

**МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ АЛМАЗОПОДОБНОГО  
ПОКРЫТИЯ СПИРАЛЬНОГО СВЕРЛА**

О.И. Цисик

olgatsisik@yandex.ru

ООО «Новые плазменные технологии», Москва, Российская Федерация

**Аннотация**

*Разработана методика контроля параметров алмазоподобного покрытия, включающая анализ метрологических характеристик и определение оптимального метода оценки выбранных характеристик. Проведен ряд измерений алмазоподобного напыления на образце-свидетеле и анализ погрешностей, возникающих при работе на наноинденторе*

**Ключевые слова**

*Алмазоподобное покрытие, контроль, наноиндентирование*

Поступила в редакцию 26.11.2016

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016

Представленная методика контроля описывает действия при оценке качества наносимых покрытий на образцах-свидетелях. Под образцами-свидетелями понимают плоские кремниевые образцы (пластины), которые устанавливаются в ходе технологического процесса вместе с заготовками, вследствие чего покрытия на образцах-свидетелях обладают теми же характеристиками и свойствами, что и покрытия на готовых изделиях. Для большей достоверности результатов используют два образца-свидетеля. Под заготовкой понимают готовые детали еще не подвергшиеся напылению.

**Анализ метрологических характеристик.** Физико-механические свойства материалов в наномасштабе сильно отличаются от макроскопических и не могут быть взяты из известных справочников или получены путем простой экстраполяции из макро- на наномасштабный уровень. Это требует как теоретических, так и экспериментальных исследований поведения материалов и изделий в новых обстоятельствах [1]. Наноиндентирование (NI) как совокупность подходов, конкретных методов и аппаратно-программных средств является практически единственным универсальным инструментом выяснения закономерностей в субмикро- и нанообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках.

В технике NI используют инденторы различной формы: в виде конуса (пирамиды), цилиндра с плоским торцом, сферы [2]. Каждый из них характеризуется своими особенностями при внедрении в материал, достоинствами и недостатками. Наиболее часто используют пирамидальный индентор Берковича, который позволяет избежать проблемы сведения четырех граней в одну точку, свойственной инденторам Виккерса, а также получить радиус закругления вершины  $< 30$  нм. Поэтому выбираем индентор Берковича для исследования DLC-покрытия, как наиболее оптимального при измерениях наноструктурированных покрытий.

Из первичных данных наноиндентирования, путем смены протокола испытаний и программы обработки данных, может быть извлечено около трех десятков параметров, характеризующих материал на наноуровне [2]. В ходе метрологического анализа были выявлены следующие параметры: твердость, модуль Юнга, толщина покрытия, шероховатость, соотношение  $sp2/sp3$  гибридизации. Их необходимо измерить для получения оптимальных данных о качестве нанесенного покрытия.

**Информативные возможности наноиндентирования.** Первичным источником информации о материале при наноиндентировании является непрерывно регистрируемая зависимость величины смещения индентора  $h$  и величины приложенной нормальной нагрузки  $P$  в функции от времени  $t$ . Путем исключения  $t$  из них можно получить  $P$ - $h$ -диаграмму (сила внедрения–глубина погружения), аналогичную по физическому смыслу традиционной диаграмме одноосного деформирования  $\sigma$ - $\epsilon$ .

Для определения величин  $H$  и  $E$  методами  $NI$  некоторые авторы предлагают использовать разгрузочную ветвь  $P$ - $h$ -диаграммы. Действительно, если при росте нагрузки может происходить как упругая, так и пластическая деформация, то при разгрузке можно ожидать лишь упругого восстановления отпечатка вследствие действия упругих внутренних напряжений в окрестности отпечатка. Другие авторы [3–5] рекомендуют различные методы обработки  $P$ - $h$ -диаграмм с целью корректного извлечения величин  $H$  и  $E$ . Во всех случаях имеются свои достоинства и недостатки [2]. К последним можно отнести ограниченную область применения (по диапазону испытываемых материалов, величине нагрузки, форме индентора и т. п.), сложность и трудоемкость реализации, невысокую точность и т.д. По итогам многочисленных проверок и сопоставлений материаловедческое сообщество признало наиболее универсальным и удобным для индентирования пирамидальными инденторами метод У. Оливера и Дж. Фарра (МОФ) [6]. За последние годы этот метод стал общепринятым. Он лег в основу многих национальных и международных стандартов проведения механических испытаний.

*Средства измерений.* Для контроля толщины, шероховатости, твердости и модуля Юнга выбран наноиндентор Nysitron 750 Ubi, благодаря высокой степени автоматизации и хорошим точностным характеристикам. В его программное обеспечение «вшит» МОФ, что позволяет качественно обрабатывать результаты измерений.

Исходя из того, что длины волн лазеров и диапазон измерений соответствуют спектру комбинационного рассеяния исследуемого DLC-покрытия, для контроля соотношения  $sp2/sp3$  выбран раман-спектрометр Renishawin Via; лазер: 514 нм — 50 мВт, 457 нм — 10 мВт; диапазон измерений составляет от 100 до  $3200 \text{ см}^{-1}$ .

*Условия проведения измерений.* Температура воздуха в помещении при проведении измерений должна составлять 20–25 °С (температурный дрейф —  $\pm 1$  °С), относительная влажность — 30–50 % (дрейф не более 5 % в час).

*Технические условия.* Ниже представлены основные характеристики алмазоподобных покрытий, которые нужно сопоставить с результатами измерений для принятия решения о годности/браке покрытия.

### Основные характеристики DLC-покрытий

Коэффициент трения .....	0,1
Твердость покрытия, ГПа .....	более 30
Модуль Юнга, ГПа .....	более 350
Толщина покрытий, мкм .....	0,1...1,0
Соотношение интенсивностей спектра $I_D / I_G$ .....	0,1...0,5

**Исследование образцов-свидетелей на наноинденторе.** Сначала измеряют толщину покрытия, твердость, модуль Юнга, шероховатость. Все указанные характеристики должны соответствовать ТУ на покрытие. Если по результатам измерений выявлено отклонение от проектных значений сразу на двух образцах-свидетелях, изделие бракуют. Если измеряемые характеристики выходят за пределы диапазона допустимых значений только на одном образце, то при принятии решения необходимо ориентироваться на наличие неравномерности цвета изделия. При обнаружении неравномерности изделие бракуют. Шероховатость поверхности, а также особенности покрытия при изучении оптической колонной наноиндентора, служат источником дополнительной информации о качестве процесса. В случаях, когда точечные отслоения покрытия наблюдаются на двух образцах-свидетелях, изделие бракуют.

**Результаты измерений на инденторе.** *Измерение шероховатости.* На рис. 1 представлена поверхность участка с покрытием. С помощью специальной программы по работе с изображениями было получено значение шероховатости покрытия.

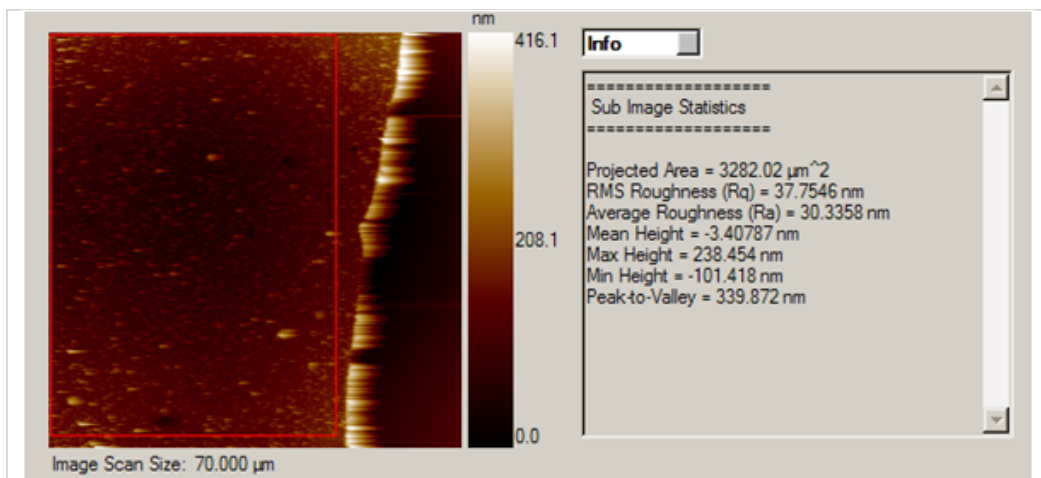
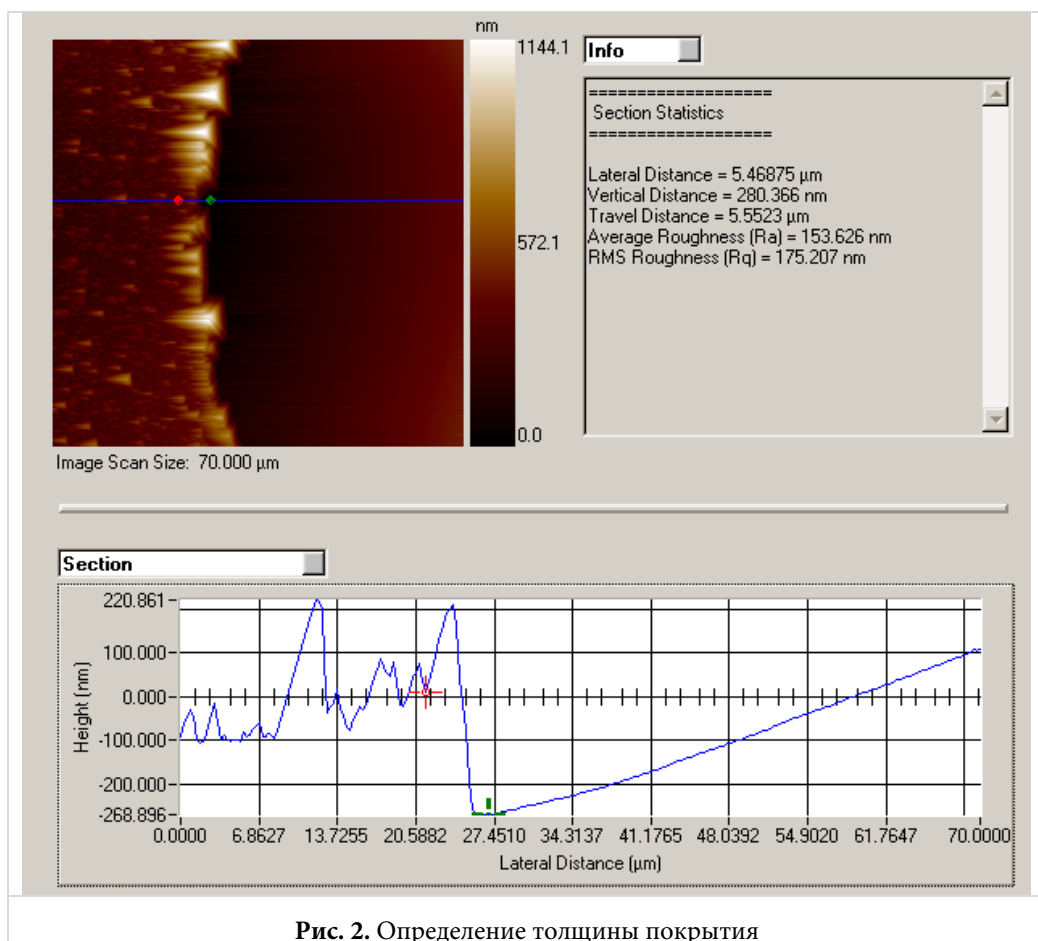


Рис. 1. Оценка шероховатости поверхности образца

### Параметры шероховатости покрытия

$Rq$ , нм .....	37,7546
$Ra$ , нм .....	30,3358
Средняя высота, нм .....	-3,40787
Минимальная высота, нм .....	-101,418
Максимальная высота, нм .....	238,454
Площадь проекции, $\mu\text{м}^2$ .....	3 282

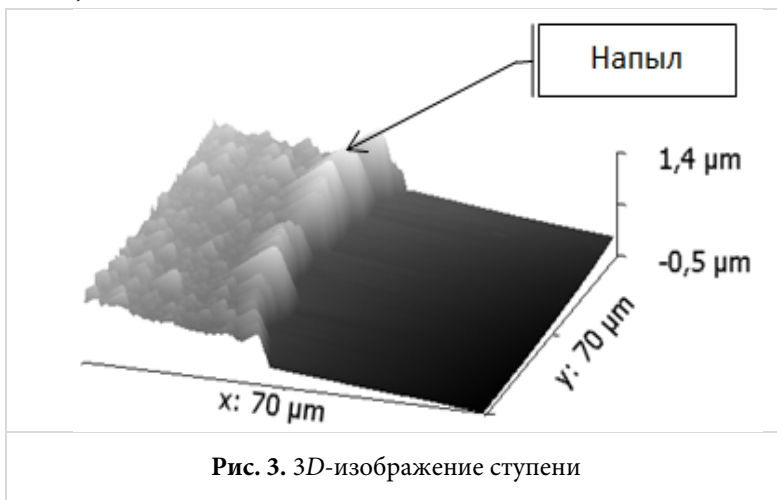
*Измерение толщины.* На рис. 2 представлены границы покрытия на подложке («ступенька»). На рис. 3 представлено 3D-изображение ступени, отчетливо виден «напыл», который образуется вследствие того, что слой точно наносимой замазки значительно толще получаемого покрытия. Ниже представлены результаты измерения толщины в одном сечении (табл. 1). Многократное измерение высоты «ступени» позволяет сформировать статистическую выборку и оценить среднее значение толщины покрытия. Измерение толщины покрытия проводилось на кремниевом образце-свидетеле.



## Значения толщины покрытия образца в сечениях

Номер точки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Толщина, нм	290	299	346	306	300	281	278	279	309	290

Среднее значение толщины покрытия составило 297,8 нм, а стандартное отклонение — 19,16142 нм.



## Параметры толщины покрытия образца в одном сечении

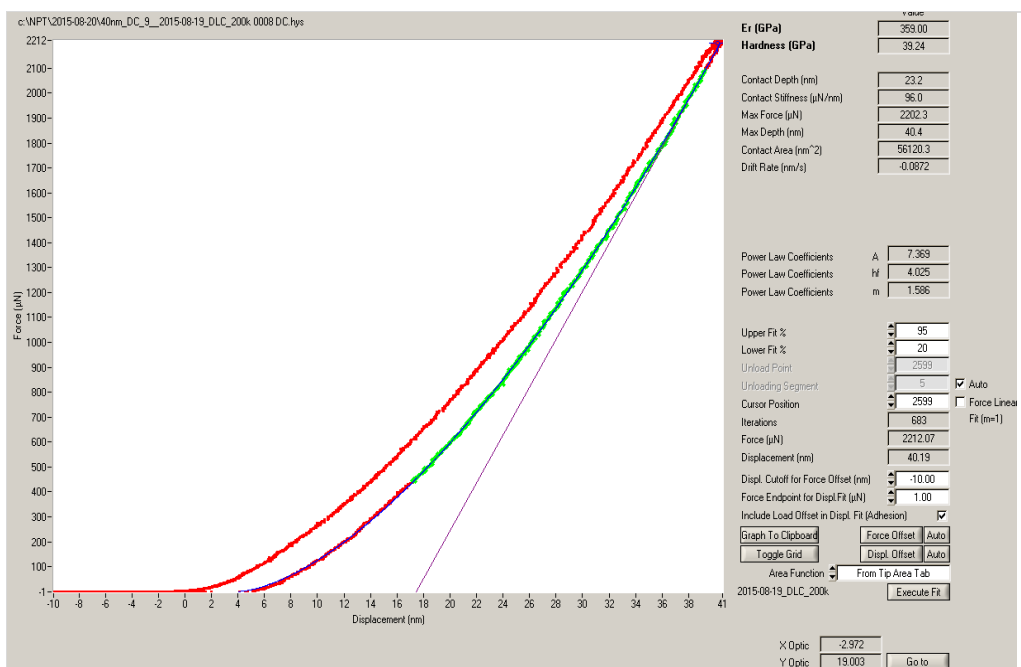
Горизонтальное расстояние, мкм .....	5,46875
Вертикальное расстояние, нм .....	280,366
Расстояние перемещения, мкм .....	5,5523
Ra, нм .....	153,626
Rq, нм .....	175,207

*Исследование твердости и модуля Юнга.* Проводилось исследование в девяти точках, по максимальной глубине; функция нагружения — 10 с нарастание нагрузки, затем 5 с удержание нагрузки и еще 10 с — снятие нагрузки; глубина индентирования составила 40 нм.

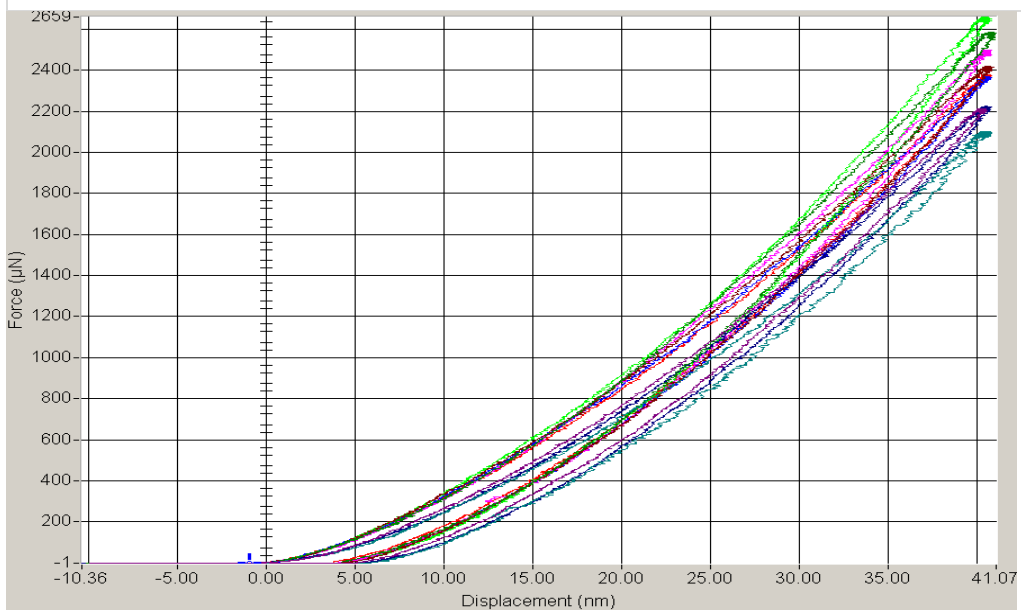
На выбранном участке твердость материала с покрытием выше, чем материала без покрытия на всех образцах. Зависимость силы от контактной глубины в одной точке представлена на рис. 4, зависимость силы от контактной глубины в девяти точках представлена на рис. 5.

## Результаты измерения параметров твердости и модуля Юнга

Твердость, ГПа .....	42,01
Стандартное отклонение, ГПа .....	3,28
Модуль Юнга, ГПа .....	381,74
Стандартное отклонение, ГПа .....	31,78



**Рис. 4.** Зависимость силы от контактной глубины в одной точке



**Рис. 5.** Зависимость силы от контактной глубины в девяти точках

Анализ результатов измерений. Представленные выше результаты соответствуют заданным ранее техническим условиям,  $P-h$ -диаграммы (см. рис. 5) практически гладкие, без разрывов и флуктуаций. Значит в покрытии нет пустот и несплошностей. Следовательно, покрытие признается годным.

**Анализ погрешностей измерений на инденторе.** *Погрешности МОФ.* получил широкое распространение, хотя он и не свободен от погрешностей [7], нарастающих по мере роста пластичности материала. При расчете  $H$  и  $E$  используют величину контактной площади  $A_c$ , определяемую по наклону кривой разгрузки на  $P$ - $h$ -диаграмме, т. е. из отношения  $\sigma_y/E$ , при уменьшении которого точность определения  $A_c$  снижается. Большую роль при этом играют навалы материала вокруг отпечатка, что приводит к увеличению реальной величины  $A_c$  по сравнению с расчетной, а следовательно, к завышению величин  $H$  и  $E$ , тем более сильному, чем меньше коэффициент деформационного упрочнения. Поэтому МОФ и его модификации дают приемлемые результаты при испытании жестких материалов. Однако применительно к мягким металлам метод дает значительные погрешности.

*Погрешности программного обеспечения.* При измерении толщины анализируют функциональную зависимость между высотой (height) и продольным смещением (lateral distance) (см. рис. 2). Выбирают две точки, и измеряют расстояние между ними. Но при измерении расстояния между данными точками программное обеспечение наноиндентора Nysitron 750 Ubi неправильно оценивает данное расстояние: длину отрезка, соединяющего две выбранные точки, предполагая, что измеряемая «ступенька» строго перпендикулярна поверхности подложки. В действительности поверхность «ступеньки» практически никогда не бывает строго перпендикулярна подложке, поэтому для достоверной оценки толщины покрытия необходимо измерять не отрезок, соединяющий две точки, а перпендикуляр между двумя прямыми, проходящими через две точки параллельно оси продольного смещения.

**Исследование образцов-свидетелей на раман-спектрометре.** Соотношение  $sp2/sp3$  контролируют при помощи раман-спектроскопии для оценки стабильности процесса нанесения покрытий. При контроле оценивают разброс полученных значений соотношения  $sp2/sp3$ , а также наличие смещений пиков или появления дополнительных пиков. Требуемые значения соотношений интенсивностей  $sp2/sp3$  указаны в ТУ на покрытия выше.

На основании раман-спектроскопии заключение о годности изделия не делают. Появление смещений пиков или появление новых пиков, а также отклонение соотношения  $sp2/sp3$  от проектных значений, является основанием для пересмотра параметров напыления и корректировки технологического процесса.

**Результат измерений на раман-спектрометре.** *Измерение комбинационного рассеяния света.* Для контроля спектра комбинационного рассеяния на кремниевой пластине использовали раман-спектрометр Renishaw inVia Basis; лазер длиной волны 514 нм и мощностью 50 мВт, а также 457 нм и 10 мВт; диапазон измерений составил от 100 до 3200  $см^{-1}$ .

*Получение результатов.* На рис. 6 и 7 представлены спектры комбинационного рассеяния света, полученные в соответствии с параметрами, описанными в разделе методики измерений (табл. 2).

## Измерение комбинационного рассеяния света

Номер методики	Длина волны лазера, нм	Время выдержки, с	Число измерений	Диапазон измерений, см <sup>-1</sup>
1	514	30	3	около 1500
2	457	30	3	около 1500

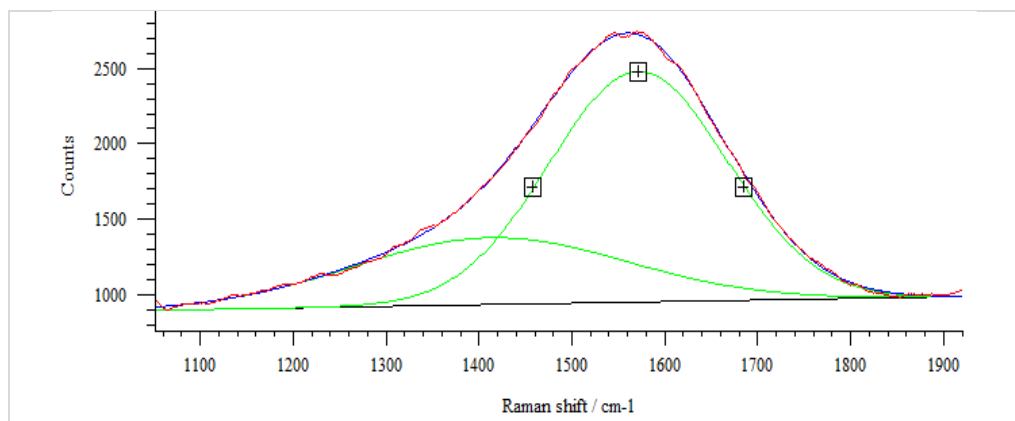


Рис. 6. Спектр кремниевого образца, полученный по методике № 1

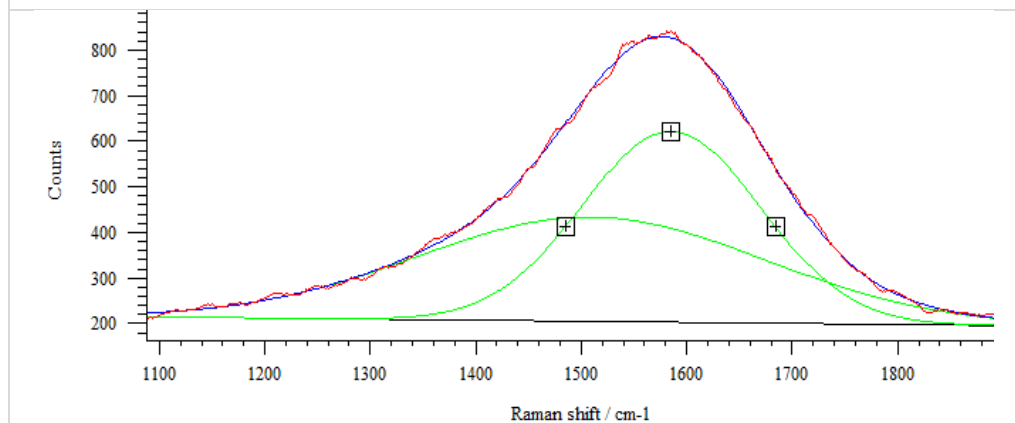


Рис. 7. Спектр кремниевого образца, полученный по методике № 2

*Анализ результатов измерений.* В результате измерений были получены две спектральные характеристики для двух длин лазера — 514 и 457 нм (см. рис. 6, 7). Проведем математическую обработку полученных спектров, а именно, разложение на спектральные составляющие — пики. Для алмазоподобного покрытия известны характерные пики  $D$  и  $G$ . Аппроксимируем спектр Гауссовыми кривыми с помощью программного обеспечения. Результаты аппроксимации представлены ниже. После аппроксимации рассчитаем значение соотношения интенсивностей  $I_D / I_G$  пиков (табл. 3). Полученное значение  $I_D / I_G$  входит в диапазон рекомендуемых значений, представленных выше в ТУ.



## Результаты измерения спектра комбинационного рассеяния света

Образец	Наименование пика	Центр, см <sup>-1</sup>		Полуширина, см <sup>-1</sup>		Интенсивность, см <sup>-1</sup>		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>		G <sub>disp</sub>
		514	457	514	457	514	457	514	457	
1	D-пик	1412,19	1509,41	347,069	388,797	446,279	230,13	0,290187	0,547264	0,245965
	G-пик	1571,42	1585,44	227,391	200,345	1537,9	420,51			

*Анализ измерений на раман-спектрометре.* На кремниевых образцах была произведена оценка электропроводности алмазоподобного покрытия сразу после напыления и спустя два месяца.

При оценке сразу после напыления покрытие проявляло себя как диэлектрик, а через два месяца — как проводник. Это могло произойти вследствие образования дополнительных углеродных связей, но анализ спектральных характеристик на раман-спектрометре не позволяет оценить возникновение дополнительных углеродных связей. Поэтому для исследования углеродных связей необходимо подобрать другой прибор, а также проверить возможное влияние кремниевой подложки на проводимость покрытия.

## Литература

1. *Комшин А.С., Сырицкий А.Б.* Метрологическое обеспечение нанотехнологий в промышленных условиях // *Наноинженерия*. 2014. № 4. С. 14–19.
2. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
3. *Wolf B., Richter A.* The concept of differential hardness in depth sensing indentation // *New. J. Phys.* 2003. Vol. 5. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/5/1/315> DOI: 10.1088/1367-2630/5/1/315
4. *Новиков Н.В., Дуб С.Н., Мильман Ю.В., Гривиева И.В. и др.* Применение метода наноиндентирования для изучения фазового превращения полупроводник-металл в кремнии // *Сверхтвердые материалы*. 1996. С. 36–45.
5. *Kogut L., Komvopoulos K.* Analysis of the spherical indentation cycle for elastic perfectly plastic solids // *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19. No. 12. URL: <https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/div-classtitleanalysis-of-the-spherical-indentation-cycle-for-elasticperfectly-plastic-solidsdiv/447A4D9FBBBCF0BF2F8985C7D3E794AC> DOI: 10.1557/JMR.2004.0468
6. *ISO/FDIS 14577-1:2002.* Metallic materials — instrumented indentation test for hardness and materials parameters. URL: [http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue\\_ics/catalogue\\_detail\\_ics.htm?csnumber=30104](http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=30104) (дата обращения: 10.12.2016).
7. *Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., Головин Ю.И.* Использование наноиндентометра для оценки механических свойств материалов. Лабораторный практикум. М.: МИФИ, 2008. 36 с.

**Цисик Ольга Ивановна** — инженер ОТК ООО «Новые плазменные технологии», Москва, Российская Федерация.

**Научный руководитель** — А.Б. Сырицкий, канд. техн. наук, ассистент кафедры «Метрология и взаимозаменяемость», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

## METHODS OF CONTROL OVER TWIST DRILL DIAMOND-LIKE COATING PARAMETERS

O.I. Tsisik

olgatsisik@yandex.ru

New Plasma Technologies, Moscow, Russian Federation

### Abstract

We developed a method of control over diamond-like coating parameters. The method involves the analysis of the metrological characteristics, the choice of the optimal method for performance assessment. We carried out a number of measurements of the diamond-like sputtering on the check test piece and analyzed the errors that occur when running the nanoindenter

### Keywords

Diamond-like coating, control, nanoindentation

© Bauman Moscow State Technical University, 2016

### References

- [1] Komshin A.S., Syritskiy A.B. Metrological assurance of nanotechnology in the industrial conditions. *Nanoinzheniyya* [Nano Engineering], 2014, no. 4, pp.14–19 (in Russ.).
- [2] Golovin Yu.I. Nanoindentirovaniye i ego vozmozhnosti [Nanoindentation and its capabilities]. Moscow, Mashinostroeniye Publ., 2009. 312 p. (in Russ.).
- [3] Wolf V., Richter A. The concept of differential hardness in depth sensing indentation. *New. J. Phys.*, 2003, vol. 5. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/5/1/315> DOI: 10.1088/1367-2630/5/1/315
- [4] Novikov N.V., Dub S.N., Mil'man Yu.V., Gridieva I.V., Chugunova S.I. Primeneniye metoda nanoindentirovaniya dlya izucheniya fazovogo prevrashcheniya poluprovodnik-metall v kremnii. *Sverkhtverdye materialy*, 1996, pp. 36–45.
- [5] Kogut L., Komvopoulos K. Analysis of the spherical indentation cycle for elastic perfectly plastic solids. *J. Mater. Res.*, 2004, vol. 19, no. 12. URL: <https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/div-classtitleanalysis-of-the-spherical-indentation-cycle-for-elasticperfectly-plastic-solidsdiv/447A4D9FBBBCF0BF2F8985C7D3E794AC> DOI: 10.1557/JMR.2004.0468
- [6] ISO/FDIS 14577-1:2002. Metallic materials — instrumented indentation test for hardness and materials parameters. URL: [http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue\\_ics/catalogue\\_detail\\_ics.htm?csnumber=30104](http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=30104) (accessed 10.12.2016).
- [7] Isaenkova M.G., Perlovich Yu.A., Golovin Yu.I. Ispol'zovaniye nanoindentometra dlya otsenki mekhanicheskikh svoystv materialov: Laboratornyy praktikum [Using nanoindenter for assessment of material mechanical properties. Laboratory practicum]. Moscow, MEPhi Publ., 2008. 36 p. (in Russ.).

**Tsisik O.I.** — Engineer of Quality Control department, New Plasma Technologies, Moscow, Russian Federation.

**Scientific advisor** — A.B. Syritskiy, Cand. Sc. (Eng.), assistant of Department of Metrology and Interchangeability, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.