

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ СОЗДАНИЯ МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

Казанцев В. В.

Канд. хим. наук,
зам. директора по научной работе
ФГУП «УНИИМ»
Россия, 620000, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 355-48-85
E-mail: kazantsev@uniim.ru

Васильев А. С.

Инженер ФГУП «УНИИМ»

В статье приведены результаты исследований СО состава и свойств никелевого покрытия на стали и покрытия сплавом пермаллой на кремнии. Показана возможность разработки многопараметрических СО.

Ключевые слова: многопараметрические СО, поверхностная плотность, толщина, состав покрытия, никелевое покрытие, покрытие сплавом пермаллой.

Введение

Проведенный анализ потребностей промышленности и технических возможностей средств измерений, в том числе включенных в Госреестр утвержденных типов СИ, показал необходимость создания многопараметрических стандартных образцов, аттестованными характеристиками которых являются химический состав покрытия, толщина, поверхностная и удельная плотность покрытий. В этот перечень не включены такие свойства покрытий, как адгезия, пористость, электропроводность и др., методы контроля которых предусмотрены нормативной документацией [1].

Современная измерительная база

Современная измерительная база в области измерений параметров покрытий включает в себя современные высокоточные анализаторы, толщиномеры покрытий, измерители поверхностной плотности покрытий. В последние годы прослеживается тенденция создания приборов, позволяющих выполнять измерения не только однослойных и однокомпонентных, но и многослойных, а также двух- и трехкомпонентных покрытий, измеряющих одновременно толщину и поверхностную плотность покрытий, а также химический состав покрытия. Например, в Госреестр СИ внесены 7 моделей измерителей рентгенофлуоресцентных “Fischerscope X-Ray” (Helmut Fischer GmbH, Германия). Характеристика “Fischerscope X-Ray XDL” (№ 47447-11 Госреестра) приведена в табл. 1. Это средство измерения позволяет одновременно измерять толщину и состав многослойный покрытий.

Современная эталонная база

Эталонная база в области измерений поверхностной плотности (ПП) и толщины покрытий представлена следующими средствами измерения:



Таблица 1
Характеристика “Fischerscope X-Ray XDL”

Параметры	Значение
Толщина покрытия, мкм	(1..60)
Поверхностная плотность покрытия, г/м ²	(2..1100)
Анализируемые элементы	от алюминия до урана
Количество слоев покрытия	до 24
Предел допускаемой систематической погрешности измерения толщины, мкм, не более	±0,55
Предел допускаемого СКО измерения толщины, не более	0,2 мкм в диапазоне (1..10) мкм 2 % в диапазоне (10..60) мкм
Диапазон измерения массовой доли компонента, %	(2..100)
Пределы допускаемой систематической погрешности измерения массовой доли компонента, %, не более	±1,0
Предел допускаемого СКО измерения массовой доли компонента, %, не более	1,0

– государственный первичный специальный эталон единицы поверхностной плотности покрытий ГЭТ 168–2010, возглавляющий государственную поверочную схему, регламентированную [2];

– установка высшей точности и рабочие эталоны единицы длины в области измерений толщины покрытий в диапазоне (1–20 000) мкм, регламентированные [3];

– установка высшей точности и образцовые средства измерения единицы длины в области измерений

толщины покрытий в диапазоне (0,002–1,000) мкм, регламентированные [4];

- комплекс утвержденных типов СО ПП покрытий;
- имеющиеся типы мер толщины покрытий, включенные в Госреестр СИ;
- методы и средства измерений химического состава покрытий.

Аттестация СО по толщине и поверхностной плотности покрытий

Имеющиеся эталоны позволяют при совместном применении проводить аттестацию СО как по толщине, так и по ПП покрытий в широком диапазоне значений. При этом необходимым условием является обеспечение требований, предъявляемых методом, на котором основан эталон, к исходному материалу СО (геометрические размеры, шероховатость и неплоскостность основания и покрытия и т.п.). Проблема применения этих эталонов состоит в том, что одна поверочная схема [2] содержит в качестве рабочих эталонов СО, а две другие [3, 4] – меры, это создает трудности потребителю при работе в области измерения ПП и толщины покрытия.

Что касается технической реализации, то на примере образцов в виде никелевого покрытия показана возможность передачи единиц и аттестации СО в значениях

Таблица 2
Значения поверхностной плотности и толщины никелевого покрытия на стали

Номер СО (меры)	Значение ПП покрытия, г/м ²	Относительная погрешность измеренного значения ПП, % ($P = 0,95$) ($\pm$)	Расчетное значение толщины покрытия при $\gamma = 8,90$ г/см ³ , мкм	Измеренное значение толщины покрытия, мкм	Относительная погрешность измеренного значения толщины покрытия, % ($P = 0,95$) ($\pm$)	Относительное отклонение расчетного значения толщины покрытия от измеренного, %
128	19,05 ± 0,49	2,6	2,14 ± 0,06	2,18 ± 0,004	0,18	–1,8
112	55,89 ± 0,73	1,3	6,28 ± 0,08	6,09 ± 0,18	3,0	3,0
113	99,4 ± 1,6	1,6	11,17 ± 0,18	10,89 ± 0,67	6,0	2,5
86	137,7 ± 2,8	2,0	15,47 ± 0,30	15,27 ± 0,11	0,7	1,3

ПП и толщины покрытия с использованием эталонов, применение которых регламентировано [2, 3].

В табл. 2 приведены значения ПП никелевого покрытия, нанесенного способом катодного восстановления на образцы из стали, измеренные на ГЭТ 168–2010 (ФГУП «УНИИМ»), и толщины никелевого покрытия, измеренные на эталоне 1-го разряда (ФГУП «ВНИИМС»), а также расчетные значения толщины никелевого покрытия, полученные по измеренным значениям ПП никелевого покрытия с использованием справочного значения плотности никеля.

Анализ представленных данных показывает:

- удовлетворительную согласованность расчетного и измеренного значений толщины никелевого покрытия в пределах погрешности измерений, а также с учетом того, что расчетное значение толщины покрытия получено с использованием справочного значения плотности никеля, равного $8,90 \text{ г/см}^3$ [1, 5]. Отклонение расчетного значения толщины покрытия от измеренного составляет от минус 1,8 до 3 %;

- как показано в [6–8], плотность покрытий отличается от теоретической и зависит от способа нанесения покрытия. Никелевое покрытие было нанесено электрохимическим способом, который позволяет получать покрытия с плотностью, близкой к справочному значению и полученные данные подтверждают это;

- близкий уровень погрешности расчетных и измеренных значений толщины никелевого покрытия, которые составляют $\pm(1,3\text{--}2,6)$ % в случае расчетных значений и $\pm(0,18\text{--}6,0)$ % в случае измеренных значений.

Аттестация СО по поверхностной плотности и составу покрытий

В последние годы с появлением и развитием новых высокотехнологичных методов получения пленок открылись возможности совершенствования функциональных свойств аморфных металлических сплавов (АМС) и в том числе на основе пермаллоя. Этот сплав даже в ультратонком (наноразмерном) состоянии сохраняет относительно высокую анизотропию магнитосопротивления и низкую коэрцитивную силу и может быть использован как при формировании однородных, так и слоистых пленочных структур. При этом важным, но слабо разработанным вопросом остается метрологическое обеспечение производства пермалловых магниторезистивных материалов и изделий из них [9].

Для контроля необходимы стандартные образцы химического состава, толщины и ПП на следующих этапах технологического процесса:

- контроль химического состава вновь устанавливаемых мишеней (источников пермаллоя) путем сравнения результатов неразрушающего химического анализа контрольных образцов, напыленных с тестируемых мишеней, и стандартных образцов;

- определение допустимых параметров осаждения и термомангнитной обработки при оптимизации технологического процесса в связи с разработками новых модификаций кристаллов магниточувствительных элементов путем сравнения вновь получаемых ПП и стандартных образцов;

- калибровка микроинтерферометра МИИ-4, используемого в процессе производства для определения скорости осаждения покрытий и толщины образцов, путем сравнения толщин контрольных и стандартных образцов;

- калибровка (поверка) толщиномеров, которые используются для измерения толщины и ПП нанопокровов пермаллоя;

- калибровка (поверка) рентгенофлуоресцентных анализаторов, которые обеспечивают неразрушающий контроль нанопокровов пермаллоя на кремнии.

Использованное оборудование

Изготовление стандартных образцов выполнено на установке ионного высокочастотного распыления УРМЗ-279-013 (ОАО «Завод “Кварц”», Россия), модернизированной в лаборатории пленочных микро- и наноструктур Института естественных наук УрФУ. Толщина и ПП измерены с помощью государственного первичного специального эталона единицы поверхностной плотности покрытий ГЭТ 168–2010. Для измерений геометрических параметров СО использован механический профилометр “Dektak 150” (Veeco Instruments Inc., США). Химический состав нанопокровов исследован с помощью атомно-абсорбционного спектрометра “Solaar M6” (Thermo Fisher Scientific Inc., США), атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой “iCAP 6500 Duo” (Thermo Fisher Scientific Inc., США), масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой “NexION 300” (Perkin Elmer Inc., США), а также с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра полного отражения “Nanohunter” (Rigaku Corporation, Япония).

Материал СО

Стандартные образцы НПК-40 СО и НПК-100 СО УНИИМ были получены путем нанесения магниторезистивного покрытия – пленки пермаллоя (Fe – 19,75 %, Ni – 80,25 %) на пластины из термоокисленного кремния диаметром 76 мм на модернизированной установке ионного высокочастот-



ного распыления УРМ3.279.013. Покрытие наносилось в вакуумной камере из мишени, которая представляла собой диск сплава «пермаллой» вышеуказанного состава диаметром 100 мм. Процесс осаждения проводился в однородном магнитном поле напряженностью 8 кА/м, вектор которого был ориентирован параллельно плоскости кремниевой пластины. Затем покрытие подвергалось термомагнитной обработке. Она состояла в вакуумном отжиге при температуре 400 °С в течение 1 часа, также проводившемся в присутствии магнитного поля. Методом фотолитографии на покрытии формировались элементы заданной топологии (прямоугольники 10 × 20 мм, разделенные промежутками шириной 2 мм). Вдоль линий, проходящих посередине промежутков свободных от покрытия, пластины кремния разрезались на отдельные образцы размером 12 × 22 мм. Полученные образцы нанопокртия пермаллоя на кремнии закреплялись на печатных платах, размерами 14 × 27 мм.

Определение метрологических характеристик СО

Для определения химического состава нанопокртий пермаллоя на кремнии была разработана и аттестована «М.2513.0223/01.00258/2011 Методика измерений массовых долей железа и никеля в нанопокртии пермаллоя на кремнии».

Методика измерений массовых долей железа и никеля в нанопокртии пермаллоя на кремнии основана на рас-

творении покрытия в азотной кислоте при нагревании, а затем распылении полученного раствора в пламени ацетилен-воздух, где происходит атомизация определяемых элементов. Массовые доли железа и никеля измеряются на основе предварительно построенного градуировочного графика и результатов измерений интенсивности резонансных линий железа и никеля на спектрометре атомно-абсорбционном "Sollar M6", полученных при анализе пробы.

Измерения поверхностной плотности и толщины покрытий выполнены на Государственном первичном специальном эталоне единицы поверхностной плотности покрытий ГЭТ 168–2010. Плотность покрытия пермаллоя для измерения его толщины определена на основе справочных данных о плотности железа и никеля, а также аттестованных значений массовых долей железа и никеля в СО на основе атомно-абсорбционного метода. Прослеживаемость аттестованных значений поверхностной плотности и толщины покрытия СО достигается методом прямых измерений на ГЭТ 168–2010 (диапазон измерений поверхностной плотности от 0,0001 до 1,00 кг/м², среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности 0,5 %, неисключенная систематическая погрешность 0,3 %).

Метрологические характеристики СО приведены в табл. 3, 4.

Таблица 3

Метрологические характеристики НПК-40 (ГСО 9936–2011)

Аттестованная характеристика	Обозначение единицы физической величины	Интервал допускаемых аттестованных значений СО	Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО при $P = 0,95$, %
Массовая доля железа	%	от 18 до 22	±6
Массовая доля никеля	%	от 78 до 82	±2
Поверхностная плотность	г/м ²	от 0,2 до 0,4	±2,5
Толщина покрытия	нм	от 30,0 до 50,0	±2,5

Таблица 4

Метрологические характеристики НПК-100 (ГСО 9937–2011)

Аттестованная характеристика	Обозначение единицы физической величины	Интервал допускаемых аттестованных значений СО	Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО при $P = 0,95$, %
Массовая доля железа	%	от 18 до 22	±5
Массовая доля никеля	%	от 78 до 82	±2
Поверхностная плотность	г/м ²	от 0,2 до 1,0	±2,5
Толщина покрытия	нм	от 90,0 до 110,0	±2,5

Выводы

Создано два типа многопараметрических ГСО:
– аттестованные по поверхностной плотности и толщине никелевого покрытия на стали;

– аттестованные по составу, поверхностной плотности и толщине покрытия сплавом пермаллой.

Современные методы и средства позволяют проводить исследования ГСО многопараметрических покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 9.302–88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.
2. ГОСТ Р 8.612–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений поверхностной плотности покрытий в диапазоне от 0,0001 до 1,000 кг/м².
3. Р 50.2.006–2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений толщины покрытий в диапазоне от 1 до 20 000 мкм.
4. МИ 1950–88 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений толщины особо тонких покрытий в диапазоне (2–1000) нм.
5. Mills K. C. *Recommended Values of Thermophysical Properties for Selected Commercial Alloys*. Abington: Woodhead Publishing Ltd, 2002. 244 p.
6. Соби́на Е. П., Ме́дведевских С. В., Каза́нцев В. В. и др. Создание стандартных образцов состава, толщины и поверхностной плотности нанопокров́тий пермалло́я на кремни́и // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 8. С. 64–68.

THE STUDY OF METHODS AND TOOLS FOR PRODUCTION OF MULTI-PARAMETER REFERENCE MATERIALS FOR COMPOSITION AND PROPERTIES OF COATINGS

V. V. Kazantsev, A. S. Vasiliev

The article presents tests results of reference materials of composition and properties of coatings. RMs with nickel coating on steel and permalloy coating on silicium are used. Multiparameter RMs are developed.

Key words: multiparameter RMs, surface density, thickness, coating composition, nickel coating, permalloy coating.