

# ИЗМЕРЕНИЯ КОНТРОЛЬ АВТОМАТИЗАЦИЯ: СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

Главный редактор — д-р техн. наук, профессор В. Ю. Кнеллер

УДК 621.744.37.008.6

## КОНТРОЛЬ ТОЛЩИНЫ НАНОПОКРЫТИЙ

А. И. Юрин, В. В. Филимонов, Е. А. Карцев

Рассмотрены перспективы применения и основные методы нанесения нанопокровтий, а также методы и средства измерений толщины покрытий нанометрового диапазона. Приведена сравнительная оценка разрешающей способности и погрешности различных методов измерения толщин нанопокровтий.

*Ключевые слова:* измерение толщины нанопокровтий, нанопокровтия, методы измерений, оценка погрешностей.

### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени так называемые нанопродукты первого поколения — пассивные наноструктуры — нашли практическое применение и занимают свое место на потребительском рынке. Одна из относительно простых в технологическом исполнении структур, получившая широкое распространение — нанопокровтия толщиной 0,5...200 нм.

Эффект повышения прочностных свойств, обеспечиваемый наноструктурными материалами, настолько существенен, что представляет отдельный интерес. Как показывает практика, нанопокровтия в состоянии защитить любой материал и любой тип поверхности от механических, химических и биологических воздействий. В частности, для создания высокофорсированных двигателей внутреннего сгорания требуются металлические материалы, поверхность которых обладала бы одновременно высокими прочностными, антифрикционными и антикоррозионными свойствами.

### МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ НАНОПОКРЫТИЙ

Структура, состав и способ нанесения нанопокровтий могут быть различными. Например, нанопокровтия из соединений тугоплавких металлов (Ti, Ni, Ta, Cr) чаще всего наносят с помощью PVD-процесса (Physical Vapour Deposition — физическое осаждение паров) и CVD-процесса (Chemical Vapour Deposition — химическое осаждение паров). Эти процессы основаны на различных по сути явлениях — физическом (PVD) и химическом (CVD) осаждении, однако конечный результат и в том, и в другом случае — осаждение материала покрытия из газовой фазы на обрабатываемую поверхность.

Процесс PVD обозначает группу методов, при которых покрытие получается путем конденсации паров наносимого материала. Энергия, распределение и плотность потока частиц определяются методом образования паров и параметрами процесса. Нанесение покрытий методом PVD проводится при температуре до 450 °С, что практически не налагает ограничений по используемым материалам, на которые наносится покрытие. PVD-процессы проводят в вакууме или в атмосфере рабочего газа при достаточно низком давлении [1].

В противоположность процессам PVD, при использовании CVD в камеру для нанесения покрытия подается смесь газов, причем для протекания необходимых химических реакций требуется температура до 1100 °С. Метод CVD практически не имеет ограничений по химическому составу покрытий [2], а какие покрытия при этом образуются зависит от комбинации материалов и параметров процесса. Если процесс протекает при заполнении пространства реакционноспособным газом (кислородом, азотом или углеводородами), в результате химической реакции между атомами осаждаемых металлов и молекулами газа происходит нанесение на объект оксидных, нитридных и карбидных покрытий. Качество нанесенного покрытия зависит от парциального давления газа и скорости осаждения. CVD-процесс обеспечивает лучшую адгезию покрытия благодаря частичной диффузии материалов и менее чувствителен к качеству подготовки поверхности перед нанесением покрытия. Однако высокая температура, необходимая для протекания химических реакций, налагает существенные ограничения на материал объекта.

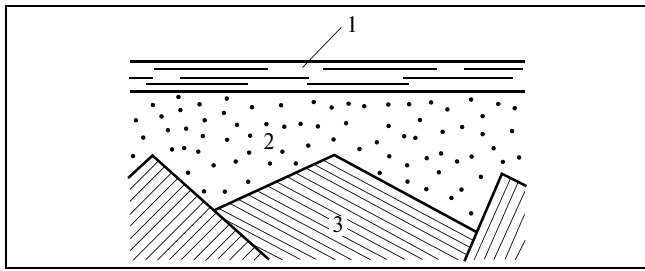


Рис. 1. Структура сервовитной пленки:

1 — полимерная пленка; 2 — медная пленка; 3 — основной материал

В последнее время разработана еще одна разновидность метода CVD, позволившая снизить температуру нанесения покрытия, получившая название P-CVD (Plasma CVD — плазма CVD). Практически P-CVD представляет собой CVD-метод, происходящий в среде плазмы, которая оказывает каталитическое воздействие и увеличивает скорость прохождения химических реакций.

Область применения двух рассмотренных методов нанесения покрытий определяется их указанными выше параметрами: температурой и давлением. Кроме того, при химическом осаждении происходит нанесение покрытия на всю поверхность изделия, а при физическом — только на пути потока частиц.

Другой, относительно давно известной технологией нанесения нанопокрывтий является финишная антифрикционная безабразивная обработка (ФАБО), которую применяют в промышленности для снижения интенсивности изнашивания трущихся деталей и создания защитной пленки. Это метод фрикционного нанесения медьсодержащих покрытий толщиной от 50 до 500 нм на поверхности деталей в специальной технологической среде. Чаще всего вращающийся элемент наносит слой латуни на подлежащую покрытию стальную или чугунную поверхность в присутствии глицерина. При этом одновременно происходит упрочнение поверхности материала на глубину 70...80 мкм из-за высокого давления в месте линейного контакта (наклепа). Взаимодействие продуктов трибодеструкции глицерина с другими органическими веществами, содержащимися в технологической среде, приводит к образованию высокомолекулярных соединений и полимеров трения. Таким образом, на обрабатываемой поверхности образуется тонкий слой меди, покрытый полимерной структурой, по своим свойствам близкой к сервовитной пленке (рис. 1).

Сервовитная пленка (от латинского *servo vitiae* — спасти жизнь) — покрытие, для которого характерен особый механизм деформации, протекающий без накопления дефектов, свойственных усталостным процессам. Такое покрытие позволяет реализовать так называемый “эффект безызносности”, т. е. повышает износостойкость поверхностей на два порядка и снижает силу трения в соединении в 10 и более раз [3].

Достоинствами ФАБО являются небольшие затраты материалов и энергии, стабильное и высокое качество покрытия, экологическая безопасность, возможность замены деталей из цветных металлов на стальные

детали с покрытием. Возможность нанесения нанопокрывтий на деталях двигателей внутреннего сгорания методом ФАБО позволяет повысить износостойкость гильз цилиндров, снизить расход топлива и масла, увеличить межремонтный интервал.

## МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ТОЛЩИНЫ НАНОПОКРЫТИЙ

Одним из факторов, сдерживающих широкое применение технологии нанесения нанопокрывтий, является отсутствие надежного высокоэффективного оборудования и средств измерений.

Толщину покрытий контролируют неразрушающими или разрушающими методами [4]:

- неразрушающие методы:
  - магнитные методы: магнитоотрывной, магнито-статический (метод магнитного потока), магнитоиндукционный;
  - метод вихревых токов;
  - радиационные методы: метод обратного рассеяния бета-излучения, рентгенофлуоресцентный;
  - термоэлектрический метод;
  - оптический метод;
- разрушающие методы:
  - гравиметрический метод;
  - аналитический метод;
  - профилометрический метод;
  - кулонометрический метод;
  - методы струи: электроструйный, струйно-периодический, струйно-объемный;
  - метод капли.

Применение неразрушающих или разрушающих методов контроля толщины покрытий зависит от вида покрытия и материала детали. Однако анализ современных серийно выпускаемых толщиномеров показал (табл. 1), что они не обладают требуемой разрешающей способностью и достаточной точностью для измерения толщины нанопокрывтий в диапазоне 0,5...200 нм.

Из всего многообразия существующих в настоящее время методов измерений толщин можно выделить некоторые, потенциально пригодные для измерения толщин нанопокрывтий. В первую очередь, это методы, основанные на воздействии зондирующим пучком (электронов, ионов, нейтральных атомов или фотонов) и последующем анализе частиц, полученных в результате отражения либо вторичной эмиссии.

Из оптических методов, пригодных для измерения толщины нанопокрывтий, следует особо отметить метод эллипсометрии, сущность которого заключается в определении параметров поляризованного света [5]. После отражения плоскополяризованного света от исследуемой поверхности его поляризация изменяется с линейной на эллиптическую. Это объясняется тем, что электромагнитные колебания, совершающиеся в плоскости падения светового луча и в перпендикулярной плоскости при отражении по-разному изменяют амплитуду электрического вектора  $E$  и начальную фазу колебаний. Для описания эллиптически поляризованного света используют следующие величины:

— разность фаз колебаний двух взаимно-перпендикулярных компонент электрического вектора  $E_x$  и  $E_y$ :

$$\Delta = \theta_x - \theta_y;$$

— отношение амплитуд этих компонент:  $\text{tg}\Psi = A_x/A_y$ .

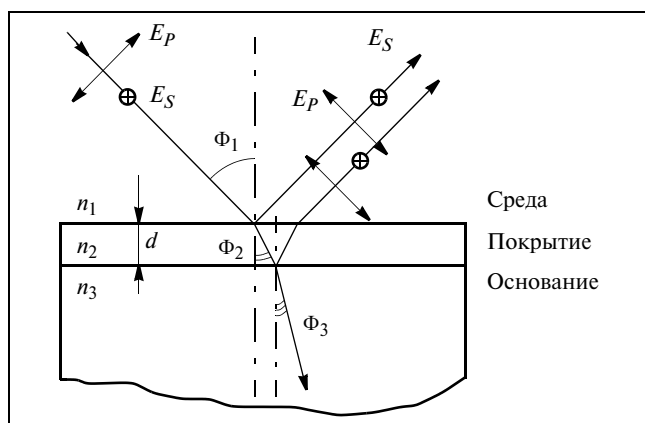


Рис. 2. Схема прохождения света в структуре “покрытие—основание”

Тонкое покрытие на исследуемой поверхности оказывает дополнительное влияние на эллипсометрические параметры из-за интерференции лучей, отраженных границами “окружающая среда—покрытие” и “покрытие—основание” (рис. 2). При этом покрытию с определенными параметрами (толщина  $d$ , показатель преломления  $n_2$ ) соответствуют определенные изменения эллипсометрических параметров  $\text{tg}\Psi$  и  $\Delta$ . Амплитудные и фазовые изменения в поляризованном луче, отражен-

ном от структуры “покрытие—основание”, выражаются через френелевские обобщенные амплитудные отношения  $\rho_P$  и  $\rho_S$  следующим образом:

$$\frac{\rho_P}{\rho_S} = \text{tg}\Psi \cdot \exp(i\Delta).$$

Далее программное обеспечение, поставляемое к современным эллипсометрам, при условии адекватности выбранной модели исследуемой поверхности (чаще всего используют модели, описывающие поверхность в виде тонких дискретных слоев, которые являются оптически гомогенными и изотропными) позволяет рассчитать толщину слоя на основе известных теоретических зависимостей, т. е. решить обратную задачу эллипсометрии. Однако, так как значения эллипсометрических параметров для покрытий различной толщины повторяются с определенной циклическостью, желательно предварительно оценить ожидаемый диапазон толщин исходя из технологии нанесения покрытия либо иными методами.

Эллипсометрия обладает высокой разрешающей способностью при определении толщины покрытий (менее 1 нм), однако принципиальным является требование к оптическим свойствам исследуемых объектов. Поверхность должна быть отражающей, а покрытие — прозрачным или полупрозрачным в используемом для измерений диапазоне длин волн, поэтому для металли-

Таблица 1

Внесенные в Государственный реестр СИ толщины покрытий

Категория	Наименование	Краткое описание	Диапазон, мкм	Погрешность	Производитель
Толщиномеры покрытий магнито-механические	ELCOMETER 211/311/355/365/456	Для измерения толщины неметаллических немагнитных покрытий (лакокрасочных, пластмассовых, порошковых и т. д.), нанесенных на основания из ферромагнитных материалов	0,1...6000; 0,1...9000; 0,1...25000; 0,1...13000, 0,1...5000	$\pm 5\%$ ; $\pm 10\%$ ; $\pm 1\%$ ; $\pm 3\%$ ; $\pm 5\%$ (приведенная к диапазону)	“Elcometer Instruments Ltd.”, Великобритания
Толщиномеры покрытий электрические	ELCOMETER 300/345/355	Для измерения толщины неметаллических покрытий (лакокрасочных, пластмассовых и пр.) на проводящей основе независимо от электрических свойств покрытия и основания материалов	0,1...1250 (ELCOMETER 300); 0,1...13000 (ELCOMETER 345); 0,1...25000 (ELCOMETER 355)	1% (ELCOMETER 300 и ELCOMETER 355); 3% (ELCOMETER 345) (приведенная к диапазону)	“Elcometer Instruments Ltd.”, Великобритания
Измерители рентгенофлуоресцентные	FISCHERSCOPE X-RAY XDVM-W	Для измерения толщины покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции	0...6	Не более $\pm 0,5$ мкм	“Helmut Fischer GmbH + Co. KG”, Германия
Толщиномеры гальванических покрытий вихретоковые	BT-27НЦ	Для измерения и (или) неразрушающего контроля толщины гальванических покрытий на стали в различных отраслях промышленности, связанных с производством гальванических покрытий	4...30 (цинковое, кадмиевое, никелевое, оловянное, хромовое); 4...100 (медное)	$\pm(1,0 + 0,1h)$ мкм	ООО НПП “Сигма”, Россия (Екатеринбург)
Толщиномеры покрытий	Leptoskop 2020/2025/2030/2035/2040/2050/2051	Для измерения толщины магнитных и немагнитных покрытий на магнитных и немагнитных основаниях	0...1250; 0...12500	1% $\pm$ 1 мкм 5% $\pm$ 10 мкм	“Karl Deutsch”, Германия

ческих нанопокрывтий существует ограничение по толщине — около 300 нм.

Эллипсометрические методы применяют для исследования множества физических и химических процессов. Эллипсометры отличаются высокой чувствительностью, универсальностью, относительно просты по устройству и надежны в работе. Основными их недостатками являются сложность интерпретации результатов и правильность выбора модели поверхности. Кроме того, эллипсометрические методы не позволяют контролировать равномерность и непрерывность покрытия, поскольку результат измерений представляет собой усредненную оценку толщины покрытия на освещенном участке.

Широкое распространение для исследования поверхностей получили рентгеновские методы, в частности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС) [6]. На поверхность образца направляют пучок монохроматического рентгеновского излучения с энергией фотонов  $h\nu$ . Атомы образца поглощают фотоны, что приводит к эмиссии электронов с различными энергиями. Так как все элементы периодической таблицы Менделеева отличаются по строению атома, то, определяя положение линий в спектре эмитированных электронов, можно идентифицировать соответствующий элемент. Поскольку только электроны внешнего слоя поверхности образца толщиной 5...10 нм могут покидать образец, то для исследования глубоко расположенных слоев используют ионное травление поверхности [7]. После получения профиля распределения элементов по глубине можно вычислить толщину покрытия по известной скорости травления, калибровку которой производят с помощью многослойного образца с известной толщиной и составом слоев.

Метод РФС в настоящее время является достаточно широко применяемым при исследовании химического состава поверхностей, однако требует наличия сверхвысокого вакуума для увеличения длины свободного пробега эмитированных электронов и предотвращения загрязнения поверхности. Разрешающая способность метода по глубине составляет 0,5...10 нм. В связи с большой трудоемкостью и относительно невысокой точностью данный метод не получил широкого применения для измерения толщины нанопокрывтий.

Другим методом, основанным на применении рентгеновского излучения, является метод рентгеновской рефлектометрии [8] (РР), который основан на анализе интенсивности отраженного от поверхности рентгеновского пучка. В результате изменения разности фаз волн, отраженных поверхностью нанопокрывтия и основанием при изменении угла скольжения  $\theta$ , интерференционная картина в точке наблюдения представляет собой осцилляции интенсивности рентгеновского излучения (рис. 3, 4). Для анализа используют углы скольжения 0,5...4°.

Условие возникновения максимумов на угловой зависимости коэффициента отражения определяется как:

$$2d\sqrt{\sin^2\theta_{\max} - \sin^2\theta_c} = m\lambda.$$

Для малых углов скольжения:

$$\theta_{\max}^2 - \theta_c^2 = m^2(\lambda/2d)^2,$$

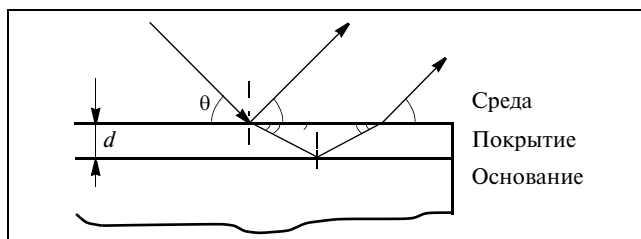


Рис. 3. Схема отражения рентгеновских лучей от структуры "покрытие—основание"

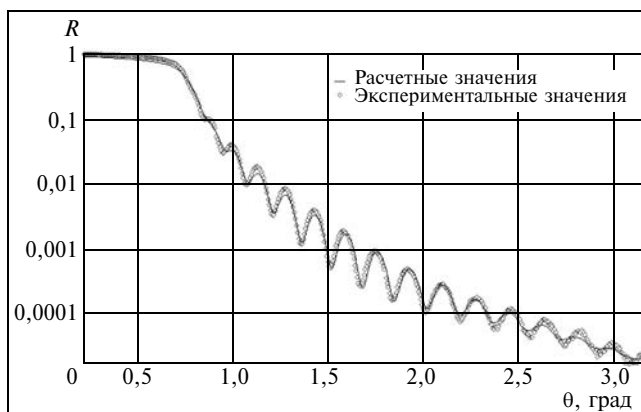


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения  $R$  от угла скольжения  $\theta$

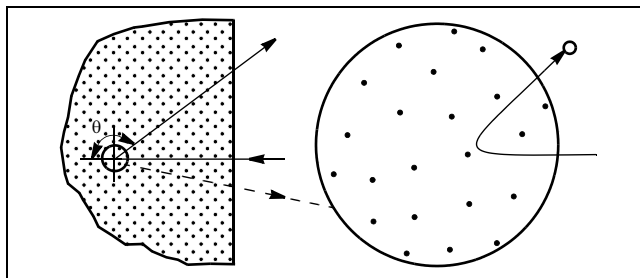


Рис. 5. Схема обратного рассеяния иона

где  $\theta_{\max}$  — угол скольжения падающего излучения;  $\theta_c$  — критический угол полного внешнего отражения;  $\lambda$  — длина волны;  $m$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) — целое число;  $d$  — толщина покрытия.

Погрешность измерения толщины нанопокрывтия методом РР в основном определяется погрешностью используемого гониометра и не превышает 1 %.

В то же время для исследования свойств и состава поверхности твердых тел широко применяют пучки ионов, причем для анализа используют как рассеянные ионы, так и вторичные излучения. Одним из наиболее чувствительных методов элементного анализа поверхности твердых тел является метод обратного рассеяния Резерфорда (ОРР), в котором используется явление кулоновского рассеяния быстрых ионов ядрами исследуемого вещества на углы  $\theta$ , большие 90° (рис. 5).

Обычно для зондирования используют остросфокусированный пучок ионов водорода или гелия энергией

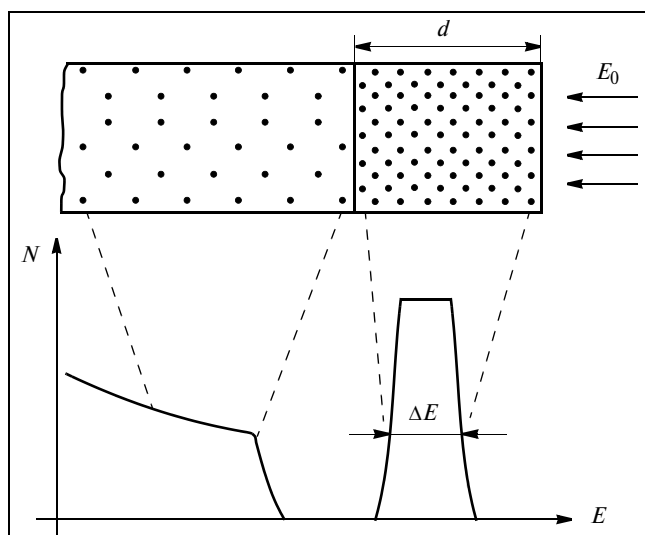


Рис. 6. Энергетический спектр рассеянных ионов

от 100 кэВ до 5 МэВ [9]. При этом зависимость энергии рассеянного иона от массы рассеивающего ядра обеспечивает принципиальную возможность анализа элементного состава приповерхностных слоев материала, а также измерения толщины покрытий при известном элементном составе.

Принцип измерения толщины покрытия с помощью ОРР состоит в том, что легкий высокоэнергетический ион может проникнуть внутрь твердого тела и рассеяться на глубоко лежащем атоме. Энергия, затраченная ионом на этот процесс, представляет собой сумму потерь на торможение и потерь на рассеяние, которые зависят от массы рассеивающего атома. Скорость потери энергии на торможение  $dE/dx$  табулирована для большинства материалов, что позволяет преобразовать

шкалу энергий в шкалу глубин. Покрытие на поверхности толщиной  $d$  проявляется в спектре энергий рассеянных ионов как “ступенька” шириной  $\Delta E$  (рис. 6), при этом ее правый край соответствует ионам, упруго рассеянными от поверхности, а левый — от атомов на границе “покрытие—основание” [10].

Метод ОРР является универсальным для анализа состава твердых тел толщиной от долей нанометра до нескольких микрометров с разрешающей способностью по глубине до 20 Е. Метод можно применять для металлических и неметаллических покрытий на металлах при условии, что разность атомных номеров основного металла и материала покрытия не менее трех единиц. Одним из важных возможных практических применений метода ОРР является анализ состава и толщины нанопокровтий на поверхности образцов с погрешностью менее 5 %. Таким образом, разработка толщиномеров, работающих на основе ОРР, представляется одним из перспективных направлений развития средств измерений толщин покрытий нанометрового диапазона.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор существующих в настоящее время и сравнение достоинств и недостатков различных методов измерений толщины нанопокровтий (табл. 2) позволяют сформулировать следующее.

На основе рассмотренных методов созданы средства измерений толщины покрытий, обобщенные метрологические характеристики которых приведены в табл. 3.

В настоящее время рассмотренные методы измерения реализованы в виде уникальных измерительных установок, поэтому основным направлением их дальнейшего развития является разработка компактных и относительно недорогих средств измерений, пригодных для контроля толщин нанопокровтий не только в лабораторных, но и в производственных условиях.

На современном этапе развития nanoиндустрии актуальной задачей является разработка метрологи-

Таблица 2

Особенности методов измерений толщин нанопокровтий

Метод	Достоинства	Недостатки
Эллипсометрический	Неразрушающий метод; высокая разрешающая способность	Требования к оптическим свойствам поверхности и покрытия; ограничение по толщине для металлических покрытий; неоднозначность трактовки численного значения толщины покрытия; невозможность контроля равномерности покрытия
РФС	Пригодность для любых типов покрытий; получение профиля концентрации элементов по глубине	Требование к вакуумированию образца; необходимость ионного травления поверхностного слоя; невозможность контроля равномерности покрытия
ОРР	Практически неразрушающий метод; высокая разрешающая способность; широкий диапазон толщин покрытий; принципиальная возможность контроля равномерности покрытия с помощью острофокусированного пучка ионов	Требование к разности атомных номеров основного металла и материала покрытия не менее трех единиц
РР	Неразрушающий метод; высокая разрешающая способность; пригодность для любых типов покрытий	Невозможность контроля равномерности покрытия

Таблица 3

**Характеристики средств измерений,  
реализующих рассмотренные методы**

Метод	Диапазон измерений, нм	Разрешающая способность, нм	Приведенная погрешность, %**
Эллипсо-метрический	0,5...1500 (0,5...300)*	0,5	0,5...2,0
РФС	—	0,5...10	1...5
ОРР	0,5...500	2...10	<5
РР	1...200	0,5	1

\* — для металлических покрытий;  
\*\* — по оценкам специалистов исследовательских лабораторий.

ческого обеспечения средств измерений толщин нанопокровов, доведенная до уровня методик поверки или калибровки, утвержденных компетентными органами, входящими в состав Ростехрегулирования.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Локтев Д., Ямашкин Е. Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий // Наноиндустрия. — 2007. — № 4.
2. Тушинский Л. И., Плохов А. В., Токарев А. О., Синдеев В. И. Методы исследования материалов: структура, свойства и

- процессы нанесения неорганических покрытий. — М.: Мир, 2004. — 384 с.
3. Абрамян А. А., Балабанов В. И. и др. Основы прикладной нанотехнологии — М.: МАГИСТР-ПРЕСС, 2007. — 208 с.
  4. ГОСТ 9.302—88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.
  5. Пшеницын В. И., Абаев М. И., Лызлов Н. Ю. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. — Л.: Химия, 1986.
  6. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 344 с.
  7. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. — М.: Техносфера, 2004. — 384 с.
  8. Контроль параметров наноразмерных пленок в процессе их формирования методом рентгеновской рефлектометрии in-situ // Сборник докладов международного форума по нанотехнологиям “Rusnanotech 08”.
  9. Жабарев В. А., Лукьянов Г. Н., Марголин В. И. и др. Введение в нанотехнологию: Учеб. пособие. — М.: МИЭМ, 2007. — 293 с.
  10. Оура К. Введение в физику поверхности. Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН. — М.: Наука, 2006. — 490 с.

*Работа выполнена в Московском институте электроники и математики на кафедре “Метрология и Сертификация”.*

*Александр Игоревич Юрин — канд. техн. наук, доцент;*

*Василий Валерьевич Филимонов — канд. техн. наук, доцент;*

*Евгений Александрович Карцев — д-р техн. наук, профессор.*

☎ 8 (499) 235 97 27

E-mail: mis@miem.edu.ru

□

## Новости

**СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА URBAN OS  
СКОРО ОХВАТИТ ЦЕЛЫЕ ГОРОДА**

Новая система широко распределенных датчиков скоро сможет стать ответственной за функционирование механизмов всего города. Urban OS — резервированная городская операционная сенсорная система — основана на устройствах, размещенных в различных точках городской среды в целях сбора и анализа данных, необходимых для повышения эффективности эксплуатации зданий, функционирования транспортной сети и городских служб. По утверждению компании Living PlanIT, организовавшей разработку и эксплуатацию системы, последняя сделает городское хозяйство более эффективным и экологичным. Датчики могут контролировать все: от крупных транспортных потоков до температуры в помещении, а система Urban OS организует связь между ними без вмешательства человека. Система в состоянии, например, передать детальную информацию пожарной команде. Та, в свою очередь, сможет действовать более эффективно, поскольку система, управляя движением, “расчистит” ей путь к месту возгорания, заранее проконтролирует, достаточен ли напор в пожарных гидрантах, отопит в горящем здании двери и окна. Все это позволит экономить драгоценные секунды, цена которым порой — жизни людей.

Для предотвращения сбоев системы, оборудование в ней рассредоточено по нескольким уровням. Благо-

даря высокой плотности датчиков, поступающая информация никогда не основана на показаниях лишь одного датчика или датчиков одного типа.

Система также позволяет генерировать сообщения об эвакуации на видеозэкранах, светодиодных кластерах и т. п.

Лежащую в основе Urban OS технологию разработала фирма McLaren Electronic Systems, она же создала широкий набор необходимых программно-аппаратных средств, напоминающих соответствующие приложения для смартфонов. Со временем последние можно будет подключать к Urban OS, чтобы дистанционно управлять домашними бытовыми приборами и энергетическими системами.

Компания Living PlanIT намеревается развернуть систему в городке Парадес недалеко от португальского города Порто. Это место представляется подходящим для пилотного проекта, поскольку и государство, и местные власти в равной степени выражают готовность к необходимым инвестициям, и имеются квалифицированные специалисты, готовые участвовать в его реализации. Полная стоимость проекта оценивается суммой 8—10 млн евро.

Есть планы развернуть в недалеком будущем систему на трубопроводе в Гринвиче и Уэмбли (Великобритания), ведется обсуждение по поводу Кремниевой долины, Сингапура и Ближнего Востока.