

warstwy. Mierzy się opór warstwy  $R$  jako:  $R = \frac{V}{I}$ , a następnie dzieli się uzyskaną wartość przez stosunek długości warstwy  $L$  do jej szerokości  $a$ . Stosunek  $\frac{L}{a}$  określa nic innego jak ilość kwadratów o boku  $a$  na które można podzielić powierzchnię warstwy.

$$\text{Zatem: } R_{\square} = \frac{R}{\frac{L}{a}}. \text{ Z drugiej strony: } R = \rho \frac{L}{a \cdot h}, \text{ stąd: } \frac{R}{\frac{L}{a}} = \frac{\rho}{h} = R_{\square}.$$

$$\text{Mamy więc ostatecznie: } R_{\square} = \frac{R}{\frac{L}{a}} = \frac{\rho}{h}.$$

Mierząc niezależni grubość warstwy można więc określić szybko oporność właściwą warstwy.

\*\*\*\*

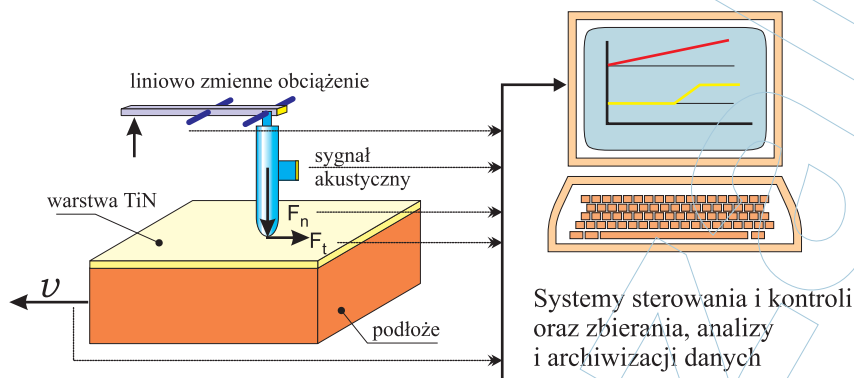
## 2.11. Adhezja i tarcie

Silne przyleganie (adhezja) warstw azotku tytanu do podłoża jest bodaj czy nie najważniejszą cechą warunkującą ich wykorzystanie dla celów praktycznych. Zapewnieniu dobrego przylegania poświęca się kilka kroków w każdej z procedur otrzymywania cienkich warstw TiN.

Niestety pomiar sił wiążących warstwę z podłożem jest bardzo trudny. Istnieje w tym względnie kilka metod, lecz każda z nich ma charakter raczej jakościowy. Osiągane rezultaty są rezultatami porównawczymi i mogą być rozbieżne nawet w obrębie jednej metody, o ile nie używa się standardowych przyrządów pomiarowych.

Odnosi się wrażenie, że ogólną akceptację jeśli chodzi o pomiar adhezji warstw TiN, uzyskała metoda zwana metodą rysy realizowana przy wykorzystaniu urządzenia o nazwie REVETEST produkcji szwajcarskiej. Osiągane tą metodą i przy pomocy wymienionego urządzenia rezultaty siły adhezji warstw TiN do podłoża uznaje się za porównywalne.

Schemat ideowy urządzenia do pomiaru siły adhezji metodą rysy przedstawia rysunek 1.57.



**Rys. 1.57. Schemat układu do pomiaru adhezji warstw TiN metodą rysy.**

Przy pomiarze adhezji metodą rysy podłoże z warstwą przesuwane jest ruchem jednostajnym ( $v = \text{const.}$ ) względem dotykającego warstwę włóknika diamentowego typu C Rockwell'a (włóknik hemisferyczny, o kącie stożkowym  $120^\circ$  i promieniu  $200 \mu\text{m}$ ). Włóknik obciążony jest siłą  $F_n$ , liniowo narastającą w czasie.

Stosowne czujniki (zwykle piezoelektryczne) mierzą wartość siły obciążenia  $F_n$  oraz siły tarcia  $F_t$  w trakcie ruchu warstwy. Oddzielny detektor mierzy generowany w tym czasie sygnał akustyczny. Dodatkowo urządzenie wyposażone jest w mikroskop metalograficzny umożliwiający obserwację powstałego śladu ruchu włóknika po próbce tj. rysy.

Odpowiedni system mechaniczno - elektroniczny służy do sterowania i kontroli urządzenia oraz do zbierania, analizy i archiwizacji danych. Dla potrzeb analizy zjawisk zachodzących w trakcie testu rysy możliwy jest zapis następujących zależności:

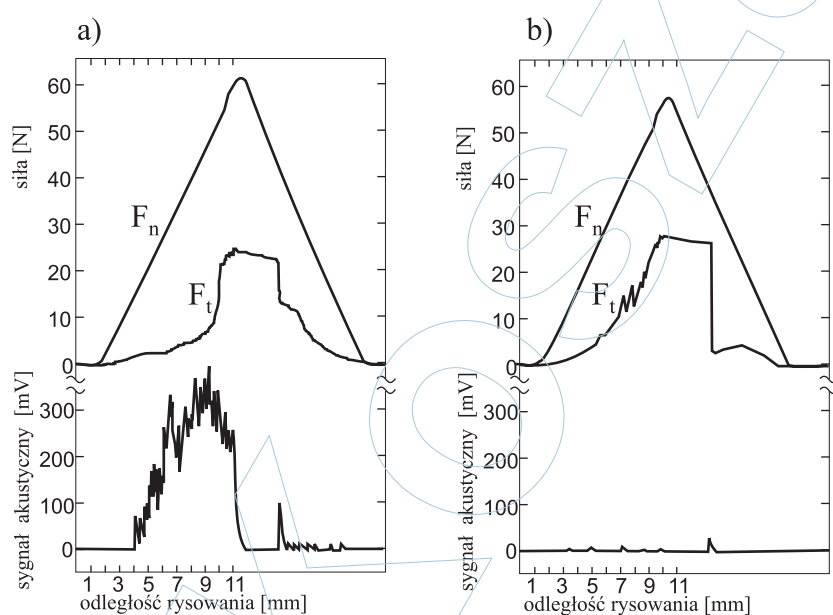
- siły nacisku w funkcji czasu lub położenia,
- siły tarcia w funkcji czasu lub położenia,
- siły tarcia w funkcji siły nacisku,
- współczynnika tarcia w funkcji czasu, położenia lub siły nacisku,
- amplitudy sygnału akustycznego w funkcji czasu lub położenia.

Naturalnie, kilka z tych zależności może być zapisywane jednocześnie.

Jeśli chodzi o sygnał akustyczny powstający podczas ruchu włóknika, to zapisowi podlega zwykle jego amplituda, będąca całką po charakterystyce detektora. Istnieje jednak możliwość przeprowadzania analizy widmo-

wej, tj. badania amplitudy sygnału akustycznego w funkcji częstotliwości dla danego położenia rysy. Okazuje się, że generowany w trakcie testu rysy sygnał akustyczny ma bardzo szerokie widmo, rozciągające się do setek kHz. Interesujące są badania wiążące sygnały o określonych częstotliwościach z danym rodzajem uszkodzenia warstwy.

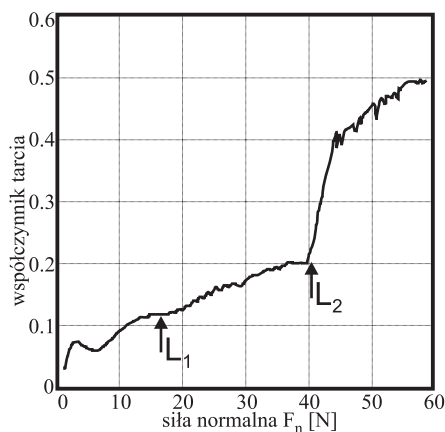
Rysunek 1.58 przedstawia wybrane zapisy uzyskane w trakcie testu rysy na dwóch warstwach TiN o różnych grubościach.



**Rys. 1.58. Typowy zapis sygnałów otrzymywanych w trakcie testu metodą**

Na obydwu rysunkach widoczny jest gwałtowny wzrost siły tarcia dla wartości obciążenia ok. 40N. Korelacja generowanego sygnału akustycznego z siłą tarcia jest w tym przypadku bardzo słaba.

Kolejny rysunek przedstawia zapis współczynnika tarcia w funkcji obciążenia dla pewnej warstwy TiN.

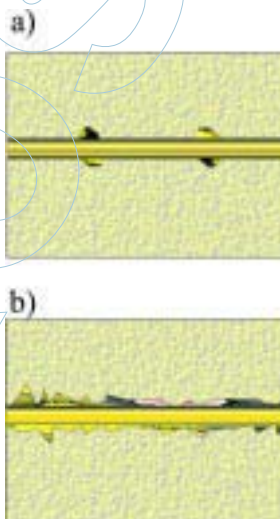


**Rys. 1.59. Zapis współczynnika tarcia w funkcji obciążenia normalnego dla testu**

Widoczne są dwie wartości obciążenia wgłębnika  $L_1$  i  $L_2$  (stosuje się też oznaczenia  $L_{C1}$ ,  $L_{C2}$ ) zwane pierwszym i drugim obciążeniem krytycznym. Związane są one ze zmianą siły tarcia podczas testu. Pierwsze obciążenie krytyczne  $L_{C1}$  wiąże się z początkiem procesu niszczenia warstwy (uszkodzenia kohezyjne), drugie  $L_{C2}$  z odrywaniem warstwy od podłoża (tzw. uszkodzenie adhezyjne). Jak widać z rysunku 1.59 dla badanej warstwy wynoszą one odpowiednio  $L_{C1} \sim 16\text{N}$ ,  $L_{C2} = 40\text{N}$ .

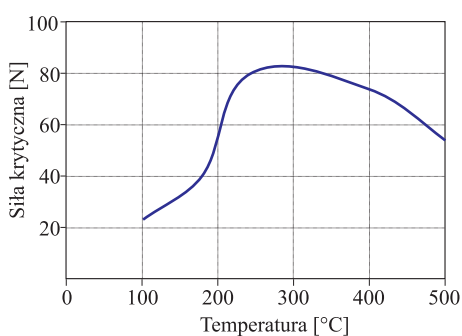
Wartość obciążeń krytycznych można potwierdzać poprzez badanie przebiegów sygnału akustycznego lub też wizualnie poprzez obserwację mikroskopową - patrz rysunek 1.60.

Przyjmuje się, że warstwy TiN dla zastosowań praktycznych powinny charakteryzować się siłą adhezji wyrażoną przez drugie obciążenie krytyczne  $L_{C2}$  o wartościach 50-80N.

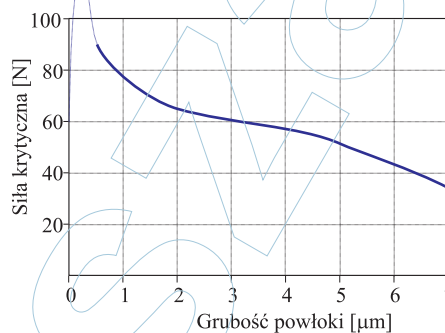


**Rys. 1.60. Obrazy rysy na warstwie TiN:**  
**a) w obszarze pierwszego obciążenia krytycznego  $L_1$ ,**  
**b) po przekroczeniu obciążenia  $L_2$ .**

Dwa zamieszczone na koniec rysunki ilustrują poglądowo zależność siły adhezji warstw TiN od wybranych parametrów technologicznych ich otrzymywania; pierwszy w zależności od temperatury procesu jej nakładania, drugi w zależności od czasu trwania procesu - inaczej od grubości warstwy (rys. 1.61 i 1.62).



**Rys. 1.61. Zależność siły adhezji powłoki od temperatury podłoża**



**Rys. 1.62. Zależność adhezji powłoki TiN do podłoża stalowego od jej grubości**

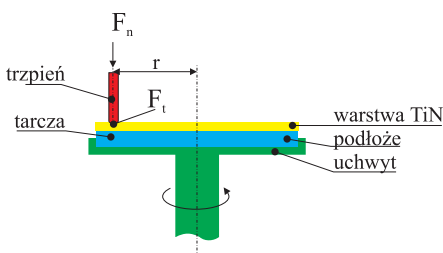
\*\*\*\*

## O tarcii

Nałożenie cienkiej warstwy azotku tytanu na powierzchnię jednej choćby z trących o siebie części zmniejsza, do kilku razy, siły tarcia między nimi.

Pomiar współczynnika tarcia dla warstw TiN nastęrcza jednak podobne problemy jak te, które zostały wskazane wyżej przy okazji omawiania adhezji.

Ogólnie wykorzystanym układem do pomiaru współczynnika tarcia warstw TiN jest tzw. układ trzpień - tarcza przedstawiony na rysunku 1.63.



**Rys. 1.63. Schemat ideowy układu pomiarowego dla określenia współczynnika tarcia zwanego układem trzpień - tarcza**

Próbkę w kształcie płaskiego walca, która stanowi podłoże z naniesioną nań warstwą TiN, mocuje się w obrotowym uchwycie. Instrumentalnie stanowi ona tarczę urządzenia. W odległości  $r$  od osi tarczy dociskany jest do niej trzpień o znanej geometrii wykonany z materiału względem którego zamierza się badać współczynnik tarcia warstwy TiN.

Trzpień obciążony jest zmienną liniowo w czasie siłą  $F_n$ , która wraz ze styczną do podłoża siłą tarcia  $F_t$  mierzona jest przez czujniki siły.

Tarczę wprowadza się w ruch obrotowy ze stałą częstotliwością i w trakcie ruchu mierzony jest współczynnik tarcia jako stosunek  $F_t$  do  $F_n$ .

Wbrew prostocie w formalnym zdefiniowaniu oraz prostocie urządzenia pomiarowego jednoznaczny pomiar współczynnika jest trudny. Podobnie trudna jest interpretacja wyników.

Można przyjąć, że współczynnik tarcia warstwy TiN o stałe waha się w granicach:  $0,1 \div 0,6$ .

\*\*\*\*

## 2.12. Mikrostruktura

Obecnie ogólnie akceptuje się pogląd, że mikrostruktura cienkich warstw otrzymywanych metodami PVD bardzo silnie wpływa na ich właściwości fizyczne i chemiczne. Rzeczywiście mikrostruktura określa przynajmniej w części, takie właściwości warstw jak twardość, współczynnik tarcia, odporność na zużycie, odporność na korozję, współczynnik załamania światła a nawet kolor.

Mikrostrukturę warstw z kolei można zmieniać przez dobór odpowiednich parametrów w procesach PVD związanych, ogólnie mówiąc, ze sterowaniem ilością energii dostarczanej do wzrastającej warstwy. Energia ta jest czynnikiem krytycznym dla ostatecznej mikrostruktury warstw, decyduje bowiem o ruchliwości padających na podłoże atomów czyli w konsekwencji o mechanizmach zarodkowania i wzrostu warstw.

Cienka warstwa tworząca się, w procesach PVD z fazy gazowej (plazmy), na stałym podłożu może mieć strukturalnie charakter monokrystaliczny, polikrystaliczny lub amorficzny.

Wytwarzanie warstw monokrystalicznych (epitaksjalnych) i amorficznych (bezpostaciowych) wymaga specjalnych zabiegów - tego rodzaju warstwy nie będą tu omawiane. Standardowo wytwarzane warstwy TiN mają postać polikrystaliczną.

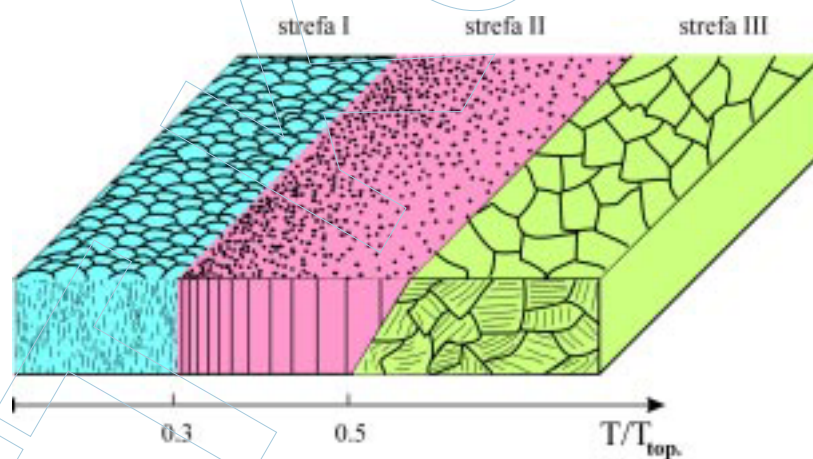
Proces kondensacji atomów na podłożu można przedstawić np. w trzech etapach (patrz także rysunek 1.23). Po pierwsze padające na powierzchnię

podłoża atomy przekazują sieci krystalograficznej podłoża swoją energię kinetyczną i wiążą się słabo, dzięki siłom van der Waals'a, z atomami podłoża. Dalej, atomy te mogą dyfundować po powierzchni wymieniając energię z siecią, innymi atomami na powierzchni, mogą zostać zdesorbowane lub też zlokalizowane przez niskoenergetyczne centra na powierzchni - tworzy się możliwość zarodkowania. Ostatni etap to dyfuzja objętościowa atomów w powstającej warstwie.

W związku z tym można powiedzieć, że wzrost warstwy związany jest z następującymi podstawowymi procesami:

- cieniowaniem (prosta, geometryczna relacja pomiędzy nierównościami powierzchni, na której wzrasta warstwa, a kątami padania atomów),
- dyfuzją powierzchniową,
- dyfuzją objętościową,
- desorpcją.

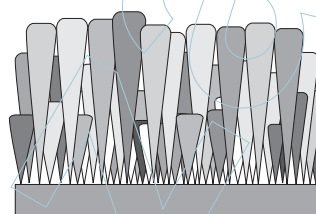
Procesy te mogą zostać ilościowo ujęte w ramach parametrów chropowatości, energii aktywacji procesów dyfuzji powierzchniowej i objętościowej oraz poprzez energię sublimacji (desorpcja). Energie te są proporcjonalne do temperatur topnienia ( $T_{top}$ ) materiału warstwy, zatem należy oczekiwać, że w zależności od stosunku temperatury podłoża ( $T$ ) do temperatury  $T_{top}$ , zmieniać się może dominacja wyżej wymienionych efektów w procesie wzrostu warstwy.



**Rys. 1.64. Strefowy model mikrostruktury warstw wg Movczana - Demcziszina**

Strefowy model mikrostruktury warstw Movczana - Demcziszina opisuje rezultaty próżniowych procesów naporowywania grubych warstw (0,3 - 2 mm). Jedynym zmiennym w tym wypadku parametrem jest temperatura podłoża T. (rys. 1.64).

Strefa I, dla  $T/T_{top} < 0,3$ , zbudowana jest z pojedynczych, oddzielonych pustkami krystalitów, których wewnętrzna struktura jest mocno zdeformowana, o dużej gęstości dyslokacji (rys. 1.65). Dla określenia typu mikrostruktury warstwy w tej strefie używa się terminu „kolumnowa porowata”. W strefie tej ruchliwość padających na powierzchnię atomów jest mała, atomy przylegają do podłoża w miejscach na które padną - podstawowym mechanizmem sterującym wzrostem warstwy jest mechanizm cieniowania.



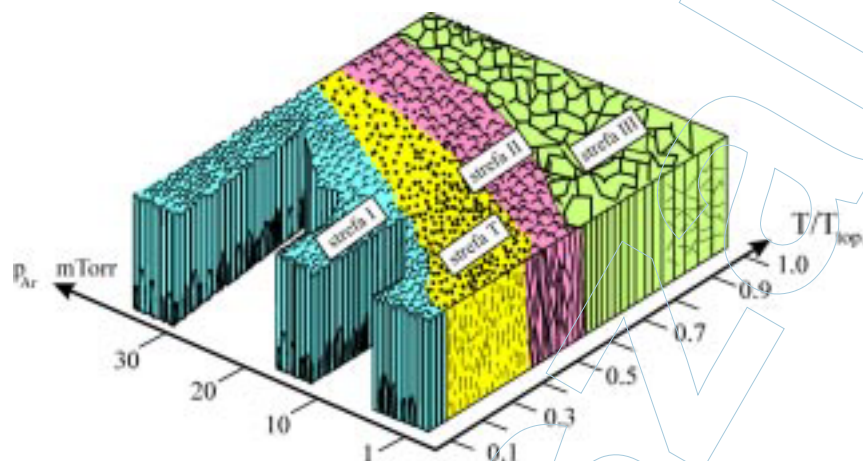
**Rys. 1.65. Mikrostruktura warstwy w strefie I**

Strefa II ( $0,3 < T/T_{top} < 0,5$ ) składa się z kolumnowych ziaren oddzielonych przez wyraźne, gęste granice międzykrystaliczne. Strefa nazywana jest „kolumnową - gęstą”. Powierzchnia warstwy jest gładka, matowa. Dyslokacje zlokalizowane są głównie na granicach ziaren. Wymiary ziaren wzrastają ze wzrostem  $T/T_{top}$  i mogą rozciągać się na całą grubość warstwy. Zależność szerokości ziaren od  $T/T_{top}$  dostarcza wartości energii aktywacji dyfuzji powierzchniowej.

Strefa III ( $0,5 < T/T_{top} < 1$ ) składa się z dużych ziaren o jasnych powierzchniach. Średnica ziaren wzrasta ze wzrostem stosunku  $T/T_{top}$  i zależność ta cechuje się energią aktywacji odpowiadającą procesowi dyfuzji objętościowej. Struktura i właściwości warstwy w tej strefie są podobne do właściwości materiału litego po obróbce cieplnej, tj. po rekrytalizacji i wzroście ziaren.

Strefowy model mikrostruktury warstw Thortona opisuje budowę warstw otrzymywanych metodą rozpylania magnetronowego. Uwzględnia on dodatkowo ciśnienie gazu roboczego - argonu istniejące podczas procesu (rys. 1.66). Występują w nim trzy strefy podobnie jak w modelu Movczana - Demcziszina.

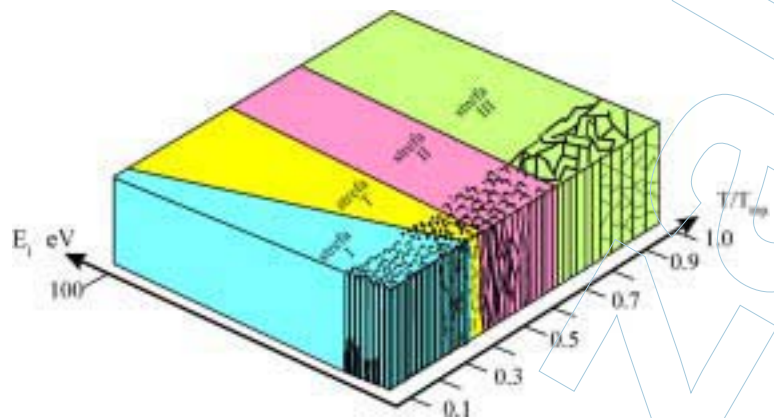




Rys. 1.66. Model strefowy mikrostruktury cienkich warstw wg Thortona

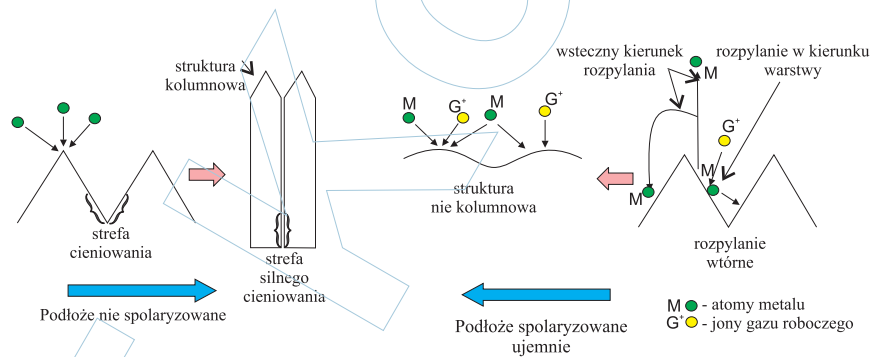
Wyraźnie zarysowana strefa I uwarunkowana jest przez chropowatość powierzchni, wysokie ciśnienie argonu oraz niskokątowe składowe strumienia padających na powierzchnię atomów. Pomędzy strefami I i II została zidentyfikowana dodatkowa **strefa przejściowa T** (T od transition - przejście) o charakterystycznej włóknistej, gęstej strukturze krystalitów. Struktura ta posiada dużą twardość i wytrzymałość, występujące w niej naprężenia mają charakter ściskający. Powierzchnia warstwy w strefie T jest gładka. Kolumnowa strefa II posiada bardziej zarysowaną powierzchnię zewnętrzną. Ciśnienie gazu roboczego ma niewielki wpływ na strukturę warstwy w strefie w zakresie wysokich temperatur (strefa III). Badania wykazały, że optymalne właściwości warstw uzyskuje się dla  $T/T_{top} \approx 0,3$ , w warunkach prostopadłego podawania atomów na podłoże.

Kolejny model, Messier'a (rys. 1.67), uwzględnia energię atomów  $E_i$  padających na podłoże w procesach w których podłoże jest dodatkowo ujemnie polaryzowane. Wskazuje on na fakt poszerzania się w skali temperatury strefy T w miarę wzrostu energii padających na podłoże atomów. Strefa ta, w przypadku braku bombardowania podłoża przez padające nań jony i atomy (jest to równoważne wzrostowi ciśnienia roboczego) jest wąska lub może w ogóle nie istnieć. Jeżeli energia cząstek bombardujących wzrasta szerokość strefy T rośnie kosztem strefy I, przy czym granica strefy II pozostaje w przybliżeniu bez zmian.



**Rys. 1.67. Strefowy model budowy warstw Messier'a**

Rysunki 1.68 i 1.69 ilustrują wpływ dodatkowego bombardowania powierzchni podłoża na zmiany mikrostruktury narastającej warstwy.



**Rys. 1.68. Kolumnowy wzrost warstwy jako rezultat efektu cieniowania**

**Rys. 1.69. Wpływ bombardowania jonowego na zmianę charakteru mikrostruktury warstwy**

Gdy nie istnieje bombardowanie powierzchni na której narasta warstwa przez jony gazu roboczego (rys. 1.68) zarodkowanie warstwy i jej kolumnowy wzrost rozpoczynają się na nierównościach podłoża (tzw. centra zarodkowania, osobliwości powierzchniowe) prowadząc do widocznego na rysunku efektu cieniowania. Powstaje struktura charakterystyczna dla strefy I modelu strefowego mikrostruktury warstw.

Ujemne spolaryzowanie podłoża (rys. 1.69) powoduje procesy rozpylania (wskazane na rysunku) atomów gromadzących się na nierównościach powierzchni. W rezultacie prowadzi to do likwidacji efektu cieniowania i stwarza możliwości powstawania struktury krystalitów charakterystycznej dla stref T lub II modelu strefowego budowy warstw.

Istnieją obecnie bardziej szczegółowe modele mikrostruktur cienkich warstw otrzymywanych przy pomocy różnych technik PVD wspomaganych jonowo. Biorą one pod uwagę, w superpozycji lub jako niezależne następujące czynniki warunkujące charakter wzrostu i mikrostruktury warstw:

- stosunek temperatury podłoża do temperatury topnienia materiału warstwy  $T/T_m$  (tzw. temperatura homologowana),
- ciśnienie gazu w procesie technologicznym,
- energię jonów padających na podłoże (proporcjonalna do ujemnego napięcia polaryzującego podłoże),
- stosunek ilości jonów do atomów padających w jednostce czasu na podłoże.