

# ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ ПОДЛОЖКИ ОТНОСИТЕЛЬНО ПОТОКА ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiN

*В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий*  
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,*  
*Харьков, Украина*  
*E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua*

Приведены результаты исследований влияния пространственного положения подложки в вакуумной камере на структуру и механические свойства покрытий TiN, полученных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы при подаче высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку (PIII & D-метод). Установлено, что с увеличением расстояния от выходного отверстия фильтра до подложки в пределах 180...350 мм и угла ее наклона от 0 до 70 град скорость осаждения покрытий уменьшается в 5 раз, однако остается на достаточно высоком уровне – около 2 мкм/ч. Покрытия TiN, независимо от пространственного положения подложки, имеют хорошие характеристики: одинаковый элементный и фазовый составы, низкую шероховатость поверхности, хорошую адгезию, высокую твердость (17...36 ГПа). Отмечено, что на структурные параметры TiN сильнее влияет угол наклона подложки, чем ее удаление от источника плазмы. С ростом угла размер областей когерентного рассеяния и уровень остаточных напряжений в покрытиях уменьшаются, а ось аксиальной текстуры [110] меняется на [100].

## ВВЕДЕНИЕ

Нитрид титана (TiN) имеет уникальную комбинацию физических свойств: высокую твердость, устойчивость к коррозии, металлическую электропроводность, химическую инертность, стабильность при высоких температурах и привлекательный золотой цвет. Твердые покрытия для машиностроения, диффузные барьеры в микроэлектронике и декоративные покрытия являются наиболее важными направлениями его применения в промышленности. Использование для осаждения покрытий фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы позволяет избежать попадания в покрытие капельной составляющей плазменного потока [1] и улучшить качество покрытий. Осаждение из фильтрованной плазмы методом PIII & D (Plasma immersion ion implantation and deposition) в условиях приложенного к подложке высоковольтного импульсного потенциала смещения дополнительно улучшает эксплуатационные характеристики покрытий благодаря более однородной нанодисперсной структуре покрытий, уменьшению их шероховатости, повышению твердости и улучшению адгезии к подложке [2–4].

Характеристики TiN-покрытий в значительной степени определяются параметрами осаждения: давлением реакционного газа (азота), потенциалом смещения на подложке, током дугового разряда и др. [5]. Кроме того, на структуру покрытий сильно влияют скорость осаждения и температура подложки, которые зависят от расположения изделия в вакуумной камере. При этом важны как удаленность от источника плазмы, так и угол падения плазменного потока на поверхность. Известно, что при осаждении пленок из потоков низкоэнергетических частиц на поверхностях, расположенных под большим углом к потоку, имеют место эффект самозатенения и, как

следствие, формирование пористой структуры конденсатов с низкой твердостью. Такой эффект наблюдается при термическом осаждении, а также при использовании метода магнетронного распыления постоянного тока, где для осаждения используется поток частиц с низкой степенью ионизации. Импульсная технология (HIPIMS) за счет более высокой степени ионизации плазмы позволяет значительно ослабить эффект самозатенения, особенно при подаче повышенного потенциала смещения на – подложку [6–8].

Целью данной работы являлось изучение свойств нитридных покрытий, осажденных из фильтрованных вакуумно-дуговых потоков плазмы, которые характеризуются почти 100% степенью ионизации, и выяснение возможности эффективного использования PIII & D-метода для синтеза покрытий на образцах сложной формы. Было изучено влияние пространственного положения подложки в вакуумной камере на структуру и механические свойства покрытий TiN.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия TiN синтезировали методом PIII & D на модернизированной вакуумно-дуговой установке «Булат», оборудованной прямолинейным магнито-электрическим фильтром [9]. Покрытия наносились на полированные подложки из нержавеющей стали размером 17×20 мм и толщиной 0,6 мм. Благодаря оригинальной конструкции подложкодержателя в одном эксперименте осаждалась серия покрытий на подложки, расположенные на разных расстояниях от выходного отверстия фильтра (R) при различных углах падения потока плазмы ( $\alpha$  – угол между нормалью к поверхности подложки и осью фильтра). Значения R составляли 180, 260 и 350 мм, а угол наклона  $\alpha$  – 0, 45 и 70 град. Давление азота в камере 0,1 Па; ток дуги титанового катода 100 А; время осаждения 30 мин. Импульсный потенциал на

подложку подавался от высоковольтного генератора с параметрами: амплитуда импульсов 1500 В, длительность импульсов 5 мкс, частота повторения 24 кГц. В промежутках между импульсами подложка находилась под самосогласованным «плавающим» потенциалом 3...30 В.

Толщину покрытий ( $t$ ) определяли оптическим методом интерференционного контраста на теневой ступеньке с помощью интерферометра МИИ 4. Полученные значения  $t$  приведены в таблице. Топография поверхности покрытий исследовалась на конфокальном лазерном микроскопе LEXT OLS 4100. Структура поверхности покрытий и их элементный состав изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO MA15 с системой рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа JED 2200.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении  $\text{Cu-K}\alpha$ . Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) нитрида в покрытиях ( $L$ ) оценивался по уширению линий (220) из соотношения Шеррера. Для определения уровня остаточных макронапряжений в покрытиях ( $\sigma$ ) использовался метод рентгеновской тензометрии. Изучение текстуры проводилось путем расчета текстурных коэффициентов для плоскостей (111), (200) и (220).

Твердость ( $H$ ) и модуль Юнга ( $E$ ) покрытий измерялись наноиндентором G200 производства фирмы MTS методом непрерывного измерения жесткости (CSM). Значение  $H$  брали на глубине индентации, равной 10% от толщины пленки. Адгезию покрытий к подложке оценивали путем изучения микроскопических изображений отпечатков от вдавливания индентора Роквелла на твердомере Qness Q250M при нагрузке 15 Н.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость скорости роста покрытий TiN на подложках, расположенных на разном удалении от выходного отверстия фильтра  $R$  под углом наклона  $\alpha$  приведена на рис. 1,а. Максимальная скорость осаждения (10 мкм/ч) наблюдается для образца, расположенного на расстоянии 180 мм нормально к плазменному потоку ( $\alpha = 0$ ). Видно, что при фиксированном угле падения с увеличением расстояния  $R$  скорость осаждения линейно уменьшается, что связано с расходимостью и рассеянием плазменного потока. Наклон подложки приводит к снижению скорости осаждения почти пропорционально значению  $\cos \alpha$ .

Наноиндентирование образцов показало, что механические характеристики покрытий также чувствительны к положению подложки. Покрытия, полученные при нормальном падении плазменного потока, имеют максимальные значения твердости  $H$ , которые несколько уменьшаются с ростом расстояния от 36 до 30 ГПа (см. рис. 1,б). Наклон подложки приводит к более значительному уменьшению твердости. С ростом угла  $\alpha$  для подложек, расположенных на расстоянии 180 мм, твердость уменьшается до 18 ГПа, а на расстоянии

260 мм – до 22 ГПа. Подобные изменения зафиксированы и для модуля Юнга покрытий  $E$  (см. рис. 1,в). Максимальное значение (450 ГПа) зафиксировано для образца, расположенного ближе к источнику при нормальном падении потока плазмы. С увеличением расстояния до подложки и угла наклона модуль Юнга уменьшается до 260 ГПа. Значения параметра  $H/E$ , которые находятся в интервале 0,064...0,084 и характеризуют стойкость материала к пластической деформации, тоже уменьшаются с ростом угла наклона, а при увеличении расстояния меняются немонотонно, но менее существенно (см. таблицу).

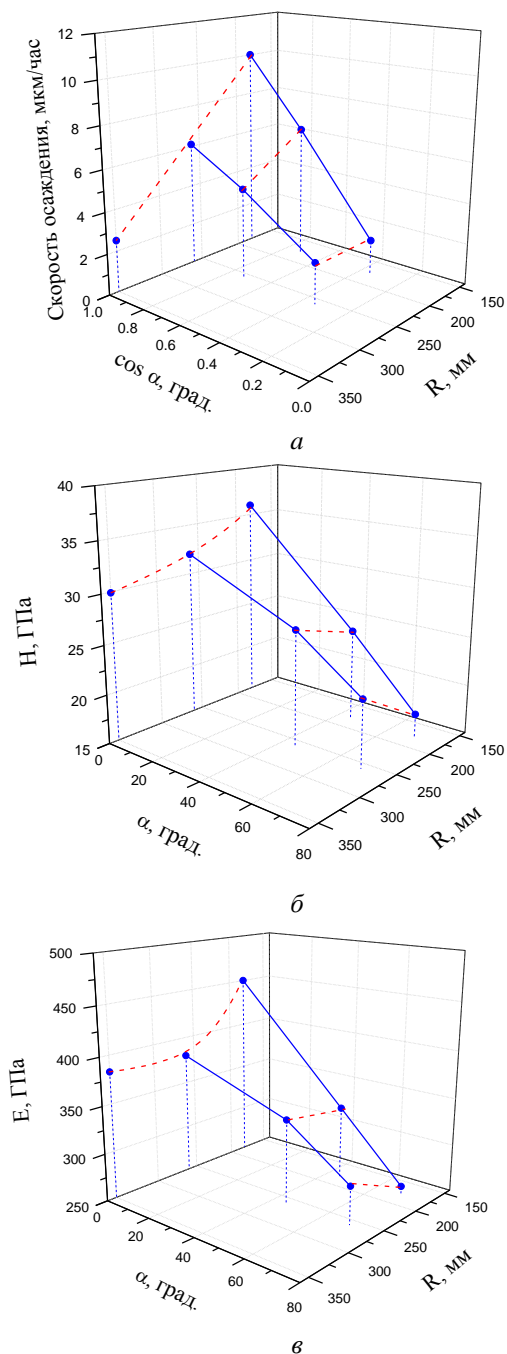


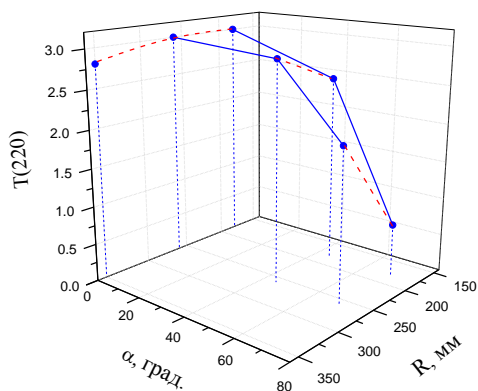
Рис. 1. Зависимости скорости роста (а), твердости (б) и модуля Юнга (в) покрытий TiN от расстояния между подложкой и выходным отверстием фильтра  $R$  и от угла наклона нормали подложки к оси плазменного потока  $\alpha$

Согласно данным рентгеноструктурного анализа во всех покрытиях единственной кристаллической фазой является TiN с кубической структурой типа NaCl. Содержание азота в покрытиях находится в пределах 48...53 ат.% (см. таблицу), что близко к стехиометрическому значению для этой фазы. Небольшой рост содержания азота, который наблюдается с увеличением угла наклона подложки, скорее всего, обусловлен малой скоростью осаждения этих покрытий, что увеличивает вероятность захвата азота растущей поверхностью. Соотношение интенсивностей линий TiN на дифрактограммах свидетельствует о присутствии текстуры в покрытиях. Результаты расчетов текстурных коэффициентов приведены на рис. 2.

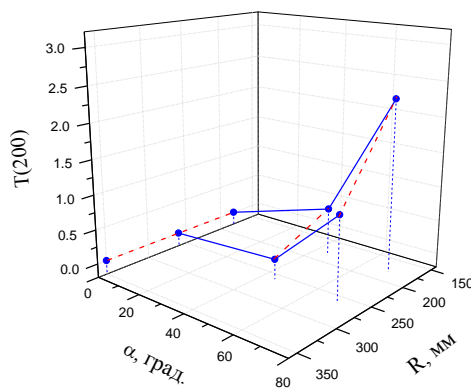
При нормальном падении плазменного потока в покрытиях преобладает ориентация плоскостей (220) параллельно поверхности подложки и формируется сильная аксиальная текстура с осью [110] в направлении нормали к поверхности. С ростом угла наклона подложки  $\alpha$  ось аксиальной текстуры [110] меняется на [100]. Чем ближе подложка расположена к источнику плазмы, тем более резкие эти изменения. Результаты расчета размера ОКР в пленках приведены на рис. 3,а. В покрытиях, полученных при нормальном падении плазменного потока, размер ОКР составляет 7...9 нм. Наклон подложки вызывает уменьшение L до 5 нм.

Влияние пространственного положения подложки в вакуумной камере на характеристики покрытий TiN

Номер образца	R, мм	$\alpha$ , град	t, мкм	H/E	C <sub>N</sub> , ат.%	R <sub>a</sub> , мкм	S <sub>a</sub> , мкм
1	180	0	4,9	0,080	48,5	0,040	0,045
2		45	3,3	0,075	48,7	0,031	0,031
3		70	0,9	0,067	49,7	0,030	0,031
4	260	0	2,6	0,084	47,0	0,012	0,015
5		45	2,2	0,079	48,6	0,029	0,031
6		70	1,0	0,075	52,6	0,025	0,033

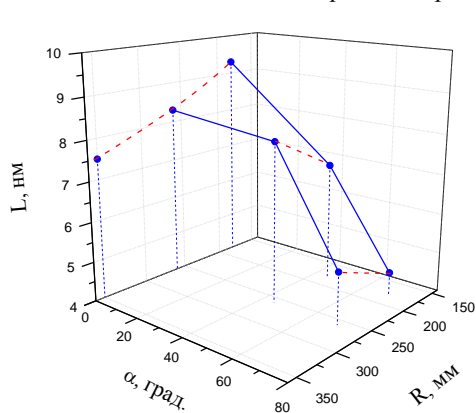


а

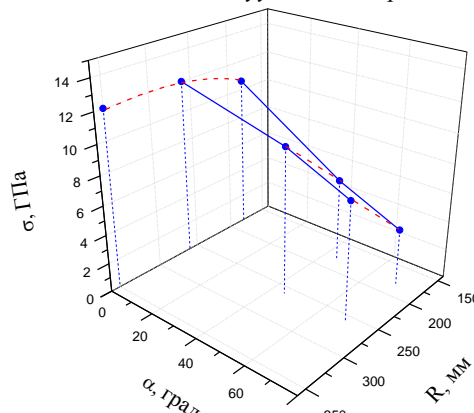


б

Рис. 2. Текстурные коэффициенты отражений TiN (220) (а) и (200) (б) для покрытий, осажденных на подложки с разным пространственным положением в вакуумной камере



а



б

Рис. 3. Зависимость размера ОКР (а) и уровня сжимающих остаточных напряжений (б) в покрытиях TiN от расстояния между подложкой и выходным отверстием фильтра R и от угла наклона нормали подложки к оси плазменного потока  $\alpha$

Важным параметром, характеризующим состояние покрытий, является уровень сжимающих остаточных напряжений (см. рис. 3,б). В покрытиях, полученных при нормальном падении плазменного потока, уровень напряжений достаточно высок (10...12 ГПа). Наклон подложки приводит к уменьшению напряжений. С ростом угла  $\alpha$  для подложек, расположенных на расстоянии 180 мм, напряжения уменьшаются до 5 ГПа, а на расстоянии 260 мм – менее существенно, до 8 ГПа. Кроме того,

снижение напряжений наблюдается при приближении образца к выходному отверстию фильтра.

Электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий TiN, осажденных на подложки, расположенные на расстоянии 180 мм от выходного отверстия фильтра при различных углах наклона  $\alpha$ , приведены на рис. 4. Поверхность покрытий, осажденных на расстоянии 260 мм, имеет подобный вид.

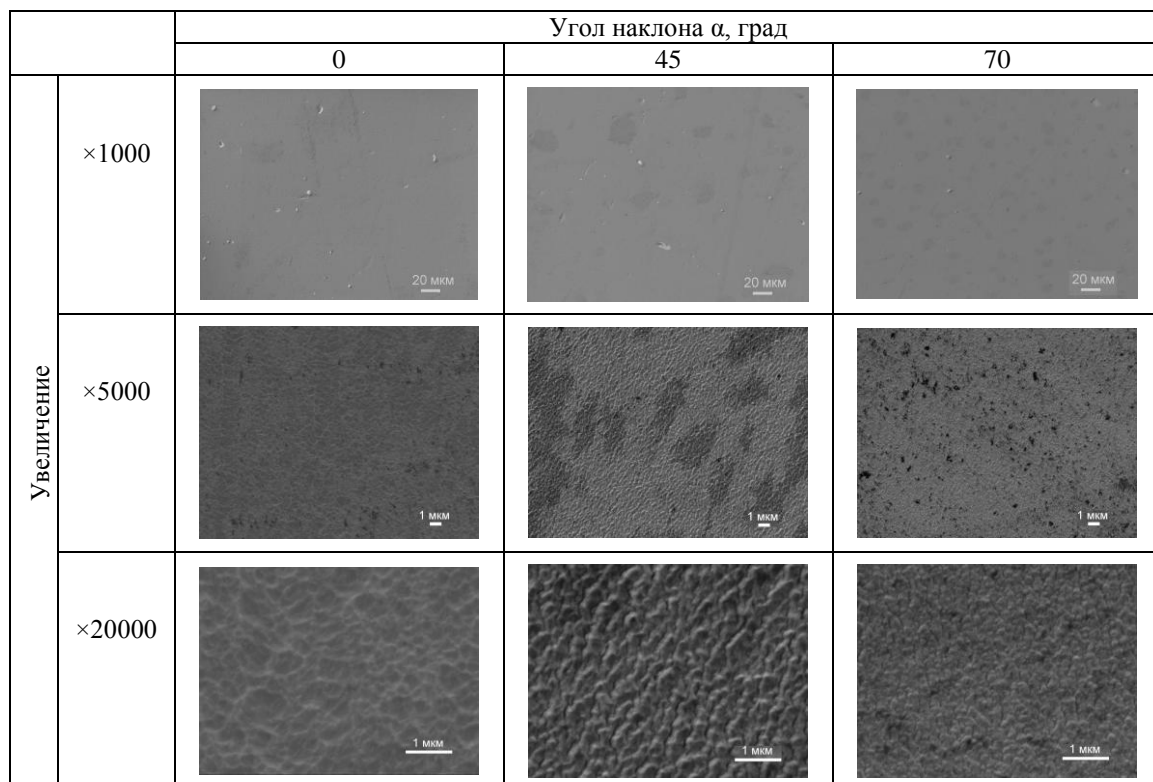


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий TiN, осажденных при различных углах наклона подложек  $\alpha$  (удаление подложек от фильтра на 180 мм)

Видно, что благодаря фильтрации вакуумно-дуговой плазмы покрытия характеризуются высоким качеством поверхности с незначительным количеством капель. Изменение угла наклона подложки существенно не влияет на количество и размер капель. Покрытия имеют ячеистую микроструктуру поверхности. При увеличении угла наклона подложки от 0 до 70 град средний размер ячейки уменьшается от 300 до 100 нм. Эффект самозатенения явно не выражен.

Результаты определения шероховатости поверхности покрытий приведены в таблице. Значение среднего арифметического абсолютных значений отклонений профиля  $R_a$  и поверхности  $S_a$  определяли в пределах базовой длины 110 мкм и площади  $130 \times 130$  мкм соответственно. Видно, что значения  $R_a$  и  $S_a$  близки друг к другу. Шероховатость поверхности не превышает 0,05 мкм, что свидетельствует о достаточно высоком качестве поверхности. Корреляции между шероховатостью и удалением от фильтра подложки или углом ее наклона не обнаружено.

Адгезию покрытий к подложке определяли с помощью теста Роквелла. На рис. 5 приведены изображения отпечатков от вдавливания индентора Роквелла для покрытий TiN, осажденных на расстоянии 180 мм от фильтра при различных углах наклона подложек  $\alpha$ . Отпечатки имеют четкие очертания. По краям отпечатка наблюдаются небольшие круговые трещины, а ближе к центру преобладают радиальные. Покрытие не отслоилось во время нагрузки и деформировалось вместе с подложкой, что свидетельствует о высокой адгезии. Изменение расстояния до подложки или угла ее наклона во время осаждения покрытий существенно не влияет на уровень адгезии. Следует отметить, что при угле наклона подложки 70 град на краю отпечатка уменьшается количество круговых трещин и появляются небольшие радиальные трещины в покрытии за пределами отпечатка. Скорее всего, это обусловлено тем, что такое покрытие является самым тонким (0,9 мкм) и более хрупким, чем остальные, о чем свидетельствует низкое значение параметра H/E.

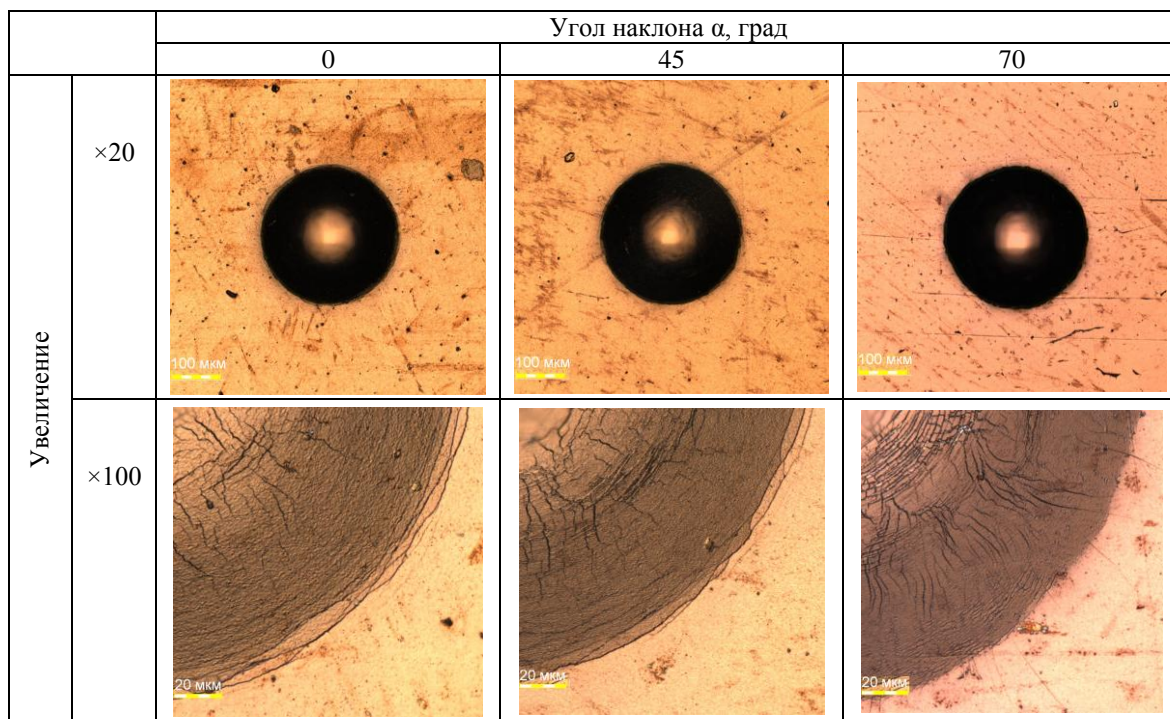


Рис. 5. Микроскопические изображения отпечатков после проведения теста Роквелла для покрытий TiN, осажденных при различных углах наклона подложек  $\alpha$  (удаление подложек от фильтра на 180 мм)

Известно, что структура и свойства ионно-плазменных покрытий зависят от энергии и угла падения потока пленкообразующих частиц. В частности, при осаждении частиц с низкой энергией формируется пленка со столбчатой структурой и наблюдается зависимость направления роста кристаллитов от угла падения. Также проявляется эффект самозатенения: в пространство за растущими столбцами прямое попадание осаждающихся частиц невозможно, и эти области могут заполняться за счет диффузии или вторичного распыления. Эффект самозатенения приводит к увеличению пористости покрытия. Следует отметить, что явление наклонного роста кристаллитов на подложках, расположенных под углом к потоку частиц при термическом осаждении тонких пленок, было обнаружено еще полвека назад и описано в работе [13], а объяснение эффекта самозатенения предложено в работе [14]. Тогда же было установлено, что такие пленки характеризуются сильной анизотропией физических характеристик [15]. Позже эти эффекты стали предметом исследования для других методов осаждения, в частности магнетронного и вакуумно-дугового, в связи с проблемой нанесения покрытий на изделия сложной формы.

Динамика плазменного потока вблизи образца, на который осаждается тестовое покрытие, определяется габаритами подложкодержателя. Как правило, образцы имеют малые размеры по сравнению с подложкодержателем. Поэтому в экспериментах существенно различаются две ситуации. Первая – образец расположен на боковой поверхности снаружи подложкодержателя, т. е. за ним нет преграды для налетающего потока плазмы. Вторая – образец помещен внутри углубления (глухого отверстия), при попадании в объем

которого плазменный поток тормозится, и его направленное движение прекращается, в силу чего продолжительность взаимодействия плазмы с поверхностью образца увеличивается. Этот фактор является тем более существенным, чем выше плотность плазмы в потоке. Соответственно в одних экспериментах (в том числе наших) моделируется ситуация осаждения на наружные поверхности изделий сложной формы, в других – на внутренние полости изделий. Уровень коллимации (направленности) потока плазмы зависит от способа нанесения покрытий. Так, в магнетронном методе поперечный размер катода того же порядка, что и расстояние до подложки, поэтому поток плазмы имеет широкое угловое распределение. С помощью вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы получается более узконаправленный поток. В силу вышесказанного, расположение и ориентация изделия в вакуумной камере в значительной степени влияют на скорость осаждения и температуру подложки и определяют условия взаимодействия плазменного потока с поверхностью осаждения.

В литературе в основном рассматривают ситуацию с осаждением покрытий на внутренние поверхности небольших углублений. В большинстве работ исследуют особенности осаждения методом магнетронного распыления, который широко используется для нанесения тонких слоев в микроэлектронике, причем на сегодня в разрабатываемых 3D-микросхемах нужно обеспечить однородность толщины и свойств покрытий, в частности барьерных слоев, на неплоских поверхностях (с канавками, уступами и т. д.). В ряде работ на подложки, расположенные под разными углами, осаждали металлические пленки методами магнетронного распыления на

постоянном токе (dcMS-процесс) и импульсном (HiPIMS- или HPPMS-процесс). Так, в работе [16] на пленках Ta показали, что их толщина при больших углах наклона подложки  $\alpha$  уменьшается меньше, чем по закону  $\cos\alpha$ , что связывают с увеличением пористости. При увеличении угла от 0 до 85 град плотность пленки уменьшается от 0,93 до 0,66 плотности массивного материала. Кроме того, с ростом угла наблюдается увеличение шероховатости поверхности растущей пленки.

Сравнение импульсного и постоянного режимов магнетронного напыления при осаждении пленок Ta проведено в [17]. Подложки из монокристаллического кремния были размещены вдоль поверхности глухих отверстий в подложкодержателе, который располагался на расстоянии 6 см от круглой танталовой мишени диаметром 15 см. В выбранной таким образом геометрии эксперимента плазма могла попадать внутрь отверстий в подложке, имитируя таким образом фактические геометрические трудности, встречающиеся в реальных промышленных приложениях. Авторы показали, что применяя метод HPPMS вместо традиционно используемого dcMS, т. е. используя для осаждения поток частиц с большей степенью ионизации, можно ослабить эффект самозатенения и повысить плотность пленок на неплоских поверхностях за счет увеличения энергии осаждаемых частиц, однако это приводило к снижению скорости осаждения покрытий вблизи края отверстия с 2,8 мкм/ч для dcMS до 0,9 мкм/ч для HPPMS.

Осаждение магнетронным методом TiN-пленок на подложки, расположенные под углом к плазменному потоку, исследовалось в ряде работ. Сравнение процессов непрерывного (dcMS) и импульсного (HiPIMS) осаждений проведено в работе [6]. При нормальном падении и применении dcMS-процесса скорость осаждения выше, чем в процессе HiPIMS, но резко падает с ростом наклона подложки, в то время как при HiPIMS скорость осаждения слабо уменьшается с увеличением угла. В обоих случаях зависимость от угла проходит выше, чем  $\cos\alpha$ , причем при 90 град скорость осаждения отлична от нуля. Результат вполне понятен, так как источник осаждаемых частиц не точечный, а протяженный. Для пленок, полученных с применением dcMS, сильно выражена зависимость шероховатости поверхности и плотности от угла наклона, в то время как в процессе HiPIMS осаждаются более плотные и более гладкие пленки, свойства которых меньше зависят от угла. Авторы отмечают, что HiPIMS-пленки растут поликристаллическими при всех углах наклона, в то время как dcMS-пленки, осажденные при углах выше 60 град, являются частично аморфными. Авторы делают вывод о преимуществе HiPIMS-метода перед dcMS с точки зрения лучшей однородности свойств TiN-пленок, осаждаемых на поверхности, расположенные под углом, несмотря на меньшую скорость осаждения.

Аналогичные выводы делают авторы работы [7], где методом магнетронного распыления осаждали

TiN-пленки на нержавеющей сталь. Результаты исследований показали, что увеличение потока ионов в методе HPPMS (по сравнению с dcMS) приводит к усилению ионной бомбардировки и подвижности адсорбционных атомов по поверхности, что вызывает уплотнение TiN-пленок. При HPPMS-методе рост длительности импульса в рабочем цикле до 200 мкс позволяет заметно смягчить эффект самозатенения, который проявляется при больших углах наклона, и улучшить твердость и коррозионную стойкость нержавеющей стали с TiN-покрытием. Уровень остаточных напряжений в TiN-покрытиях при использовании HPPMS-метода достигает 10 ГПа и слабо зависит от угла наклона подложки.

В работе [8] проведено сравнение свойств TiN-пленок, осажденных в dcMS-процессе с коллимированным или широкоапертурным потоком плазмы магнетрона. Зависимость скорости осаждения от угла оказалась близкой к закону косинуса. Кроме того, измерялся уровень остаточных напряжений в покрытиях. Зависимость напряжений от угла наклона подложки оказалась сильно ниспадающей. При этом в пленках, осажденных из коллимированного потока, уровень напряжений был заметно выше (до 6...7 ГПа).

Большинство работ по осаждению TiN-покрытий вакуумно-дуговым методом проводилось с использованием источников нефильтрированной плазмы и были связаны с нанесением защитных покрытий на обрабатывающий инструмент сложной формы. Большое внимание в исследованиях уделялось анализу влияния положения и угла наклона подложки на количество и средний размер капельной составляющей в покрытиях [5, 19]. По нашей информации, системных исследований влияния положения и угла наклона на TiN-покрытия, синтезированные из фильтрованной плазмы, ранее не проводилось. Влияние ориентации подложки относительно направления потока фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы на микроструктурные характеристики Mo-конденсатов исследовалось в работе [18]. Скорость осаждения зависела от угла наклона подложки немонотонно с минимумом 1 мкм/ч при 45 град, причем и при 0, и 80 град была одинакова и равна 2 мкм/ч.

Таким образом, сравнение результатов данного исследования по синтезу TiN-покрытий на подложки, расположенные под углом к потоку вакуумно-дуговой фильтрованной плазмы, с опубликованными литературными данными позволяет сделать следующие выводы. Скорость осаждения TiN-покрытий в исследованных режимах PIP & D-осаждения из фильтрованной плазмы с ростом угла снижается, но при углах до 70 град остается достаточно высокой (2 мкм/ч). С ростом угла фазовый состав покрытий не меняется в отличие от магнетронного метода, где при больших углах наблюдается частичная аморфизация покрытия. Различия в ходе зависимости скорости осаждения от угла при магнетронном и вакуумно-дуговом осаждениях обусловлены разными причинами. Отклонение от закона косинуса в

большую сторону при магнетронном осаждении обусловлено ростом пористости, при этом критически падает твердость покрытия. При осаждении методом PIP & D небольшое отклонение наблюдается в меньшую сторону из-за усиления эффектов распыления поверхности с увеличением угла. Твердость покрытий уменьшается, но остается достаточно высокой. Шероховатость поверхности TiN-покрытий при PIP & D-осаждении в отличие от магнетронного, практически, не меняется с углом. Применение метода PIP & D-осаждения может позволить значительно снизить уровень напряжений в TiN-покрытиях по сравнению с HPPMS, особенно при больших углах наклона подложки.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние пространственного положения подложки в вакуумной камере на структуру и механические свойства TiN-покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы при подаче высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку (PIP & D-метод). Установлено, что с увеличением расстояния от выходного отверстия фильтра до подложки в пределах 180...350 мм и угла ее наклона от 0 до 70 град скорость осаждения покрытий уменьшается от 10 до 2 мкм/ч. Состав покрытий при этом остается стабильным: TiN с кубической структурой и содержанием азота, близким к стехиометрическому, является единственной фазой в покрытиях.

2. Установлено, что на структурные характеристики TiN сильнее влияет угол наклона подложки, чем ее удаление от источника плазмы. С ростом угла размер областей когерентного рассеяния и уровень остаточных напряжений в покрытиях уменьшаются, а ось аксиальной текстуры [110] меняется на [100]. Чем ближе расположена подложка к источнику плазмы, тем больше эти изменения, что, вероятнее всего, обусловлено более высокой температурой поверхности при осаждении.

3. Покрытия характеризуются высоким качеством поверхности с незначительным количеством капель. Угол наклона подложки к оси плазменного потока не влияет на количество и размер капель в покрытиях. Все покрытия обладают высокой адгезией к подложке из нержавеющей стали.

4. Максимальные значения твердости ( $H = 36$  ГПа) и модуля упругости ( $E = 450$  ГПа) получены для образца с покрытием, расположенного ближе к источнику плазмы при нормальном ее падении. С увеличением расстояния до подложки и угла ее наклона значения  $H$  и  $E$  уменьшаются до 17 и 260 ГПа соответственно. При этом отношение  $H/E$  остается в пределах 0,07...0,08.

5. Показано, что покрытия TiN, которые наносятся PIP & D-методом, независимо от пространственного положения подложки в вакуумной камере имеют достаточно высокие характеристики: стабильный элементный и фазовый составы, низкую шероховатость поверхности, хорошую адгезию к подложке, высокую твердость.

Такая техника может быть использована для нанесения качественных покрытий на образцы сложной формы. В случае вращения изделий при осаждении можно обеспечить дополнительное улучшение эксплуатационных свойств покрытий благодаря формированию структуры с периодической сменой уровня сжимающих напряжений и субструктурных характеристик.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A. Anders. *Cathodic arcs*. New York: Springer Science, 2008, 540 p.
2. M.M. Bilek, D.R. McKenzie, R.N. Tarrant, S.H.M. Lim, D.G. McCulloch. Plasma-based ion implantation utilising a cathodic arc plasma // *Surf. Coat. Technol.* 2002, v. 156, p. 136-142.
3. J. Pelletier, A. Anders. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology, and applications // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2005, v. 33, p. 1944-1959.
4. В.В. Васильев, В.С. Голтвяница, С.К. Голтвяница, А.А. Лучанинов и др. Износостойкость многокомпонентных нитридных покрытий на основе TiN и (Ti,Al)N, осажденных методом PIP&D // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «ФПИ и РМ»*. 2015, №2, с. 130-138.
5. И.И. Аксенов, А.А. Андреев, В.А. Белоус, В.Е. Стрельницкий, В.М. Хороших. *Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование*. Киев: «Наукова думка», 2012, 727 с.
6. S. Shayestehaminzadeh, T.K. Tryggvason, L. Karlsson, S. Olafsson, J.T. Gudmundsson. The properties of TiN ultra-thin films grown on SiO<sub>2</sub> substrate by reactive high power impulse magnetron sputtering under various growth angles // *Thin Solid Films*. 2013, v. 548, p. 354-357.
7. F. Jiang, T.F. Zhang, B.H. Wu, Y. Yu, et al. Structure, mechanical and corrosion properties of TiN films deposited on stainless steel substrates with different inclination angles by DCMS and HPPMS // *Surf. Coat. Technol.* 2016, v. 292, p. 54-62.
8. A. Neidhardt, U. Reinhold, E. Schroeter, W. Wuttke. Influence of angular distribution of particle incidence on properties of sputtered TiN films // *Thin Solid Films*. 1990, v. 192, p. 263-275.
9. В.В. Васильев, В.И. Коваленко, А.А. Лучанинов, В.Г. Маринин и др. Механические свойства и эрозионная стойкость вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Al)N, модифицированных иттрием // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «ФПИ и РМ»*. 2011, №4, с. 160-164.
10. W. Spengler, R. Kaiser. First and second order Raman scattering in transition metal compounds // *Solid State Commun.* 1976. v. 18, p. 881-884.
11. C.P. Constable, J. Yarwood, W.-D. Munz. Raman microscopic studies of PVD hard coatings // *Surf. Coat. Technol.* 1999, N 116-119, p. 155-159.
12. W. Spengler and R. Kaiser. Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN // *Phys. Rev.* 1978, v. B17, p. 1095-1101.

13. T.G. Knorr and R.W. Hoffmann. Dependence of Geometric Magnetic Anisotropy in Thin Iron Films // *Physical Review*. 1959, N 113, p. 1039-1046.

14. D.O. Smith, M.S. Cohen, G.P. Weiss. Oblique-incidence anisotropy in evaporated permalloy films // *J. Appl. Phys.* 1960, N 31 (10), p. 1755-1762.

15. L. Abelmann, C. Lodder. Oblique evaporation and surface diffusion // *Thin Solid Films*. 1997, v. 305, p. 1-21.

16. J. Dalla Torre. Microstructure of thin tantalum films sputtered onto inclined substrates: Experiments and atomistic simulations // *J. Appl. Phys.* 2003, N 94, p. 263-271.

17. J. Alami, P. Persson, et al. Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat

surfaces // *Jour. Vac. Sci. Technol.* 2005, v. A 23, p. 278-280.

18. В.В. Кунченко, В.В. Костенец, Ю.Т. Мирошниченко, В.А. Осипов, В.Г. Падалка, Л.И. Сопрыкин. Исследование свойств молибденовых конденсатов, получаемых методом вакуумно-плазменного осаждения (способ КИБ). Часть II. Влияние ориентации подложки // *Вопросы атомной науки и техники*. 1983, в. 2 (25), с. 88-91.

19. В.М. Хороших, С.А. Леонов, В.А. Белоус. Влияние геометрии подложки на процесс конденсации ионно-плазменных покрытий // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2008, №1, с. 72-76.

*Статья поступила в редакцию 16.01.2017 г.*

### **ВПЛИВ РОЗТАШУВАННЯ ПІДКЛАДКИ ВІДНОСНО ПОТОКУ ФІЛЬТРОВАНОЇ ВАКУУМНО-ДУГОВОЇ ПЛАЗМИ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ TiN**

*В.В. Васильєв, О.А. Лучанінов, О.М. Решетняк, В.Є. Стрельницький*

Наведено результати досліджень впливу просторового положення підкладки у вакуумній камері на структуру і механічні характеристики покриттів TiN, що були отримані з фільтрованої вакуумно-дугової плазми при подачі високовольтного імпульсного потенціалу зміщення на підкладку (PIII & D-метод). Встановлено, що зі збільшенням відстані від вихідного отвору фільтра до підкладки в межах 180...350 мм та кута її нахилу від 0 до 70 град швидкість осадження покриттів зменшується у 5 разів, однак залишається на достатньо високому рівні, біля 2 мкм/год. Покриття TiN, незалежно від просторового положення підкладки, мають гарні характеристики: однаковий елементний і фазовий склад, низьку шорсткість поверхні, гарну адгезію, високу твердість (17...36 ГПа). З'ясовано, що на структурні параметри TiN сильніше впливає кут нахилу підкладки, ніж її віддалення від джерела плазми. З ростом кута розмір областей когерентного розсіювання і рівень залишкових напружень у покриттях зменшуються, а вісь аксіальної текстури [110] змінюється на [100].

### **EFFECT OF SUBSTRATE POSITION RELATIVE TO THE FLOW OF FILTERED CATHODIC-ARC PLASMA ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF TiN COATINGS**

*V.V. Vasil'ev, A.A. Luchaninov, E.N. Reshetnyak, V.E. Strelnitskij*

The results of investigations of the influence of substrate position in a vacuum chamber on the structure and mechanical properties of TiN coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma when applying a high-voltage pulsed substrate bias potential (PIII & D method) are presented. It is found that with increasing distance from the outlet of the filter to the substrate in the range of 180...350 mm and changing the angle of inclination from 0 to 70 degrees coating deposition rate is reduced 5 times, however, it remains at a sufficiently high level of about 2 μm/h. The characteristics of TiN coatings, regardless of the spatial position of the substrate, are high enough: the same elemental and phase composition, low surface roughness, good adhesion, high hardness (17...36 GPa). It is found that the structural characteristics of TiN are more strongly affected by the angle of inclination of the substrate than by its moving off the plasma source. With increasing angle the size of coherent scattering zone and the level of residual stresses in the coatings are reduced, and the axis [110] of the axial texture changes to [100].