхности.

По результатам исследований адгезионных характеристик (см. рис. 25 и 26) установлено, что адгезионные характеристики покрытий диборида титана на подложке из титанового сплава подслоем титана и без него, полученных в несбалансированном режиме работы магнетрона, практически одинаковы и определяются критической нагрузкой 63 – 64 Н, что существенно превышает значения, приведенные в публикациях.

Покрытие диборида титана, полученное в сбалансированном режиме работы магнетрона, обладает меньшей микротвердостью, что связано с меньшей величиной ионного тока. Результаты исследований микротвердости и адгезионных характеристик покрытий диборида титана сведены в таблицу 4.

Внутренние напряжения в покрытии достигают значения 5,66 ГПа. При отжиге происходит уменьшение внутренних напряжений,

что связано со структурными изменениями и частичным окислением при температуре порядка 450 °С.

Таблица 4. Результаты исследований микротвердости и адгезионных характеристик покрытий диборида титана

Номер образца	Вид покрытия	Толщина, мкм	Hv, ГПа	Адгезия, Н	Примечание
05.10.16	Ti-TiB <sub>2</sub>	1,25	28,8	64	С подслоем титана имп. Несбалансированный режим
21.10.16	TiB <sub>2</sub>	1,3	33	63	Без подслоя титана. Несбалансированный режим
3.11.16	TiB <sub>2</sub>	1,5	26.3	35	Без ФК (сбалансированный режим)

## Выводы

Анализируя полученные результаты исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Адгезионные характеристики покрытий диборида титана на подложке из твердого сплава подслоем титана и без него, полученных в несбалансированном режиме работы магнетрона, практически одинаковы и определяются критической нагрузкой 63 – 64 Н, что существенно превышает значения, приведенные в публикациях.

2. Сбалансированный режим работы магнетрона позволяет увеличить скорость нанесения покрытия диборида титана, однако приводит к уменьшению адгезионной прочности.

3. Микротвердость покрытия диборида титана, полученного в сбалансированном режиме работы магнетрона, обладает меньшей микротвердостью, что связано с меньшей величиной ионного тока.

4. Результаты исследований были представлены на I Молодежной научно-практической конференции с международным участием "Естественнонаучные, инженерные и экономические исследования в технике, промышленности, медицине и сельском хозяйстве".

5. Внутренние напряжения в покрытии достигают значения 5,66 ГПа. При отжиге происходит уменьшение внутренних напряжений, что связано с структурными изменениями и частичным окислением при температуре порядка 450 °С.

### Список использованной литературы

- 1.R.G. Munro Material properties of titanium diboride [J]. J Res Natl Inst Stand Technol, 2000, 105(5): 709–720.
- 2.R. Wiedemann, H. Oettel, M. Jerenz. Structure of deposited and annealed TiB<sub>2</sub> layers [J]. Surf Coat Technol, 1997, 97(1–3): 313–321.
- 3.G. Sade, J. Pelleg. Co-sputtered TiB<sub>2</sub> as a diffusion barrier for advanced microelectronics with Cu metallization [J]. Appl Surf Sci, 1995, 91(1–4): 263–268.
- 4.J.R. Shappirio, J.J. Finnegan. Synthesis and properties of some refractory transition metal diboride thin films [J]. Thin Solid Films, 1983, 107(1): 81–87.
- 5.M. Tamura, H. Kubo. Ti–B–N coatings deposited by magnetron arc evaporation [J]. Surf Coat Technol, 1992, 54–55(1): 255–260.
- 6.J.Chen, J.A. Barnard. Growth, structure and stress of sputtered TiB<sub>2</sub> thin films [J]. Mater Sci Eng A, 1995, 191(1–2): 233–238.
- 7.N. Panich, Y. Sun Y. Mechanical characterization of nanostructured TiB<sub>2</sub> coatings using microscratch techniques [J]. Tribol Int, 2006, 39(2): 138–145.
8. M. Berger, E. Coronel, E. Olsson. Microstructure of d.c. magnetron sputtered TiB<sub>2</sub> coatings [J]. Surf Coat Technol, 2004, 185(2–3): 240–244.
9. N. Panich, Y. Sun. Effect of substrate rotation on structure, hardness and adhesion of magnetron sputtered TiB<sub>2</sub> coating on high speed steel [J]. Thin Solid Films, 2006, 500(1–2): 190–196.
- 10.M. Buchmann, R. Gadow, J. Tabellion. Experimental and numerical residual stress analysis of layer coated composites [J]. Mater Sci Eng A, 2000, 288(2): 154–159.
- 11.S. Ramalingam,L.S. Zheng. Film-substrate interface stresses and their role in the tribological performance of surface coatings [J]. Tribol Int, 1995, 28(3): 145–161.
- 12.M. Berger, L. Karlsson, M. Larsson, S. Hogmarka. Low stress TiB<sub>2</sub> coatings with improved tribological properties [J]. Thin Solid Films, 2001, 401(1–2): 179–186.

13. N. Panich, Y. Sun. Mechanical properties of TiB<sub>2</sub>-based nanostructured coatings [J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 198(1–3): 14–19.
14. P. Bohwan, D.H. Jung, H. Kim, K.C. Yoo, J.J. Lee, J.H. Joo. Adhesion properties of TiB<sub>2</sub> coatings on nitrided AISI H13 steel [J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 200: 726–729.
15. J.F. Wang, Q.F. Cheng, Z.Y. Tang. Layered nanocomposites inspired by the structure and mechanical properties of nacre [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(3): 1111–1129.
16. Y.H. Zhao, G.Q. Lin, J.Q. Xiao, H. Du, C. Dong, L.J. Cao. Ti/TiN multilayer thin films deposited by pulse biased arc ion plating [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 2683–2688.
17. J.H. Lee, U.W.M. Kim, T.S. Lee, M.K. Chung, B.K. Cheong, S.G. Kim. Mechanical and adhesion properties of Al/AlN multilayered thin films [J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 133–134: 220–226.
18. Z.H. Shan, S.K. Sitaraman. Elastic–plastic characterization of thin films using nanoindentation technique [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 437(1–2): 176–181.
19. M. Mikula M, B. Grancic, V. Bursikova, A. Csuba, M. Driik, S. Kavecky, A. Plecenik, P. Kus. Mechanical properties of superhard TiB<sub>2</sub> coatings prepared by DC magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 2008, 82: 278–281.
20. T. Mori, S. Fukuda, Y. Takemura. Improvement of mechanical properties of Ti/TiN multilayer film deposited by sputtering [J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 140: 122–127.
21. T.A. Rawdanowicz, V. Godbole, J. Narayan, J. Sankar, A. SHARMA. The hardnesses and elastic moduli of pulsed laser deposited multilayer AlN/TiN thin films [J]. *Compos: Part B*, 1999, 30(7): 657–665.
22. J.E. Sundgren, H.T.G. Hentzell. A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase [J]. *J Vac Sci Technol A*, 1986, 5: 2259–2278.

23. L.Y.H. Chuk, Y.G. Shen. Structural and mechanical properties of titanium and titanium diboride monolayers and Ti/TiB<sub>2</sub> multilayers [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 5313–5317.
24. Z.Baicheng, B. Guijun, P. Wangb, B. Jiaming, Ch. Youxiang, Sh.N. Muiling. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625/nano-TiB<sub>2</sub> composite fabricated by LAAM. *Materials and Design* 111 (2016) 70–79.
25. J.P. Rivière and Ph. Guesdon, G. Farges and D. Degout. Microhardness and adhesion of TiB<sub>2</sub> coatings produced by dynamic ion mixing *Surface and Coatings Technology*, 42 (1990) 81–90.
26. Z.Cheng, S. Jinpeng, J. Longkai , G. Jiaojiao, L. Guoxing , L. Cao, X. Juncai , W. Shiying, L. Ming. Fabrication and tribological properties of WC-TiB<sub>2</sub> composite cutting tool materials under dry sliding condition. *Tribology International* 109 (2017) 97–103.
27. B. Faruk , B. Özlem, A. Ersin, T. Yasar, E. İhsan. Adhesion and fatigue properties of Ti/TiB<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> graded-composite coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology* 215 (2013) 266–271.
28. T. Qing, T. Shao, Sh. Wen. Micro-Friction and Adhesion Measurements for Si Wafer and TiB<sub>2</sub> Thin Film\* *Tsinghua science and technology*. ISSN 1007-0214 05/18 pp261-268 Volume 12, Number 3, June 2007.
29. N. Panich, Y., Sun. Effect of substrate rotation on structure, hardness and adhesion of magnetron sputtered TiB<sub>2</sub> coating on high speed steel. *Thin Solid Films* 500 (2006) 190 – 196.
30. А.Я. Колпаков. М.Е. Галкина. Тонкие твердые покрытия. Методы их получения, свойства и применение. Учебно-методическое пособие Часть 1. Тексты лекций. Белгу, 2010.
31. M. Donald, *History Corner A Short History: Adhesion, Interface Formation, and Stress in PVD Coatings*. Spring 2016, *SVC Bulletin*(37).
32. M. Donald. “Thin film adhesion and adhesive failure – a perspective” *Mattox in ASTM Proceedings of the Conference on Adhesion Measurement of Thin Films*,

- Thick Films, and Bulk Coatings, edited by K. Mittal, pp. 54-62, ASTM-STP 640 (1978).
33. D.M. Mattox, J.E.E. Baglin, R.J. Gottschall and C.D. Batich, "The role of fracture mechanics in adhesion," M.D. Thouless, pp. 51-62 in *Adhesion in Solids*, MRS vol. 119, Materials Research Society (1988).
  34. P. Benjamin and C. Weaver, "Condensation energies for metals on glass and other substrates," *Proc. Roy. Soc. A252*, 418-430 (1959).
  35. W.D. Sproul and M.H. Richman, "Effects of eta layer on TiC coated cemented-carbide tool life," *J. Vac. Sci. Technol.* 12(4) 842 (1975).
  36. P. Benjamin and C. Weaver, "The adhesion of evaporated films on glass," *Proc. Roy. Soc. (London) A261*, 516-531 (1961).
  37. M.H. Bowie, M.S. Thesis. "Bond strength of evaporated metal films on glass," Lehigh University (Jan. 1963).
  38. D.M. Mattox, "Thin film metallization of oxides in microelectronics," *Thin Solid Films* 18, 173-186 (1973).
  39. P.H. Holloway, "Gold/chromium metallization for electronic devices," *Solid State Technol.*, 23(2) 109-115 (1980).
  40. F.B. Koch, R.L. Meek, and D.V. McCaughan, "Implantation of argon in SiO<sub>2</sub> due to backscatter cleaning," *Extended abstracts 142nd Nat. Mtg. Electrochem. Soc.*, Vol. 72-2 Abs. 250 (Oct. 1972).
  41. D.M. Mattox "Interface formation and adhesion of deposited thin films," Sandia Corp. Monograph SC-R-65-852 (1965).
  42. B.N. Chapman, "Thin film adhesion," *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 106 (1974).
  43. A.D. Smigelskas and E.O. Kirkendall, "Zinc diffusion in alpha brass," *Trans. AIME* 171, 130-142 (1947).
  44. H. Nakajime, "The discovery and acceptance of the Kirkendall Effect: The results of a short research career," *JOM* 49(6) 15-19, Minerals, Metals and Materials Society (1997).
  45. D.M. Mattox and R.D. Bland, "Aluminum coating of uranium reactor parts for corrosion protection," *J. Nucl. Mater.* 21, 349, 1967.

46. E. Philofsky, "Intermetallic formation in gold aluminum systems," *Solid State Electronics*, 13(10) 1391-1399 (1970).
47. P. Benjamin and C. Weaver, "Adhesion of metal films to glass," *Proc. Roy. Soc. (London)*A252, 177-183 (1960).
48. S.T. Picraux, "Ion implantation metallurgy," *Physics Today* 37(11) 38-44 (1984).
49. T. Stroud, "Ion bombardment and implantation and their application to thin films," *Thin Solid Films* 11, 1 (1972).
50. J.C. Anderson . "Alloy Phenomena in Thin Films: Metastable alloy phases," S. Mader, pp. 433-446 in *The Use of Thin Films in Physical Investigations*, (NATO Advanced Studies Institute 1965), Academic Press (1966).
51. W.-D. Munz, F.J.M. Hauzer, D. Schulze, and B. Buil, "A new concept for physical vapor-deposition coating combining the methods of arc evaporation and unbalanced-magnetron sputtering," *Surf. Coat. Technol.* 49(1-3) 161 (1991).
52. A.P. Ehiasarian, J.G. Wen and I. Petrov, "Interfacial microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion," *J. Appl. Phys.* 101, 054301 (2001).
53. M. Lattemann, A.P. Ehiasarian, J. Bohlmark, P.A.O. Persson, and U. Helmersson. "Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel," *Surf. Coat. Technol.*, 200(22/23) 6495-6499 (2006).
54. W.-D. Munz, A. P. Ehiasarian, and P. E. Hovsepian, "PVD coating process magnetron cathodic sputtering," European Patent, EP1260603B1 (priority 21 May 2001; filed 21 May 2002; published 20 Sept. 2006) (assigned Sheffield Hallam University).
55. E.L. Hollar, F.N. Rebarchik, and D.M. Mattox, "Composite film metallizing for ceramics," *J. Electrochem. Soc.* 117(11) 1461-1462 (1970).
56. C.F. Schroeder and J.E. McDonald, "Adherence and porosity in ion plated gold," *J. Electrochem. Soc.* 114(9) 889 (1967).
57. M. Volmer and A. Weber *Z. Physikal. Chemie* 119, 277 (1925).

58. I.N. Stranski and L. Krastanow, "Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse I Ib," Akademie der Wissenschaften Wien, 146, 797-810 (1938).
59. J.P. Hirth, S.J. Hruska, and G.M. Pound, p. 9 in *Single Crystal Films*, edited by M.H. Francombe and H. Sato, MacMillan (1964).
60. H. Mayer. *Physik dünner Schichten* ("physics of thin layers"), Vol. 2, Wissenschaftliche, Stuttgart (1955).
61. E. Bauer, "Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen I. ("Phenomenological theories of crystal deposition on surfaces") *Zeitschrift für Kristallographie* 110, 372–394 (1958).
62. T.G. Andersson and S.H. Norman, "Structural and electrical properties of discontinuous gold films on glass," *Vacuum* 27(4) 329 (1978).
63. D.W. Pashley, M.J. Stowell, M.H. Jacobs, and T.J. Law, "The growth and structure of gold and silver deposits formed by evaporation inside an electron microscope," *Philos. Mag.* 10(103) 127 (1964).
64. C.G. Granquist and R.A. Buhrman, "Ultrafine metal particles," *J. Appl. Phys.* 47, 2200 (1976).
65. A. Constantinescu, L. Golubović, and A. Levandovsky, "Beyond the Young-Laplace model for cluster growth during dewetting of thin films: Effective coarsening exponents and the role of long range dewetting interactions," *Phys. Rev. E* 88, 032113 (2013).
66. G.K. Wehner "Growth of Solid Layers on Substrates Which are Kept under Ion Bombardment Before and During Deposition," USP # 3,021,271 (filed 27 April 1959, publication, 13 Feb, 1962) (assigned to General Mills).
67. J.E. Greene. "Low Energy Ion/Surface Interactions during Crystal Growth from the Vapor Phase: Effects on Nucleation, Growth, Defect Creation and Annihilation, Microstructure Evolution and Synthesis of Metastable Phases," Ch. 9, p.p. 641-681 in *Handbook of Crystal Growth: 1a Fundamentals*, edited by D.T.J. Hurle, Elsevier (1993).

68. T. Ohmi and T. Shibata, "Advanced scientific semiconductor processing based on high-precision controlled low-energy bombardment," *Thin Solid Films* 241, 159 (1993).
69. C.-M. Chan, T.-M. Ko, and H. Hiraoka, "Polymer surface modification by plasmas and photons," *Surface Science Reports*, 24(1-2) 1-54 (1996).
70. K. Rossmann, "Improvement of bonding properties of polyethylene," *J. Polym. Sci.*, 19, 141–144 (1956).
71. R.H. Hansen and H. Schonhorn, "A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding," *J. Polymer Science, Part B: Polymer Letters*, 4(3) 203(1966).
- 71a. R.W. Wood, "Condensation and reflection of gas molecules," *Philos. Mag.* 32, 364 (1916).
72. I. Langmuir, "The evaporation, condensation, and reflection of molecules and the mechanism of absorption," *Phys. Rev.* 8, 149 (1916).
73. R.G.J. Fraser, *Molecular Rays*, Cambridge Univ. Press (1931).
74. R. Bosch. "Improvements in or related to the production of metal coatings on insulating substrates," British patent GB510642 (priority date {Germany} Aug. 12, 1937, published Aug. 4, 1939).
75. L. Holland. *Vacuum Deposition of Thin Films*, p. 257, Chapman & Hall (1957).
76. E. Traub, *Z. Angew. Phys.*, 1, 545 (1949).
77. T. Kent, G.L. Thomas, T.E. Reynoldson and H.W. East, "A vacuum coating technique for the development of latent fingerprints on polyethylene," *J. Forensic Sci. Soc.* 16(2) 93 (1976).
78. L. Holland and G. Siddall, "Heat-reflecting windows using gold and bismuth oxide films," *J. Appl. Physics* 9, S.359-361 (1958).
79. "History of low-e coatings," [www.interpane.com/interpane2013/m/en/history\\_of\\_low-e\\_coatings\\_123.87.html](http://www.interpane.com/interpane2013/m/en/history_of_low-e_coatings_123.87.html).
80. W. Reichert and H. Eligehauseen. "Improvements in transparent panes," German Patent DE1421872 (1969) (assigned W. C. Heraeus).

81. H.J. Glaser, Warmedammender Belag für ein Substrat aus transparentem material, German Patent DE3130857 (1981).
82. H.J. Glaser, German patent DE3211735 (1982).
83. H.J. Glaser, "Improved insulating glass with low emissivity coatings on gold, silver, or copper films embedded in interference layers," *Glass Technol*, 21, 254-261 (1980).
84. G. Ding, M. F. A. Hassan, H. M. Huu Le, and Z.-W. Sun "Seed layer for ZnO and doped-ZnO thin film nucleation and methods of seed layer deposition", USP 2,014,0048,013 (filed Aug. 17, 2012; published Feb. 20, 2014).
85. J-M. Depauw and J-C. Hoyois. "Material coated glazing", USP 5,110,662 (priority Jan.5, 1989; filed Dec.28, 1989; published May 5, 1992) (assigned to Glaverbel).
86. R. W. Siegel, E. Hu, and M.L. Roco. *Nanostructure Science and Technology: R&D status and trends in nanoparticles, nanostructured materials and nanodevices*, Springer (1999).
87. F. Wuillaume, A. Dietrich, B. Boyce, and G. Scott "First surface mirror with chromium nitride layer," USP 20070291381 A1, {priority 7 Oct. 2004; filed 23 Aug. 2007; published 20 Dec. 2007}{assigned Guardian Industries Corp. and Centre Luxembourgeois De Recherches Pour Le Verre Et La Ceramique S.A. (C.R.V.C.) Grand-Duche De Luxembourg}; also US 7621648 B2 {priority 7 Oct. 2004; filed 23 Aug. 2007; published 24 Nov. 2009}.
88. R. L. Smith, M. A. Fitch, and G. Vergason "Bilayer chromium nitride coated articles and related methods," USP 20140154487 A1, {priority 4 Dec. 2012; filed 4 Dec. 2013; published 5 June 2014}{assigned Vergason Technologies}.
89. G.G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis," *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 82, pp. 172–175 (1909).
90. E. Chason, "Analysis of the residual stress evolution in polycrystalline thin films," *Thin Solid Films* 526, 1 (2002) (review article).
91. G.C.A.M. Janssen, M.M. Abdalla, F. van Keulen, and B.R. Pujada, "Celebrating the 100<sup>th</sup> Anniversary of the Stoney Equation for film stress:

- Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers,” *Thin Solid Films* 517, 1858 (2009) (review article).
92. J. Curry, G. Fitzgibbon, Y. Guan, R. Muollo, G. Nelson and A. Thomas. “New failure mechanisms in sputtered aluminum–silicon films” , pp. 6–8 in 22nd Ann. Proc. IEEE Int. Reliability Phys. Symp., IEEE (1984).
93. K.V. Gadepally and R.M. Hawk, “Integrated circuit interconnect metallizations for the submicron ages,” *Proc. Arkansas Acad. Sci.* 43, 29 (1989).
94. J.G. Ryan, J.B. Riendeau, S.E. Shore, G.J. Slusser, D.C. Bouldin, and T.D. Sullivan, “The effects of alloying on stress induced void formation in aluminum based metallization,” *J. Vac. Sci. Technol. A* 8(3) 1474 (1990).
95. I.S. Yeo, S.G.h. Anderson, D. Jawarani, P.S. Ho, A.P. Clarke, S. Saimata, S. Ramaswami, and R. Cheung, “Effects on oxide overlay on the thermal stress and yield behavior of Al alloy films,” *J. Vac. Sci. Technol. B* 14(4) 2636 (1996).
96. F.G. Yost, “Voiding due to thermal stress in narrow conductor lines,” *Scripta Metallurgica* 23(8) 323 (1989).
97. R.W. Hoffman, R.D. Daniels, and E.C. Crittenden, “The cause of stress in evaporated metal films,” *Proc. Phys. Soc. B* 67, 497 (1954).
98. R.W. Hoffman, “Mechanical Properties of Thin Films,” Ch. 4, p. 99 in *Thin Films*; (papers presented at a seminar for the American Society for Metals, Oct. 19-20, 1963), H.G.F. Hilsdorf, seminar coordinator, American Society for Metals (1963).
99. K.V. Gadepally and R. M. Hawk, “Integrated circuits interconnect metallization for the Submicron Age,” *Proc. Arkansas Acad. Sci.* 43, 29 (1989).
100. J.W. Patten, E.D. McClanahan, and J.W. Johnston, “Room-temperature recrystallization in thick bias-sputtered copper deposits,” *J. Appl. Physics*, 42(11) 4371 (1971).
101. G.J. Kominiak and D.M. Mattox “Physical properties of thick sputter-deposited glass films,” *J. Electrochem. Soc.* 120, 1535 (1973).
102. A.G. Blachman, “Stress and resistivity control in sputtered molybdenum films and comparison with sputtered gold.” *Met. Trans.* 2, 699-709 (1971).

103. D.W. Hoffman, "Stress and property control in sputtered metal films without substrate bias" *Thin Solid Films* 107, 353 (1983).
104. R.E. Cuthrell, D.M. Mattox, C.R. Peeples, P.L. Dreike and K.P. Lamppa, "Residual stress anisotropy, stress control, and resistivity in post cathode magnetron sputter deposited molybdenum films," *J. Vac. Sci. Technol. A6* (5), 2914 (1988).
105. D.M. Mattox, R.E. Cuthrell, C.R. Peeples, and P.L. Dreike "Preparation of thick stress-free Mo films for a resistively eated ion source," *Surf. Coat. Technol.* 36, 117-124, (1988).
106. K.L. Mittal, "Adhesion measurement of thin films," *Electrocomponent Science and Technology*, 3(1) pp. 21-42 (1976) – extensive review.
107. J. Vali. "A review of adhesion test methods for thin hard coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A* 4(6) 3014 (1986).
108. P.A. Steinmann and H.E. Hintermann, "A review of the mechanical tests for assessment of thin-film adhesion," *J. Vac. Sci. Technol. A7*, 2267 (1989).
109. G.W. Stachowiak, A. W. Batchelor, and G. B. Stachowiak. *Experimental Methods in Tribology*, Tribology Series (edited by D. Dowson), 44, Elsevier (2004).
110. R. Lacombe. *Adhesion Measurement Methods: Theory and Practice*, CRC. Press (2005) – especially Appendix E : Selected references and comments on adhesion measurement and film stress literature.
111. J. Strong, "On the cleaning of surfaces," *Rev. Sci. Instrum.* 6, 97 (1935).
112. S. Bateson, "Aluminum films on glass with particular reference to front surfacemirrors," *Vacuum*, 2(4) 365 (1952).
113. ASTM Standard D3359-09e2, "Standard test method for measuring adhesion by tape test," ASTM subcommittee D0I; ASTM Standard D3330/D3330M, "Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape; ASTM b905 "Standard test methods for assessing the adhesion of metallic and inorganic coatings by the mechanized tape test," (2010).
114. R.B. Belser, Interim report No. 7, Project 163-176, U.S. Ordnance Contract

DA-36-039-Sc42453 (1954).

115. R. Jacobsson and B. Kruse, "Measurement of adhesion of thin evaporated films on glass substrates by means of the direct pull method," *Thin Solid Films* 15, 71 (1973).

116. J.E. Pawel. "Analysis of adhesion test methods and the evaluation of their use for ion-beammixed metal/ceramic systems", ORNL/TM-10466, Oak Ridge National Laboratory (July 1988).

117. G. Harman McGraw-Hill "Wire bonding testing," Ch. 4 in *Wire bonding in Microelectronics*, 3rd edition, (2010).

118. O.S. Heavens, "Some factors influencing adhesion of films formed by vacuumevaporation," *J. Phys. Radium* 11, 355-360 (1950).

119. C. Weaver, "Adhesion of thin films," *J. Vac. Sci. Technol.* 12(1) 18 (1975).

120. P. Benjamin and C. Weaver, "Measurement of the adhesion of thin films," *Proc. Roy. Soc.* 254A, 163 (1960).

121. K. Mittal, J. Oroshnik and W.K. Croll. "Threshold adhesion failure: An approach to aluminum thin-film adhesion measurement using the stylus method," in *ASTM Proceedings of the Conference on Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings*, pp. 158-183, ASTM-STP 640 (1978).

122. J. Ahn, K.L. Mittal, and R.H. MacQueen "Hardness and adhesion of filmed structures as determined by the scratch technique," in *ASTM Proceedings of the Conference on Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings*, pp. 134-157, ASTM-STP 640 (1978).

123. D.W. Butler, C.T.H. Stoddart, and P.R. Stuart, "The stylus or scratch method for thin film adhesion measurement: Some observations and comments," *J. Physics D: Applied Physics* 3(6) 877 (1970).

124. R.K. Viswanadham, D.J. Rowcliffe, and J. Gurland. "Surface treatments," Hans Erich Hinterman, pp. 357-393 in *Science of Hard Materials*, Plenum Press (1983).

125. S. Moses and R.K. Witt, "Evaluation of Adhesion by Ultrasonic Vibrations," *Ind. Eng. Chem.* 41, 2334 (1949).

126. J.W. Beams, J.B. Breazeale, and W.L. Bart, "Mechanical strength of thin films of metals," *Phys. Rev.* 100, 1657 (1955).
127. N. C. Anderholm and Albert Goodman. "Method and apparatus for measuring adhesion of material bonds," USP 3,605,486 (filed 21 Jan 1970; published 20 Sept. 1971) (assigned Atomic Energy Commission).
128. L.C. Yang, "Stress waves generated in thin metallic films by a Q-switched ruby laser," *J. Appl. Phys.* 45(6) 2602-2608 (1974).
129. K. Mittal. "Measurement of film-substrate bond strength by laser spallation," J.L. Vossen in *ASTM Proceedings of the Conference on Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings*, pp. 122-133, ASTM-STP 640 (1978).
130. J.Wang, N.R. Sottos and R.L. Weaver, "Thin film adhesion measurement by laserinduced stress waves," *J. Mech. Phys. Solids* 52, 999-1022 (2003).
131. F. Schossberger and K.D. Franson, "Adhesion of evaporated metal films," *Vacuum* 9(1) 28 (1959).
132. J.E.E. Baglin, C. R. Aita and K.S. SreeHarsha , "Adhesion at metal-ceramic interfaces: Ion beam enhancement and the role of contaminants," pp. 3-10 in *Thin Films: The Relationship of Structure to Properties*, Vol. 47 MRS Symposia Proceedings, , Materials Research Society (1985).