

Библиотека
конструктора •
технолога
радио •
электронной
аппаратуры



А. А. Углов
Л. М. Анищенко
С. Е. Кузнецов

Адгезионная способность пленок

Издательство «Радио и связь»



Библиотека
конструктора-
технолога
радиоэлектронной
аппаратуры

**А. А. Углов
Л. М. Анищенко
С. Е. Кузнецов**

Адгезионная способность пленок



Москва

**«Радио и связь»
1987**



Scan AAW

ББК 32.843
У 25
УДК 621 793:539.61

Рецензент: проф. В. Н. Вигдорович

Редакция литературы по конструированию и технологии производства радиоэлектронной аппаратуры

Углов А. А. и др.

У 25 Адгезионная способность пленок / А. А. Углов, Л. М. Анищенко, С. Е. Кузнецов. — М.: Радио и связь, 1987. — 104 с.: ил. — (Б-ка конструктора-технолога радиоэлектронной аппаратуры)

Рассматривается адгезионная способность пленок, физико-механическое и физико-химическое взаимодействие на границе пленка-подложка, виды границ между пленкой и подложкой. Приводятся методы измерения адгезионной прочности: нормального отрыва, скрайбирования, отслаивания и др. Описывается технология нанесения пленок: термическое испарение в вакууме, катодное и магнитронное распыление, ионно-плазменный метод, лазерное и электронно-лучевое напыление.

Предназначена для инженерно-технических работников, занимающихся разработкой процессов нанесения пленок.

У 2401000000-077 — КБ—58—6—86
046(01)-87

ББК 32.843

© Издательство «Радио и связь», 1987

ПРЕДИСЛОВИЕ

Внедрение микроэлектроники во многие области народного хозяйства осуществляется все нарастающими темпами. Современный этап развития этой отрасли характеризуется повышенным вниманием к надежности изготавливаемой аппаратуры ввиду ее резкого усложнения, а также расширения условий эксплуатации готовых изделий.

Особую актуальность приобрело производство интегральных схем (ИС), а среди них гибридных интегральных схем (ГИС), больших гибридных интегральных схем (БГИС), сверхвысокочастотных (СВЧ) микросборок и других изделий, в изготовлении которых широко применяется гибридно-пленочная технология. Эта технология дает возможность получать наиболее широкий диапазон параметров элементов схем, а также реализовать высокие точностные характеристики элементов. Проблема получения пленок, прочно связанных с подложками из полимерных материалов, возникла в последнее время в связи с расширением применения таких прогрессивных методов увеличения плотности монтажа, как металлизация гибких подложек.

Адгезия пленок между собой, а также пленок с подложкой является основным параметром, определяющим качество изделий и их надежность. Адгезия также влияет на стоимость изготавливаемых изделий, так как низкая адгезионная прочность обычно обнаруживается на заключительных технологических операциях.

Основные принципы соединения разнородных материалов нашли отражение в работах советских [6—8 и др.] и зарубежных ученых. Однако в опубликованных работах недостаточно освещены физико-химические аспекты адгезии в применении к конкретным технологическим процессам. В последние годы А. И. Губановым [1, 14, 16], а также другими исследователями развиваются теоретические аспекты адгезии, основанные на квантовомеханических подходах к проблеме образования связи. Несмотря на большую практическую значимость, многие из вопросов адгезии не могут быть пока решены теоретически и требуют обстоятельных экспериментальных исследований.

Целью данной книги является обобщение результатов исследований, посвященных адгезии пленочных покрытий, нанесенных различными методами и при разной подготовке поверхности подложек перед нанесением пленок, что в значительной степени определяет адгезионную прочность.

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития производства изделий электронной техники характеризуется повышенным вниманием к гибридно-пленочной технологии, поскольку существуют принципиальные трудности в создании надежных активных компонентов в пленочном исполнении. Гибридно-пленочная технология заключается в том, что пассивные элементы (проводниковые дорожки, резисторы, конденсаторы и др.) изготавливаются средствами тонкопленочной технологии, а активные дискретные элементы соединяются с пассивными элементами при помощи микроконтактирования.

Пассивные элементы для ГИС — коммутационные дорожки, контактные площадки и резисторы — наносятся на диэлектрические подложки при помощи определенного комплекса технологических операций, основными из которых являются нанесение тонких пленок в вакууме и процесс фотолитографии. Иногда толщина проводниковой пленки увеличивается путем применения процесса гальванического наращивания на тонкую пленку, осажденную в вакууме.

Тонкопленочная технология заняла прочное положение в производстве СВЧ приборов. Это связано с несомненным преимуществом гибридных схем в СВЧ диапазоне, где у полупроводниковых ИС чрезвычайно возрастают паразитные связи. Была продемонстрирована возможность изготовления многих СВЧ устройств в виде интегральных схем: смесителей, детекторов, генераторов, усилителей и т. д. В настоящее время наблюдается дальнейшая интеграция в технике СВЧ.

Следует отметить, что гибридная технология позволяет создавать схемы высокой степени интеграции — большие гибридные интегральные схемы (БГИС), которые в отличие от полупроводниковых БИС имеют практически неограниченную степень интеграции, так как для полупроводниковых БИС ограничения определяются площадью кристалла и минимальными размерами между элементами.

Устройства большой сложности удается реализовать путем применения гибридных микросхем, в качестве компонентов которых используются полупроводниковые БИС.

При проектировании БГИС весьма актуальной является задача увеличения плотности компоновки навесных элементов. Одним из перспективных методов увеличения плотности монтажа является использование тонкой полиимидной пленки, на которую

с двух сторон наносятся коммутационные слои, соединенные между собой через металлизированные отверстия. Нанесение проводящего покрытия на полиимидную пленку производится методом вакуумного напыления и последующего гальванического наращивания. После проведения процессов фотолитографии производится склеивание полиимидных плат. Переход на гибкие пленочные коммутационные платы значительно уменьшает габаритные размеры и массы изготавливаемых изделий.

Необходимо отметить, что современный этап развития технологии изготовления ГИС характеризуется более низкой стоимостью подготовки производства по сравнению с полупроводниковыми ИС и большой мобильностью, т. е. возможностью использования для изготовления широкой номенклатуры изделий. Бесспорным преимуществом гибридных ИС по сравнению с полупроводниковыми является меньший разброс параметров пассивных элементов, лучшие возможности реализации требуемых электрических характеристик, а также возможности создания мощных схем.

Тонкопленочная технология заняла прочное место в высококачественной и нестандартной аппаратуре. Особенно рентабельны ИС при производстве малых серий. Производство гибридных схем может быть организовано на предприятиях общего радиотехнического профиля при условии поставки активных компонентов.

При изготовлении ГИС адгезия выступает как важнейший показатель надежности изделия. Следует отметить, что высокая надежность, присущая ИС, значительно теряется из-за необходимости создания большого числа междусхемных соединений. Это приводит к неисправностям вследствие возможных некачественных контактов и понижению надежности системы на ИС в целом. Практика показывает, что надежность ГИС определяется в первую очередь прочностью сварных контактов, которая сильно зависит от адгезии контактов к подложке. Особенно важно обеспечить хорошую адгезию металлизации плат на основе полиимидной пленки, так как в процессе дальнейшего изготовления они будут подвергаться изгибам, которые могут быть причиной отслаивания пленочной структуры.

Адгезия является очень сложным физико-химическим явлением, которое зависит от множества технологических параметров процесса производства тонкопленочных изделий, а также от индивидуальных свойств используемых материалов. В настоящее время отсутствует общая теория адгезии, что объясняется, во-первых, тем, что адгезия может быть обусловлена совершенно различными физическими явлениями, во-вторых, большим числом параметров, которые влияют на адгезию, причем некоторые из них трудно поддаются контролю (например, качество очистки подложки). Кроме того, проблема выбора оптимальных параметров производства осложняется отсутствием достаточно совершенной методики измерения адгезионной прочности.

Во многих случаях для проектирования технологических процессов более важным является физико-химический подход к проб-

леме адгезии, нежели статистический, так как при этом полнее вскрываются явления, сопровождающие процесс производства, и это позволяет повысить устойчивость технологии и уменьшить разброс характеристик изготавливаемых изделий. Кроме того, изделия для аппаратуры частного применения выпускаются в малых количествах и в этом случае нет широкой производственной базы, на основе которой можно накопить статистические данные.

Конкретный выбор технологических операций производства ГИС зависит от используемых материалов подложки и наносимой пленочной структуры. В качестве материалов для подложек могут применяться различные виды ситаллов, керамик, а также ферриты. Из керамик наибольшее распространение для СВЧ схем получила керамика «поликор». В качестве материала подложек для производства гибких плат наибольшее распространение получила полиимидная пленка. Перед процессом нанесения тонкопленочных структур подложки, как правило, проходят цикл очистки, который включает химическую отмывку, прогрев и очистку в плазме.

Для того чтобы покрытие удовлетворяло некоторому комплексу электромеханических требований, необходимо последовательно наносить пленки различных материалов, т. е. использовать многослойные тонкопленочные структуры. Обычно пленки наносятся в следующем порядке: адгезионный подслои — проводниковый слой — защитный слой. Если необходимо получить на плате резисторы, то формируют дополнительно резистивный слой в промежутке между подложкой и адгезионным подслоем. На гибкие подложки из полиимидной пленки резистивный слой, как правило, не наносится. В качестве материалов для адгезионного подслоя в технологической практике наиболее часто употребляются хром, ванадий, титан, тантал. Наибольшее распространение получил хром. Слой проводника, как правило, формируется из меди, золота или алюминия. В качестве защитного слоя для предотвращения окисления медной пленки может быть нанесен никель.

Многие свойства пленок, в том числе и адгезия, зависят от технологических параметров нанесения. В настоящее время разработано и с успехом применяется достаточно много методов нанесения (формирования) пленочных покрытий. Все методы нанесения пленочных структур можно разделить на две группы: конденсационные, при которых материал пленки наносится на подложку в вакууме и в специальных устройствах, и вневакуумные, в которых используются химические реакции или эффект гальванического осаждения. К первой группе методов относятся термовакuumное напыление, катодное распыление, ионно-плазменное и высокочастотное распыление и др.

Конденсационные методы различаются по типу применяемого напылительного оборудования и по тем физическим принципам, которые лежат в основе процесса нанесения.

Рассмотрим кратко характеристики методов нанесения пленок.

Метод термовакuumного напыления. Одним из самых широко распространенных методов создания пленочных структур, который

отличается исключительной универсальностью, является метод термовакuumного напыления. Данный метод заключается в предварительном расплавлении твердого испаряемого вещества, находящегося в испарителе, посредством подведения джоулева тепла. При этом образующиеся пары вещества переносятся к подложке и конденсируются на ее поверхность в виде пленки. Метод требует создания в зоне испарения и конденсации достаточно глубокого (около 10^{-4} Па) вакуума. Скорости осаждения, характерные для данного метода, относительно высоки и могут для некоторых материалов достигать 100 нм/с. В качестве материалов испарителя выбираются, как правило, тугоплавкие металлы или окислы. К достоинствам метода термовакuumного испарения относятся малый уровень загрязнений при проведении процесса, возможность варьирования режимов в широких пределах. Метод применим для разнообразных материалов.

Общепринято считать, что к основным технологическим параметрам метода термовакuumного напыления, определяющим различные свойства получаемых пленок, в том числе и адгезию, относятся:

вид материала подложки и состояние ее поверхности, определяемое характером микронеровностей, наличием различных загрязнений и адсорбированных веществ;

физико-химические свойства напыляемого материала;

толщина пленки и подложки;

скорость нанесения пленки;

давление, состав атмосферы остаточных газов в вакуумной камере в процессе нанесения;

температурный режим подложки.

Электронно-лучевое испарение. Разновидностью метода термовакuumного испарения является нанесение материалов с помощью нагрева электронной бомбардировкой (электронно-лучевое испарение). Для этого поток электронов в электрическом поле ускоряется до значений энергии, лежащих в интервале от 5 до 10 кэВ, и фокусируется на поверхности испаряемого материала. При столкновении кинетическая энергия электронов переходит в тепло. Отличительной особенностью данного метода нанесения пленок является возможность испарения тугоплавких металлов, таких как Та, Nb и др. Эта возможность обусловлена тем, что температура поверхности испаряемого материала превышает 3000°C. Так как энергия передается заряженными частицами, то она может быть сконцентрирована на поверхности испаряемого вещества, в то время как сам испаритель находится при более низкой температуре. Это приводит к значительно меньшему взаимодействию материала испарителя с испаряемым материалом, что, в свою очередь, обеспечивает получение пленок высокой частоты. В качестве источников электронов применяются электронные пушки.

При использовании нагрева электронным лучом структура получаемых пленок может дополнительно претерпевать изменения

вследствие бомбардировки поверхности подложки и растущей пленки заряженными частицами.

Другие методы, основанные на испарении. Испарение может производиться за счет индукционного нагрева. В этом случае испаряемый металл нагревается и плавится за счет вихревых токов. Метод применяется относительно редко. Физико-химические процессы, сопровождающие испарение во время индукционного нагрева, практически не отличаются от процессов, происходящих при испарении с помощью выделяющегося джоулева тепла.

В последнее время разработан метод испарения пленок с помощью лазера. Его преимуществом является возможность нанесения пленок высокой частоты, так как здесь осуществляется нагрев только поверхности испаряемого материала.

Методы распыления. Другая большая группа методов нанесения тонких пленок основана на явлении распыления материала. В отличие от метода вакуумного испарения при нанесении пленок распылением перенос материала мишени на подложку осуществляется за счет энергии ионов, бомбардирующих мишень из распыляемого материала. Преимущества метода распыления заключаются в возможности нанесения пленок тугоплавких материалов, осуществлении нанесения пленок сложных по составу сплавов и смесей без нарушения процентного соотношения между компонентами. Следует отметить, что при нанесении материала методом распыления можно получить высокую равномерность толщины пленки на подложке большой площади. При использовании метода ионного распыления имеются следующие ограничения, затрудняющие реализацию:

- 1) распыляемая мишень должна иметь форму плоской пластины;
- 2) скорость осаждения материала пленки, которая характерна для процесса распыления, как правило, не превышает 3 нм/с;
- 3) подложку необходимо охлаждать (если скорость нанесения не слишком низкая).

При использовании методов распыления на практике отмечено, что по сравнению с методами термического напыления имеется дополнительный технологический параметр, сильно влияющий на структуру осаждаемых пленок. Этим параметром является энергия осаждаемых атомов. Вопрос о влиянии энергии распыленных атомов на зародышеобразование, адгезию и структуру пленок окончательно не решен. Трудность экспериментальной оценки данного фактора заключается в необходимости исключения влияния на результаты исследования потока электронов, сопровождающего процесс распыления.

Следует отметить, что основное преимущество метода распыления по сравнению с методами термического испарения заключается в том, что при использовании метода распыления проще решается проблема обеспечения непрерывности процесса нанесения. Трудности решения именно этого вопроса не позволили до настоящего времени реализовать на практике надежно действующую

щую установку термовакuumного напыления непрерывного действия.

Чаще всего для проведения процесса распыления используется система двух плоских электродов (диодная система). Однако существует несколько разновидностей данного метода, предназначенных для проведения процесса распыления в более глубоком вакууме. В распылительных системах постоянного тока применяют два способа активизации процесса распыления: во-первых, накачивают катод, во-вторых, скрещивают электрическое поле и магнитное.

Распыление в тлеющем разряде с термоэмиссией. В последнее время для ионного распыления материалов начали применять интенсивные ионные пучки, а также устройства со вспомогательной камерой, в которой генерируется плазма высокой плотности и откуда она диффундирует в главную распылительную камеру. Получение плотных ионных пучков возможно при использовании термокатода. Для вывода плазмы из ионизационной камеры в виде относительно узкого пучка применяется наложение внешнего магнитного поля. На мишень подается напряжение, требуемое для передачи падающим ионам энергии, необходимой для распыления материала мишени.

Распылительные системы удобны для процессов непрерывного нанесения материала, например, на гибкую ленту. Возможно подавать подложки в распылительную камеру непосредственно из помещения с атмосферным давлением.

Распыление со смещением. Получать более чистые пленки можно путем подачи на них некоторого постоянного потенциала. В этом случае процесс называется распылением со смещением. Подложка подвергается дополнительной бомбардировке заряженными частицами, и эффект удаления примесей из растущей пленки зависит от соотношения прочностей связи металл — примесь и металл — металл. В зависимости от соотношения прочностей этих связей и выбираются оптимальные параметры распыления, в том числе напряжение смещения на мишени. Ионному распылению со смещением подобен метод ионного распыления на переменном токе асимметричной формы. В этом случае пленка во время ее нанесения также подвергается частичному распылению. Добиваются, чтобы больший ток протекал в тот полупериод, когда катод отрицателен.

ВЧ распыление. Для нанесения пленок диэлектриков может применяться высокочастотное распыление, в котором мишень подвергается попеременному действию ионов и электронов и поэтому на ней нет накопления заряда. Для увеличения количества электронов в плазме можно применить магнитное поле совместно с ВЧ разрядом.

В процессе реализации ВЧ распыления требуется выполнение условий: согласования полного сопротивления разрядной камеры с выходным сопротивлением источника ВЧ напряжения, надежного заземления (без специальной проверки заземление блока держа-

теля подложек нельзя считать надежным, так как цепь, являющаяся короткозамкнутой по постоянному току, может иметь большое значение полного сопротивления на высокой частоте). Кроме того, необходимо обеспечить эффективное охлаждение катодного узла.

Анализ влияния методов и режимов изготовления тонкопленочных покрытий на их адгезионные свойства показал, что несмотря на многообразие способов нанесения покрытий адгезия в основном определяется параметрами, общими для всех методов. Например, адгезия пленок к подложке определяется в первую очередь качеством предварительной обработки поверхности подложки, которая включает в себя различные формы очистки — химической или плазменной (распылением), модификацию поверхности подложки при облучении ее частицами высокой энергии и электромагнитным излучением, а также изменением микрорельефа поверхности. Непосредственно при проведении процесса нанесения пленки в вакууме сильно влияет температурный режим подложки, состав газовой атмосферы в вакуумной камере и др. Влияние параметров процесса производства, характеризующих конкретный метод нанесения (лазерной или электронно-лучевой и т. п.), обусловлено только типом физического процесса, лежащего в основе данного метода нанесения (распыление или испарение). Обычно считается, что в случае использования способов нанесения пленок, основанных на принципе распыления, адгезия несколько выше вследствие большей энергии атомов, падающих на подложку. Исследование параметров, определяющих адгезию и являющихся общими для всех методов нанесения пленок, является наиболее ценной информацией, необходимой для построения физико-химической модели адгезионного соединения и в конечном итоге физической модели надежности ИС.

После проведения процессов нанесения тонкопленочной структуры требуемая геометрия рисунка создается методами фотолитографии. Наиболее широко применяется селективная фотолитография, которая основана на специальном подборе селективных травителей, взаимодействующих только с одним материалом многослойной пленочной структуры. После проведения операций фотолитографии производится гальваническое наращивание слоя проводника до общей толщины 10—30 мкм. Иногда конечной операцией нанесения покрытий является наложение слоя олова для облегчения припайки навесных элементов. Процессы фотолитографии и гальванического и химического наращивания пленок могут влиять на адгезию, во-первых, из-за химического взаимодействия материала пленки с реагентами, во-вторых, в результате того, что процессы наращивания толщины пленок изменяют напряженное состояние в пленке, что, в свою очередь, может изменить адгезионную прочность.

Глава первая.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АДГЕЗИИ

1. Представления об адгезионной способности

Адгезия — это возникновение связи между поверхностными слоями разнородных (твердых или жидких) тел (фаз), приведенных в соприкосновение. Такое физическое явление есть результат межмолекулярного взаимодействия, наличия ионной, металлической и других связей. В частности, адгезией обусловлено сцепление пленки с подложкой либо нескольких пленок между собой.

Значение адгезионной прочности зависит не только от вида связи между телами, вступившими в контакт, но и от метода ее измерения, а также от способа отрыва. Например, произведя отрыв пленки от подложки с различной скоростью, можно получить разное значение адгезионной прочности. На результаты измерения адгезионной прочности может повлиять и напряженное состояние границы раздела между пленкой и подложкой вследствие термических или усадочных явлений в материалах. Адгезионная прочность определяется как

$$P = F - F' \pm \Delta F, \quad (1)$$

где P — измеряемое на практике значение адгезионной прочности H ; F — усилие сцепления на границе раздела, H ; F' — вклад механических напряжений, уменьшающих измеряемое значение адгезионной прочности, H ; ΔF — поправка, учитывающая искажение, вносимое методом измерения адгезионной прочности, H .

Заметная поправка ΔF появляется, если механические напряжения в области приложения внешней силы сильно отличаются от напряжений в области отрыва пленки от подложки. Например, при отслаивании пленочного покрытия в трещине расслоения возникают высокие механические напряжения, в результате чего отслаивание происходит даже при малой прикладываемой внешней силе.

Значение адгезионной прочности определяется, как правило, в процессе разрушения адгезионного контакта (хотя об адгезионной прочности можно судить по другим признакам, на этом основаны неразрушающие методы измерения адгезии¹). Наиболее часто разрушение производится путем приложения силы к одному из тел, вступивших в адгезионный контакт. Удельное значение силы,

¹ Правильнее сказать — методы измерения адгезионной прочности. Выражение из текста будет иногда встречаться в силу его широкого распространения на практике.

измеренной в процессе разрушения, и является мерой адгезионной прочности P :

$$P = P'/S, \quad (2)$$

где P' — сила, измеренная в процессе разрушения, Н; S — площадь разрушенного контакта, м².

Естественно, что разрушение можно произвести, прикладывая силу для отрыва по-разному. Например, можно произвести отрыв по нормали к поверхности, скручивание и т. д. Если метод разрушения не оговорен особо, будем иметь в виду, что сила отрыва прикладывается нормально к границе раздела.

О прочности соединения можно судить не только по силе отрыва, но и по работе, затрачиваемой на разрушение. На этом принципе основаны некоторые методы измерения адгезионной прочности, например метод отслаивания. Работа отрыва зависит от изменения силы с расстоянием, вследствие чего в некоторых случаях (например, при сцеплении, обусловленном электрическим притяжением разноименно заряженных поверхностей) большой работе разрушения соответствует малая сила отрыва. Кроме того, при измерении работы разрушения, как правило, значительная ее часть тратится на деформацию тел, а не на разрыв поверхностных связей.

2. Поверхность раздела между двумя телами

Имеет смысл говорить об адгезионной прочности в том случае, если разрушение происходит строго по границе раздела, двух тел. Это означает, что прочность поверхностного сцепления (адгезия) должна быть меньше прочности сцепления молекул каждого тела (когезии). Кроме того, для чисто адгезионного разрушения необходимо, чтобы поверхность раздела была дискретной, т. е. между контактирующими телами должна быть зона с резкими изменениями свойств. В некоторых случаях дискретная граница отсутствует, например при развитых процессах диффузии между контактирующими телами или значительной шероховатости границы. В этих случаях можно говорить только о приграничной области. Некоторые исследователи считают, что чисто адгезионный разрыв вообще невозможен, так как трещина, развивающаяся под нагрузкой, проходит попеременно по обоим телам. Это утверждение справедливо только для частных случаев сильно размытых межфазных границ, например, диффузионного типа. При измерении адгезионной прочности пленочных покрытий в большинстве случаев удается получить адгезионное разрушение и только при высоком значении адгезионной прочности возникает смешанный (адгезионно-когезионный) тип отрыва.

На практике часто приходится сталкиваться со сложными системами нескольких пленок, вступающих в адгезионный контакт. Это могут быть двух-, трехслойная пленочная разводка ГИС, тонкопленочные конденсаторы и т. д. Считается, что адгезионная прочность системы тел определяется слабой границей. Важно,

что слабейшими могут быть различные границы в зависимости от условий отрыва. В частности, авторами отмечено, что при измерении адгезионной прочности тонкопленочной структуры хром — медь, напыленной на ситалл, разрушение при большей скорости отрыва проходит по границе хром — медь, а при меньшей скорости по границе подложка — хром. Вследствие тесной зависимости адгезионной прочности от вида границы рассмотрим область поверхности раздела более подробно.

Общепринято называть поверхностью раздела между двумя телами, находящимися в адгезионном контакте, область значительного изменения химического состава, обеспечивающую связь, необходимую для передачи нагрузки. Введем классификацию возможных видов поверхности раздела, возникающих в адгезионных соединениях.

Монослойная граница — простейший вид поверхности раздела, который характеризуется полным отсутствием переходной зоны. В чистом виде монослойная граница возникает при эпитаксии. В этом случае различные кристаллические решетки состыкуются посредством дислокации несоответствия. Геометрическая форма монослойной границы предполагается достаточно гладкой, т. е. исключается шероховатость. Монослойная граница образуется при отсутствии эффектов взаимного растворения материалов контактирующих тел друг в друге, кроме того, в области контакта не должны возникать новые фазы из-за химических реакций. Вблизи монослойной границы при адгезионном контакте возможна высокая концентрация механических напряжений, которая может вызвать снижение адгезионной прочности.

2. Геометрически неплоская граница — вид поверхности раздела, близкий к монослойному. Граница характеризуется неправильной формой и предполагает наличие шероховатости. Данная модель межфазной области может подразумевать также присутствие зацеплений выступов контактирующих тел (рис. 1) [2]. При адгезионном отрыве двух тел, имеющих данный вид границы, разрушение может происходить не только на границе, но и частично в самих телах, т. е. наблюдается адгезионно-когезионный тип отрыва. Измеряемое значение адгезионной прочности при неплоской границе несколько выше, чем при монослойной, за счет увеличения эффективной площади контакта. Кроме того, адгезионная прочность может увеличиваться вследствие «зацеплений».

При данном виде границы наличие шероховатости в области контакта способствует процессам диффузии и образования новых фаз вследствие химических реакций. На практике такая граница иногда используется в технологии получения тонких пленок. Например, подложки из полиимидной пенки специально обрабаты-

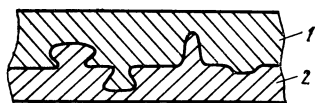


Рис. 1. Возможный вид зацеплений на границе раздела:

1 — пленка; 2 — подложка

вают в химических реактивах для получения развитой поверхности [3].

3. Диффузионная модель границы характеризуется постепенным изменением химического состава в области границы. Данный вид границы возникает при заметном проникании одного или обоих материалов контактирующих тел.

Зачастую толщина диффузионной зоны изменяется с течением времени, вследствие чего данный тип границы характеризуется эффектами «старения» (изменение свойств контактирующих материалов с течением времени). Диффузионная граница обладает повышенной адгезионной прочностью вследствие уменьшения концентрации механических напряжений, которые возникают из-за резкого скачка механических констант материалов. Напряжения как бы «размазываются» по всей толщине переходной зоны. При значительной толщине диффузионной зоны могут возникнуть трудности на некоторых стадиях тонкопленочного производства, например при фотолитографии. Кроме того, развитая диффузия может изменить электрические, магнитные, отражающие и другие свойства материалов пленок. Сильные диффузионные процессы, сопровождающие процесс напыления покрытия, авторы данной книги обнаружили на подложках из стекол и ситаллов.

4. В модели многофазной границы предполагается образование новых фаз в приграничной области за счет химических реакций. Критерием возможности протекания химической реакции является отрицательная величина изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG . Эффект образования новой фазы часто встречается в пленочном производстве и с успехом используется для получения прочной адгезии. Например, присутствие оксида металла на границе пленки и подложки является причиной повышения прочности сцепления. Иногда появление новой фазы ведет к противоположному эффекту: появление оксидов хрома на границе хром — медь ослабляет их сцепление друг с другом. В некоторых случаях взаимодействие контактирующих тел отличается большой сложностью. Так, выдержка пленочной структуры золота — алюминий в течение 2 ч при 450°C ведет к образованию на границе пяти новых фаз: AuAl_2 ; AuAl ; Au_2Al ; Au и Al ; Au_5Al_2 (?). Зарождение новых фаз может сопровождаться диффузионными процессами проникновения образованных фаз в одно или оба контактирующих тела. Часто образование новых веществ в приграничной области является причиной изменения адгезионной прочности с течением времени.

3. Вид связи на границе раздела

Сцепление пленок может быть обусловлено различными по своей природе силами. Рассмотрим конкретные виды связей, которые могут возникнуть в области границы.

1. Механическая связь. Чисто механическая связь предполагает возникновение на границе либо шероховатости, либо зацеплений

(см. рис. 1). При шероховатой границе имеется составляющая силы трения, направленная нормально к поверхности раздела. Зацепления увеличивают адгезионную прочность добавлением когезионной составляющей. При наличии развитой границы адгезионная прочность увеличивается также за счет возрастания эффективной площади контакта.

Для увеличения адгезионной прочности пленочных покрытий поверхность подложки может быть искусственно сделана шероховатой. Это достигается путем химического растравливания [3] или распыления ионами высокой энергии. Соединение механической связью применяется, как правило, для химически инертных материалов.

При сильном размытии границы раздела сила сцепления может оцениваться как промежуточная между значениями прочностей контактирующих материалов:

$$F = (F_1 F_2)^{1/2}, \quad (3)$$

где F — сила адгезии, Н; F_1, F_2 — когезионные прочности материалов контактирующих тел, Н.

В чистом виде механическая связь не возникает. Ей обычно сопутствует процесс физической адсорбции, который наблюдается при сближении контактирующих тел. Часто механическая связь сопровождается диффузией или химическими реакциями, так как наличие шероховатости активизирует прохождение этих процессов.

2. Связь, осуществляемая силами физической адсорбции (Ван-дер-Ваальса). При сближении поверхностей любых тел на достаточно близкие расстояния (порядка нескольких десятых нанометров) между ними возникают силы притяжения, электростатические по своему характеру. Электронные переходы при этом необязательны, для возникновения сил достаточно некоторых деформаций электронных оболочек. Данный вид взаимодействия, названный физической адсорбцией, или взаимодействием сил Ван-дер-Ваальса, характеризуется относительной слабостью (энергия связи не превышает нескольких долей электронвольта). Особенностью сил физической адсорбции является отсутствие у них активационного барьера (в отличие от химических сил). Силы Ван-дер-Ваальса присутствуют в любом случае при тесном контакте тел и сопровождают другие виды взаимодействия (химические, электростатические и др.). Этим видом взаимодействия, как правило, объясняется наличие органических загрязнений на подложках и на поверхности вакуумного технологического оборудования. Силы физической адсорбции разделяются на три типа по механизму образования: ориентационные, индукционные и дисперсионные. Рассмотрим их.

а. Ориентационные силы обусловлены постоянным дипольным моментом молекул. Между полярными молекулами возникает электростатическая связь, которая стремится расположить их в строгом порядке. Данная перестройка молекул сопровождается понижением энергии системы и появлением сил притяжения. Правильный порядок расположения молекул нарушается тепловым движением,

поэтому энергия ориентационного взаимодействия зависит от температуры. Энергия взаимодействия молекул с постоянными электрическими моментами μ_1 и μ_2 выражается так:

$$W_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3 kT}, \quad (4)$$

где $W_{\text{ор}}$ — энергия взаимодействия, Дж; r — расстояние между молекулами, м; T — температура, К; k — постоянная Больцмана, Дж/К; μ_1 , μ_2 — электрические моменты молекул, Кл·м.

б. Индукционные силы обусловлены тем, что у молекул, обладающих высокой поляризуемостью, может возникнуть наведенный электрический момент под действием электростатического поля диполей соседних молекул. Энергия взаимного притяжения, обусловленная данным эффектом, определяется соотношением

$$W_{\text{инд}} = \frac{\alpha \mu_1}{8\pi \epsilon_0^2 r^6}, \quad (5)$$

где μ_1 — постоянный электрический момент молекулы, Кл·м; α — поляризуемость, м³; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость, Ф/м.

в. Дисперсионные силы обусловлены корреляцией между флуктуациями дипольных моментов атомов. Мгновенный дипольный момент, возникающий из-за несовпадения центров отрицательного и положительного зарядов, может присутствовать даже в том случае, когда средний дипольный момент атома на определенном интервале времени равен нулю. Этот дипольный момент быстро меняет свое направление. При сближении атомов в движении их дипольных моментов наблюдается согласование, которое приводит к притяжению или отталкиванию в конкретные моменты времени. При возникновении электронной конфигурации, соответствующей притяжению, энергия системы понижается и эта конфигурация, являясь наиболее вероятной, появляется чаще. Этим и объясняется возникновение общей силы притяжения. Показано, что с некоторым приближением энергия связи, обусловленная дисперсионными силами, равна

$$W_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (6)$$

где ϵ_1 , ϵ_2 — поляризуемость атомов, м³; $I_1 I_2$ — их потенциалы ионизации, В; r — расстояние между атомами, м.

В случае взаимодействия неполярных молекул основными силами, обуславливающими притяжение, являются дисперсионные силы. Выражение для определения энергии дисперсионного взаимодействия с учетом не только флуктуационного эффекта диполь—диполь, но и вкладов диполь—квадруполь и квадруполь—квадруполь представлено в [4], где также предложена методика вычисления энергии адгезии, обусловленной дисперсионным взаимодействием пленок золота, серебра и меди с подложками из NaCl, слюды и стекла. Результаты расчетов показаны в табл. 1.

Основную ошибку в расчет ($\pm 20\%$) вносит недостаточная точность оценки значения поляризуемости. Общая погрешность определения энергии дисперсионного взаимодействия системы металл — диэлектрик составляет 30% .

Адгезия, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса, не обеспечивает прочного сцепления, и поэтому в технологической практике, как правило, применяются пленочные структуры, в которых адгезия возникает за счет химической или металлической связи.

3. Химическая связь. Данный вид взаимодействия предполагает наличие электронных переходов между атомами контактирующих тел. Возможность возникновения химического взаимодействия между материалами пленки и подложки может быть оценена по изменению изобарно-изотермического потенциала $\Delta\sigma$. Отрицательное значение $\Delta\sigma$ является необходимым, но не достаточным условием химического взаимодействия. Для прохождения химической реакции необходим подвод энергии активации в область границы. Энергия активации требуется в основном для разрыва замкнутых поверхностных связей. Она может сообщаться в виде тепла, различных видов облучения (ионного, электронного и других), избыточной концентрации дефектов (вакансий, дислокаций), механической энергии (наложение УЗ колебаний).

В исключительных случаях химическая связь образуется без подведения энергии активации. В [5] показано, что поверхность кремния, полученная раскалыванием в глубоком вакууме, образует безактивационную химическую связь с металлами. Этот эффект обусловлен тем, что свежерасколотый кремний обладает свободными поверхностными валентностями, которые не связаны адсорбированными молекулами. Там же отмечено, что прочность безактивационного соединения кремния с металлом превышает прочность каждого контактирующего материала. Это доказано исследованием области разрушения — на поверхности кремния всегда оставался слой металла.

Общая схема возникновения адгезионного соединения предусматривает существование двух стадий процесса соединения [6]. Во время первой стадии осуществляется сближение соединяемых материалов на расстояние порядка нескольких десятых нанометра. При этом между атомами возникают силы притяжения Ван-дер-Ваальса. В частном случае соединения металла с керамикой или со стеклом притяжение обеспечивается дисперсионными силами Ван-дер-Ваальса. В течение второй стадии происходят процессы, связанные с электронными переходами (возникновение химической связи), либо процессы обобществления свободных электронов (металлическая связь).

Образование химической связи может произойти двумя путя-

Таблица 1. Работа адгезии, эрг/см², для некоторых систем металл—диэлектрик

Материал подложки	Au	Ag	Cu
Стекло	854	680	373
Слюда (001)	939	669	376
NaCl (100)	665	488	262

ми: во-первых, с помощью прямого переключения (трансляции) валентных связей, во-вторых, с помощью образования в граничной области некоторого промежуточного соединения, которое обеспечивает адгезию. Данные механизмы образования адгезионной связи могут сопутствовать друг другу.

В чистом виде адгезионное соединение, обусловленное трансляцией валентных связей, присутствует в процессах эпитаксии, т. е. постепенной перестройки кристаллических решеток контактирующих тел с помощью дислокаций несоответствия. Ввиду того, что данный вид соединения — активационный, возникает вопрос о времени, необходимом для возникновения определенного числа новых связей. Исследования показали, что для развития процесса трансляции валентных связей не требуется большого числа полных их обрывов [6]. Необходимо только, чтобы в течение некоторого отрезка времени подавляющая часть связей со стороны обоих контактирующих тел претерпевала обрывы и новое восстановление. При этом вероятность захвата «чужих» связей окажется высокой и соединение возникает за счет промежуточных атомов, валентные связи которых соединяют материалы пленки и подложки. При соединении металлов с окисной подложкой в качестве промежуточных атомов выступают атомы кислорода, содержащиеся в материале подложки. Кинетика образования связей за счет электронных пар посредством их трансляции может быть описана уравнением

$$N = N_0 \{1 - \exp[-\nu t \exp(-\varepsilon_a/kT)]\}, \quad (7)$$

где N — число обрывов старых связей за время t ; N_0 — число всех поверхностных связей; ε_a — энергия единичной связи, Дж; ν — частота собственных валентных колебаний, с^{-1} ; T — температура контакта, К; k — постоянная Больцмана.

Пользуясь данным уравнением, можно оценить время процесса трансляции связей в зависимости от температуры T .

На процесс соединения посредством трансляции валентных связей сильно влияют особенности структуры поверхности подложки. Например, при соединении алюминия с монокристаллическим кремнием заметную роль играет общая степень окисления поверхности кремния, так как адгезионная связь обуславливается замещением алюминия в кремнекислородной структуре поверхности кремния. В этом случае происходит образование соединения Al—O—Si , т. е. реализуется трансляция валентной связи Si—O с поверхности кремния. При этом часть атомов кислорода одной своей валентной связью соединяется с кремнием, а другой — с алюминием: Термическая активация процесса проявляется в необходимости нагрева структуры Al—Si до 720 К и выдержки при этой температуре в течение 6 с для образования 70% связей Si—O ($E_a = 2$ эВ). При повышении температуры время образования прочного соединения кремния с алюминием падает. Так, при нагреве до 800 К соединение происходит за 0,5 с. Отметим, что значительное повышение температуры контакта для активирования

процесса соединения кремния с алюминием нежелательно вследствие заметного дислоцирования структуры кремния. (Предельная температура нагрева не должна превышать 720 К.) По этой причине для ускорения процесса соединения алюминия с кремнием можно применить дополнительную активацию при помощи наложения ультразвуковых колебаний [6]. Это позволяет получить прочное соединение алюминия с кремнием за 0,5 с при нагреве до 670 К без заметного изменения структурных свойств.

Практически важным является вопрос о прочности адгезионной связи. Общепринято считать, что мерой работы адгезии является уменьшение поверхностной свободной энергии системы пленка—подложка. Если предположить, что все атомы на границе раздела образовали химические связи, то можно определить работу адгезии W :

$$W = -n'\Delta F', \quad (8)$$

где n' — поверхностная плотность химических связей на границе; $\Delta F'$ — изменение свободной энергии химической связи в пересчете на один атом, Дж.

В случае, если не все атомы образовали химическую связь на границе раздела и имеется некоторая часть атомных пар, связанных силами Ван-дер-Ваальса, работа адгезии

$$W = -n'\Delta F' - n''\Delta F'', \quad (9)$$

где n'' — поверхностная плотность атомных пар, связанных силами Ван-дер-Ваальса; $\Delta F''$ — изменение свободной энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса в пересчете на один атом, Дж.

При анализе адгезионной прочности связи металлической пленки с окисной подложкой с достаточной степенью приближения можно считать величину $\Delta F'$ равной половине энергии атомизации окисла, а величину $\Delta F''$ — равной энергии взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса в пренебрежении энтропийным членом. Это справедливо при относительно низких температурах.

Сравнение экспериментальных значений адгезионной прочности с вычисленными по формулам (8), (9) проведено в [7]. Исследовалась прочность связи пленок различных металлов с подложками из сапфира. Предложенная модель соединения для данных материалов предполагала образование химической связи металла с кислородом, входящим в состав сапфира. Связь между атомами алюминия поверхности сапфира и атомами металла пленки обусловлена силами Ван-дер-Ваальса. При вычислении результирующего значения адгезии учитывался вклад каждого вида связи. Результаты вычислений представлены в табл. 2.

Результаты показывают, что существует корреляция между теоретическими и экспериментальными данными. Различие обусловлено механическими напряжениями в пленках, изменяющими адгезионную прочность.

На процесс образования адгезионного соединения посредством трансляции валентных связей сильное влияние оказывают несоответствия в параметрах кристаллических решеток контактирующих

материалов. В связи с этим материалы с ковалентной связью, которая отличается сильно выраженной направленностью своего действия, как правило, не образуют сцепления, так как в этом случае затруднен переход одной решетки в другую. Менее критична к требованию соответствия кристаллических решеток ионная¹ и особенно металлическая связь. В ряде случаев адгезия может обуславливаться координационно-ковалентной связью. Этот вид связи легко возникает между основными окислами (донорами) и кислыми окислами (акцепторами) [6]. При непосредственном соединении металлов с керамикой, в состав которой входят кислые окислы (например, SiO_2), быстрое образование координационно-ковалентной связи объясняется наличием на поверхности металла тонкого слоя низших основных окислов, обладающих сильно выраженными донорными свойствами. Известно, что кислые стекла прочнее связываются с молибденом, если на его поверхности находится слой MoO_2 , а не MoO_3 . Тот же эффект наблюдается при взаимодействии кислых стекол с марганцем, если его поверхность окислена до MnO , а не MnO_2 или Mn_2O_3 . Образование координационно-ковалентной связи возможно также между окислами и нитридами или карбидами металлов.

Таблица 2. Сравнение теоретических и экспериментальных значений энергий адгезии некоторых металлов на сапфире

Металл	$-n_a \Delta F_a$ $\times 10^{-3}$, Дж·м ⁻²	$n_b \Delta E_b$ $\times 10^{-3}$, Дж·м ⁻²	$W_{\text{адг}}$ $\times 10^{-3}$, Дж·м ⁻²	Сила сцепления $\times 10^7 \text{ Н/м}^2$	
				Теория	Эксперимент
Au	—	480	480	23	9
Ag	—	990	590	28	9
Cu	660	510	1170	66	20
Cd	1160	280	1440	62	27
Ni	1120	630	1750	121	—
Cr	1800	710	2510	179	50
Ti	2200	440	2640	126	40

Прямое переключение валентных связей поверхностей контактирующих тел не является единственным процессом, обеспечивающим образование адгезионного соединения. Часто прочность сцепления определяется возникновением прослойки новой фазы в области контакта. Эта фаза образует связь с обоими телами, вступившими в адгезионный контакт. Прослойка новой фазы может образоваться в результате химической реакции между материалами контактирующих тел. При производстве пленочных изделий возникновение прослойки часто связано с технологией нанесения пленок (в процессах вакуумного напыления первые осаждаемые пленочные слои представляют собой продукты реакции материала пленки с остаточными газами вакуумной камеры). Эта прослойка продуктов реакции во многих случаях обеспечивает высокое зна-

¹ Правильнее говорить о связи с большей степенью ионности, так как проявление ионности связи заключается в смещении центра распределения электронной плотности.

чение прочности соединения пленки с подложкой. Возникновение прослойки новой фазы может изменить электропроводность покрытий, их магнитные свойства и др.

Учитывая значительное влияние образующихся новых фаз в контактной области на адгезию и другие свойства получаемых пленок, оценим возможность прохождения химических реакций для материалов, наиболее часто употребляемых в электронной технике.

Многие виды керамик, ситаллов, стекол, используемые как материалы для диэлектрических подложек, имеют сложную структуру. Общим для их состава является наличие окислов. Вследствие прохождения химической реакции между материалами пленки и подложки часто образуется прослойка новой фазы. Отметим, что химические реакции могут сопровождаться диффузией фаз в объеме пленки и подложки.

Чаще всего при реакции металла пленки с материалом окисной подложки реализуются следующие схемы взаимодействия [8].

1. Обменное взаимодействие. Общая формула в этом случае имеет вид



где Me' — металл пленки; Me'' — металл, входящий в состав подложки.

Возможность прямого взаимодействия между металлом пленки и материалом окисной подложки может быть оценена по знаку термодинамического потенциала ΔZ для данной реакции (реакция происходит при $\Delta Z < 0$):

$$\Delta Z = \Delta Z(\text{Me}'\text{O}) - \Delta Z(\text{Me}''\text{O}) + \Delta Z(\text{Me}'') - \Delta Z(\text{Me}'), \quad (11)$$

где $\Delta Z(\text{MeO})$, $\Delta Z(\text{Me})$ — изменения термодинамического потенциала при образовании реагентов.

Обменная реакция типа (10) возможна лишь в случае, если металл Me'' химически более активен, чем Me' , либо когда реакция сопровождается побочными явлениями, например диффузией. При реакции типа (10) кислород переходит в металл, реагирующий с окислом, образуя слой промежуточного окисла или растворяясь в металле. В случае растворения кислорода в металле, что сопровождается образованием ионов $\text{Me}^{'+}$, связь окисла с металлом происходит легко. В случае чистого металла и окисла требуется энергия на диссоциацию окисла.

Термодинамический анализ [8] показал, что непосредственное взаимодействие металлов с окислами подложки по реакции (10) возможно для Al_2O_3 с Zr; для SiO_2 с Zr, Al, Ti; для MnO с Zr, Al, Ti, Ta, Nb; для Cr_2O_3 с Zr, Al, Ti, Ta, Nb, Mn; для MgO с Zr, Al, Ti; для Fe_2O_3 с Zr, Al, Ti, Ta, Nb, Mn, Cr, Mo. Вследствие повышенной реакционной способности окислов керамики MnO , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 их присутствие в составе материала подложки является целесообразным.

При анализе взаимодействия материала подложки с цирконием последний даже в вакууме ($1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) интенсивно окисляется

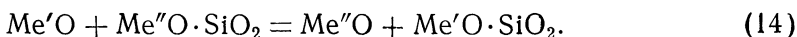
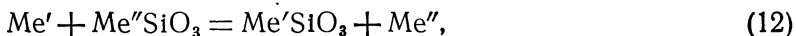
и охрупчивается, в результате чего не обеспечивается надежность сцепления.

При напылении алюминия на подложку согласно расчетам должна наблюдаться высокая адгезия вследствие высокой химической активности алюминия. На практике этого не происходит из-за возникновения на границе металла и подложки барьерного слоя очень прочной окиси алюминия, который ослабляет реакцию металла с материалом подложки.

В ряде случаев прямое взаимодействие металла пленки с окислом подложки приводит к образованию твердых растворов на границе раздела. Так, при взаимодействии титана с керамикой Al_2O_3 происходят разрушение решетки Al_2O_3 и последующая диффузия кислорода и алюминия в титан. При этом на границе образуются два твердых раствора $TiAl[O]$ и $Ti[AlO]$. Аналогично при взаимодействии керамики Al_2O_3 с хромом возможно появление на границе раздела соединения Cr_2O_3 , которое образует с Al_2O_3 твердый раствор.

Иногда энергетически более выгодно прохождение реакции с частичным восстановлением $Me''O_n$ до низшего окисла $Me''O_{n-k}$ или с образованием низших окислов металла Me' . Между образовавшимся окислом металла Me' и окислом металла Me'' может происходить взаимодействие с возникновением силикатов, шпинелей и т. д. Это дает дополнительный вклад в энергию связи. Металл Me'' , образуя слой окисла, достраивает решетку окисла металла Me' .

2. Взаимодействие окислов и других окисных соединений (силикатов, шпинелей) керамики подложки с металлами пленки или их окислами. Эти реакции имеют вид



Теоретическая возможность взаимодействия напыляемого материала с силикатами подложки оценивается исходя из знака термодинамического потенциала ΔZ :

$$\Delta Z = \Delta Z(MeSiO_3) - \Delta Z(Me''SiO_3) + \Delta Z(Me'') - \Delta Z(Me'). \quad (15)$$

Термодинамическая оценка возможности прямого химического взаимодействия по формуле (15) металлов Al, Ni, Co, Fe, Nb с силикатами различного состава, входящими в состав стекол и ситаллов, показала, что алюминий реагирует с силикатами на основе Ni, Co, Fe, Mn, Pb, Li, Na, никель — с силикатами Pb, кобальт — с Ni и Pb, железо — с Ni, Co, Pb, ниобий — с Ni, Co, Fe, Mn, Pb.

Известно, что разница термодинамических потенциалов ΔZ , определяемая выражением (15), зависит от температуры, при которой происходит химическая реакция. Поэтому анализ возмож-

ности химического взаимодействия пленок хрома, никеля и алюминия при температурах подложки 25 ... 250°C показал, что химическая реакция возможна при наличии в составе подложки избыточных, не связанных в силикаты окислов либо силикатов калия, свинца и цинка.

Химическое взаимодействие меди с рассмотренными силикатными материалами невозможно.

Практика показывает, что в реальных условиях испарения и конденсации металлов на подложку в вакууме происходит частичное окисление металлов. Поэтому при нанесении пленок металлов, активных к кислороду, во многих случаях адгезионная связь обеспечивается не прямым взаимодействием металла с материалом подложки, описываемым соотношениями (10) и (12), а реакциями с участием окисла металла пленки согласно (13) и (14). Это подтверждается исследованиями сцепления металлов хрома, никеля, алюминия и меди с подложками из ситаллов и стекол [9]. В частности, показано, что экспериментальные результаты измерения адгезионной прочности хрома и никеля можно объяснить, если предположить образование химических соединений типа NiAl_2O_4 , NiSiO_4 и других в результате реакций между материалом подложки и окислами напыляемого металла.

Взаимодействие окислов металла с окислами керамики с образованием соединений вида $\text{Me}'\text{Me}''\text{O}_n$ по уравнению (13)¹ возможно для Al_2O_3 с NiO , CoO , FeO , Cr_2O_3 ; SiO_2 с NiO , CoO , FeO , Al_2O_3 , MnO , ZrO_2 ; MnO с CuO , NiO , CoO , Fe_2O_3 , MoO_2 , Cr_2O_3 ; Cr_2O_3 с CuO , NiO , CoO , FeO , MnO , TiO_2 ; Fe_2O_3 с CuO , NiO , CoO , MoO_2 , MnO , Cr_2O_3 , TiO_2 ; MgO с FeO , MoO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 и ZrO . При реакции MnO с Al_2O_3 образуется MnAl_2O_4 .

Возможны соединения бинарных окислов подложки для $\text{MnO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ с Zr ; $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ с Zr , Al , Ti , Ta , Nb ; $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ с Zr , Al , Ti , Ta , Nb , Cr ; $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с Zr , Al , Ti , Ta , Nb .

Шпинели и силикаты в керамике могут реагировать с металлами по уравнению (14): $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с ZrO_2 ; $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ с ZrO_2 , Ta_2O_5 , NbO ; $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ с ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , NbO , MoO_2 , Cr_2O_3 ; $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , NbO , MoO_2 , Cr_2O_3 ; $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с FeO , MoO . Соединение $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ с окислами не реагирует, а $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ взаимодействует только с MnO .

3. Взаимодействие за счет образования твердых растворов компонентов керамики подложки и металла пленки [8].

Если образование устойчивого соединения термодинамически невозможно, то взаимодействие может идти путем образования твердого раствора по уравнению



т. е. путем растворения окисла в металле с образованием на его основе твердых растворов кислорода в Me' и Me'' в Me' . Основная причина данного взаимодействия — изменение парциального значения энтропии при реакции. Расчеты [8] показывают, что этот механизм вероятен для взаимодействия керамик с такими малоактивными металлами, как Cu , Ni и др. Добавка в керамику окислов с большим, чем у Al_2O_3 , изобарным потенциалом образования

увеличивает возможность данного взаимодействия, так как эти окислы легко растворяются в металле с образованием твердых растворов.

Рассмотренные виды поверхностных взаимодействий — лишь начало соединения. В большинстве случаев происходит последующее изменение состава всей приграничной зоны из-за диффузии образовавшихся новых фаз.

4. Электростатическая компонента силы сцепления. Анализ силы электростатического притяжения, образующегося между металлической пленкой и диэлектрической подложкой, представлен в [10]. Вклад электростатической составляющей в общую величину адгезионной прочности определяется выражением

$$P = \sigma^2 / 2\epsilon_0,$$

где P — электростатическая составляющая силы сцепления, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$; σ — плотность заряда на поверхности пленки или подложки, $\text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}$; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость граничной области, Ф/м .

По величине экспериментально измеренной поверхностной плотности зарядов можно определить электростатическую составляющую адгезионной прочности. В [10] были вычислены электростатическая составляющая адгезионной прочности, а также вклад притяжения Ван-дер-Ваальса для тех же образцов. Сумма этих вкладов сравнивалась с экспериментально измеряемой работой адгезии. В качестве образцов были выбраны подложки из боросиликатного стекла, на которые напылялись золото, серебро и медь. Результаты измерения представлены в табл. 3.

Таблица 3. Сравнение электростатической составляющей адгезии и притяжения Ван-дер-Ваальса с измеряемой адгезионной прочностью

Металл	Плотность заряда $\times 10^{-5}$, $\text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}$	Электростатическая составляющая энергии адгезии $\times 10^{-3}$, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	Энергия адгезии (притяжение Ван-дер-Ваальса) $\times 10^{-3}$, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	Работа, затрачиваемая на удаление пленки (эксперимент) $\times 10^{-3}$, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$
Au	+26	5	950	1400 ± 300
Cu	—10	80	400	800 ± 200
Ag	—13	115	800	1000 ± 200

Из табл. 3 следует, что электростатическая составляющая достигает лишь 20% величины энергии адгезии относительно слабых сил Ван-дер-Ваальса и не имеет практического значения для сцепления тонких пленок.

5. Металлическая связь. Взаимодействие двух различных металлов объясняется специфической металлической связью, возникающей вследствие «стягивания» ионного остова металлов свободными электронами. Отличительной особенностью данного вида связи является практически полное отсутствие направленности на атомарном уровне. Энергия металлической связи в основном зависит от числа соседей окружающих отдельный атом металла.

Обобществление валентных электронов через границу раздела

двух металлов возможно тогда, когда атомы сближены на расстоянии порядка нескольких десятых нанометра. Иными словами, на металлическую связь разрушающее действие оказывают не только какие-либо виды загрязнений на поверхности металлов, но и тонкий слой окисла, который почти всегда присутствует на металлических пленках.

Модель возникновения металлической связи между двумя пленками металла представлена в [11]. Считается, что на поверхности пленок присутствует слой окисла толщиной 2...3 нм. Непосредственно после напыления притяжения металлических пленок обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. С течением времени происходит встречная диффузия металлических атомов через пленку окисла. Процесс диффузии происходит в основном по поверхности микропор и по межзеренным границам, так как энергия активации диффузии в этих местах ниже. Таким образом образуются цепочки атомов металла из одной пленки в другую. Валентные электроны обобществляются, и возникает металлическая связь. Из модели следует, что в производственных процессах напыления металлов не следует допускать образование слоя окисла значительной толщины. Соотношение, связывающее время установления металлической связи, температуру граничной области и суммарную толщину пленки окислов, можно вывести исходя из диффузионной модели сцепления металлов:

$$2\sqrt{t}[V\overline{D_{01}}\exp(-Q_1/2RT_0)+V\overline{D_{02}}\exp(-Q_2/2RT_0)]=L. \quad (17)$$

Здесь $D=D_0\exp(-Q/RT)$; L — толщина окисной пленки, м; t — время, прошедшее с начала конденсации, с; Q — энергия активации, Дж; D_0 — не зависящий от температуры множитель.

Формула (17) позволяет по известным D и L определять температуру резкого увеличения прочности сцепления, обусловленной металлической связью. Величину t можно выбрать равной времени напыления.

При напылении металлических пленок следует учитывать возможность появления на границе интерметаллических соединений, которые могут значительно изменить адгезионную прочность. В [12] исследовалась зависимость прочности сцепления системы стекло — золото — алюминий от времени отжига.

Эксперименты показали, что монометаллическая золотая пленка на стекле имеет относительно слабую адгезионную прочность, которая не изменяется со временем. Алюминиевые пленки на стекле обычно обладают большей адгезионной

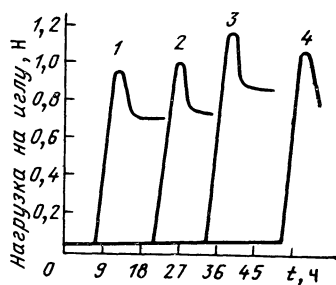


Рис. 2. Изменение адгезионной прочности тонкопленочной структуры золото—алюминий при различном времени отжига t и толщине золотой пленки, нм, [12]:

1 — 58; 2 — 105; 3 — 125; 4 — 135

прочностью, и наблюдаемое ее изменение в биметаллической системе Al—Au обусловлено появлением алюминия (в виде интерметаллического соединения) у поверхности раздела золото — стекло вследствие диффузии (рис. 2).

Сцепление тонкопленочной системы хром — алюминий с подложкой, измеренное методом скрайбирования¹, оказалось выше сцепления хрома и алюминия в отдельности [12]. Это связано с тем, что в результате диффузии металлов образуется твердый труднодеформируемый промежуточный слой интерметаллического соединения. Образование этого слоя завышает измеряемые значения адгезионной прочности вследствие увеличения нагрузки на иглу при скрайбировании.

4. Напряженное состояние граничной области между пленкой и подложкой

Кроме физико-химического типа связи на границе раздела, измеряемое значение адгезионной прочности зависит также от механических напряжений в пленке и подложке. В напряженном состоянии находятся практически все виды пленок независимо от способа их формирования. Напряжения могут быть сжимающими (пленка стремится расшириться параллельно поверхности подложки) и растягивающими (пленка стремится сжаться). В случае применения тонких и гибких подложек напряжения могут вызвать заметный их изгиб. Прочно сцепленные с подложкой пленки растрескиваются или разрушают подложку, если значение механических напряжений превысит пределы прочности материалов. При недостаточной адгезионной прочности напряжения вызывают самоотслаивание пленок.

Механические напряжения часто приводят к изменению физических свойств покрытия. Так, в производстве пленочных запоминающих устройств ЭВМ напряжения могут привести к появлению одноосной анизотропии, параллельной плоскости подложки. В монокристаллических пленках анизотропное напряжение в сочетании с анизотропной магнитострикцией может также обусловить анизотропию магнитных свойств. Известно, что механические напряжения в криогенных пленках воздействуют на критическую температуру сверхпроводимости в случае свинца, алюминия, олова и др. Охлаждение криогенной пленки до очень низких температур, необходимых для возникновения сверхпроводимости, приводит к большим термическим напряжениям, превышающим предел упругости пленки [20].

Для обычных температур нанесения пленок от 20°C до нескольких сотен градусов напряжения могут быть как сжимающими, так и растягивающими и составляют 10^7 — 10^0 Н·м⁻², причем для тугоплавких металлов значения напряжения ближе к верхнему пределу, а для мягких (Ag, Au, Cu, Al и т. д.) — к нижнему. У диэлектрических пленок напряжения часто оказываются сжимающими и имеют, как правило, меньшее значение.

Полное напряжение в пленке (или в подложке)¹ σ определяется суммой трех составляющих, которые представляют собой вклад

¹ Подробно метод скрайбирования рассмотрен в гл. 2.

внешних приложенных напряжений, а также термическую и структурную компоненты:

$$\sigma = \sigma_{\text{в}} + \sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{с}}, \quad (18)$$

где $\sigma_{\text{в}}$ — составляющая, учитывающая вклад внешних напряжений; $\sigma_{\text{т}}$ — термическая составляющая; $\sigma_{\text{с}}$ — структурная составляющая.

Вклад, обусловленный внешними напряжениями, зависит от величины и места приложения внешних сил, геометрии системы пленка — подложка и механических констант контактирующих материалов. Принципиально задача нахождения поля механических напряжений, обусловленных приложением внешних сил к системе пленка — подложка при известных геометрических параметрах и механических константах, хотя и очень сложна, но разрешима с помощью методов механики. Подробно это будет изложено в следующем параграфе. Для решения данной задачи необходимо экспериментально определить механические параметры пленки: модуль Юнга, коэффициент Пуассона, предел текучести и другие константы, которые для пленочных и объемных образцов значительно различаются. Часто можно считать поле напряжений, возникающих в результате приложения внешних сил, постоянным. Это справедливо, например, при равномерном приложении нормальной внешней силы к поверхности пленки малой толщины.

Значительные термические напряжения возникают в двух случаях: при большой разнице значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) материалов пленки и подложки и при большой разнице в температурах формирования покрытия и его эксплуатации. Кроме того, термические напряжения могут быть обусловлены большим перепадом температуры по образцу, возникающим во время нанесения пленки. Например, растущая пленка, обращенная к испарителю, под воздействием его излучения и теплоты конденсации имеет собственную температуру, отличающуюся от температуры подложки. Следует отметить, что температурные напряжения достаточно хорошо определяются аналитическими методами. Необходимо знать лишь температурное поле системы пленка — подложка на стадиях нанесения пленки и эксплуатации изделия, а также значение ТКЛР. Это дает возможность находить поле напряжений методами механики.

Практически важным является определение плоского напряженного состояния при условии, что подложка значительно толще пленки, и в предположении, что возникающие деформации не превышают предел упругости. Знак и величина термических напряжений для этого случая могут быть оценены по соотношению

$$\sigma_{\text{т}} = \frac{E}{1 - \mu} \Delta\alpha \Delta T, \quad (19)$$

где E и μ — модуль Юнга и коэффициент Пуассона для пленки; $\Delta\alpha$ — разность значений ТКЛР пленки и подложки, K^{-1} ; ΔT — разность температур во время конденсации и измерения, K .

Термические напряжения являются доминирующими в тонких пленках некоторых металлов с низкой точкой плавления (In, Sn,

РЬ и др.), а также в пленках с высокой степенью кристаллического упорядочения.

Наиболее трудно вычисляемой является структурная составляющая механических напряжений σ_s . Структурные напряжения в тонких пленках определяются структурными деформациями, которые, в свою очередь, зависят от условий изготовления пленочных образцов.

На структурные деформации влияют: фазовые и полиморфные превращения, изменение концентрации структурных несовершенств, изменение плотности атомной упаковки, гигроскопичность пленки либо подложки и др. Структурная деформация весьма сильно и сложным образом зависит от условий напыления: температуры подложки, скорости напыления, достижения вакуума при напылении и др. Например, напряжения у пленок монооксида кремния, полученных испарением в вакууме, очень сильно зависят от давления остаточных газов в камере и скорости напыления. В случае напыления пленок алюминия и меди при низком вакууме возникают сжимающие напряжения [20].

Структурные напряжения в напыленных пленках сильно зависят от механизма их конденсации. При переходе от механизма конденсации пар — кристалл к механизму пар — жидкость — кристалл напряжения претерпевают скачок. Это подтверждается экспериментами с серебряными пленками, напыленными на стекло [21]. Изменение значений напряжений происходит и в случае перехода от островковой пленки к сплошной. Структурной составляющей механических напряжений свойственна анизотропия, которая может возникнуть в пленке при наклонном падении пучка атомов на подложку при напылении.

Важность нахождения структурных напряжений связана с тем, что в большинстве пленочных систем они являются доминирующими. Для нахождения структурных напряжений необходимо экспериментально определить структурную деформацию в образце ϵ_s . Затем с использованием методов механики твердого тела находят механические напряжения по известным значениям ϵ_s .

Практически важной является задача уменьшения механических напряжений в пленках. Так как термические и структурные напряжения зависят от режимов нанесения, то путем правильного выбора режимов можно сильно уменьшить напряжения в пленках. Хорошо контролируемые напряжения получаются в электролитических пленках железо — никель и при напылении монооксида кремния. Один из способов получения в пленках напряжений, близких к нулю, заключается в попеременном нанесении слоев с напряжениями сжатия и растяжения.

5. Расчет напряжений в системе пленка — подложка

Практически весь объем пленки под действием нормальных напряжений находится в растянутом (или сжатом) состоянии. Сдвиговые напряжения сосредоточены в узкой зоне по периметру

пленки. Размер этой зоны приблизительно равен толщине пленки. Сдвиговые напряжения, достигающие на границе между пленкой и подложкой больших значений, могут вызывать самоотслаивание пленки. Вследствие этого важной является задача нахождения распределения напряжений в системе пленка — подложка, возникающих под действием известных термических и структурных деформаций. Значения деформаций могут быть определены экспериментально для конкретных технологических параметров нанесения пленок.

Расчет поля механических напряжений в системе пленка — подложка является достаточно трудным, и он возможен только при значительной степени упрощения. Приближенные решения все же позволяют качественно определить распределение напряжений, и такая оценка применяется при проектировании изделий на тонких пленках; особую актуальность приобрела задача нахождения напряжений в связи с использованием на практике многослойных пленочных систем¹.

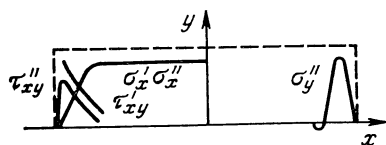


Рис. 3. Зависимость между напряжениями σ_x , σ_y , τ_{xy} и расстоянием до края пленки (обозначения со штрихом соответствуют результатам, полученным методом запаздывания сдвига, с двумя штрихами — результатам, полученным с помощью рядов Фурье, штриховой линией обозначен контур пленки)

Традиционным методом нахождения напряжений в системе пленка — подложка является метод запаздывания сдвига. При этом предполагается, что нормальные напряжения σ_x уравниваются только за счет сдвиговых напряжений, возникающих на границе между пленкой и подложкой. Расчет напряжений по методу запаздывания сдвига не учитывает сложного напряженного состояния, в частности возникновения у края пленки нормальных напряжений σ_y (рис. 3).

С помощью метода запаздывания сдвига были получены значения напряжений σ_x и τ_{xy} для упругих материалов. Толщины пленки и подложки, значения деформаций, модули Юнга и коэффициенты Пуассона предполагаются известными. Соотношения, определяющие распределения напряжений, имеют вид² [22]

$$\sigma_x = \sigma_{\max} \left[1 - \frac{\operatorname{ch} \beta (l/2 - x)}{\operatorname{ch} (\beta l/2)} \right], \quad (20)$$

$$\tau_{xy} = h_1 \sigma_{\max} \frac{d}{dx} \left[- \frac{\operatorname{ch} \beta (l_{\text{кр}}/2 - x)}{\operatorname{ch} (\beta l_{\text{кр}}/2)} \right], \quad (21)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{\sigma_0}{E_1} \frac{h_0}{h_0 + h_1}}, \quad (22)$$

¹ Концентрация напряжений на границе между пленкой и подложкой особенно высока при резком изменении механических констант материалов и в случае узкой переходной зоны на границе между пленкой и подложкой.

² Ось x направлена вдоль поверхности подложки, ось y перпендикулярна поверхности подложки.

где σ_x — нормальное напряжение, растягивающее либо сжимающее пленку, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$; τ_{xy} — напряжение сдвига на границе между пленкой и подложкой, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$; σ_0 — модуль сдвига материала подложки, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$; x — расстояние от края пленки до рассматриваемой точки, м; l — ширина пленки, м; h_0 — толщина подложки, м; h_1 — толщина пленки, м.

Нормальное напряжение в точке, достаточно удаленной от края пленки,

$$\sigma_{\text{макс}} = \frac{[(\alpha_1 - \alpha_0) \Delta T + \Delta \epsilon] E_1}{(h_1/h_0) (E_1/E_0) (1 - \mu_0) + (1 - \mu_1)}, \quad (23)$$

где E_1 и E_0 — модули упругости пленки и подложки, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$; μ_1 , μ_0 — их коэффициенты Пуассона; $\Delta \epsilon$ — значения разности полных деформаций пленки и подложки.

Полная деформация

$$\epsilon = \alpha \Delta T + \epsilon_c, \quad (24)$$

где α — ТКЛР материала; ΔT — разность температуры нанесения пленки и эксплуатации готового изделия К; ϵ_c — сумма всех видов структурной деформации (деформация усадки).

Хотя метод запаздывания сдвига дает правильное представление о ходе зависимостей $\sigma_x(x)$ и $\tau_{xy}(x)$, необходимая точность вычислений обеспечивается лишь в области, достаточно удаленной от края пленки (при $x \geq h$). Вследствие этого методом запаздывания сдвига (по формулам (20) — (23)) можно точно определить лишь условия растрескивания пленки под действием напряжений σ_x . В области бокового края пленки вычисления данным методом характеризуются значительной погрешностью, которая увеличивается при приближении к краю.

Более общее решение задачи о нахождении распределения напряжений в системе пленка — подложка возможно с помощью рядов Фурье. Достоинством этого метода решения является учет нормальных напряжений σ_y , что дает возможность оценивать напряженное состояние достаточно толстых пленок, недостаток метода — большая сложность и значительное время вычислений по сравнению с методом запаздываний сдвига. На рис. 3 представлено распределение механических напряжений в упругой пленке, находящейся на абсолютно жесткой подложке. Распределение получено с помощью рядов Фурье. За граничное условие в данном случае принято постоянство деформаций ($\epsilon = \epsilon_0$) на краю пленки, обращенном к подложке.

Если пленка, нанесенная на подложку, достаточно тонкая и можно пренебречь нормальными напряжениями σ_y , то задача для упругого состояния пленка — подложка сводится к решению системы уравнений [23]

$$\left(\frac{1}{G_i} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{C_i} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} \right) \sigma_x^i = 0, \quad i = 1, 2, \quad (25)$$

где $G = E/2(1 - \mu)$; $C = E/(1 - \mu^2)$, индекс 1 относится к пленке, 2 — к подложке.

С помощью решения уравнений вида (25) можно найти распределение напряжений не только в двухслойной, но и в многослойной плате ($i > 2$). При этом число уравнений в системе возрастает. Практически важно, что решение системы (25) дает возможность определить и радиус скручивания многослойной платы в напряженном состоянии.

Анализ решения данной задачи показал, что напряжения у края пленки достигают больших значений, которые превышают пределы текучести материалов. Поэтому для нахождения напряжений у края необходимо найти решение задачи для упругопластического состояния, что возможно только с помощью численных методов. Особенно эффективен для нахождения напряжений с учетом текучести материалов метод конечных элементов. Этот метод является достаточно общим, и рассчитанное с его помощью распределение напряжений хорошо согласуется с экспериментальными данными. Точность метода конечных элементов определяется объемом памяти ЭВМ. Программа, эффективно использующая память ЭВМ при вычислениях, представлена в [24].

Кроме механических напряжений, возникающих в системе пленка — подложка под действием усадочных и термических деформаций могут присутствовать дополнительные напряжения, обусловленные приложением внешней силы. В этом случае расчет напряжений может производиться методами, описанными выше, при этом следует записать лишь другие граничные условия.

6. Влияние на адгезию дефектов на границе пленки и подложки

Расчет распределения напряжений методами механики твердого тела позволяет найти верхний предел значения прочности пленочной системы. Реальная адгезионная прочность несколько ниже из-за того, что границу между двумя телами нельзя считать идеально совершенной, поскольку она содержит различные дефекты, являющиеся концентраторами напряжений. Эти концентраторы напряжений определяют начало разрушения. Нахождение силы нормального отрыва с учетом концентраторов будет представлено в гл. 2. Среди различных дефектов часто встречаются трещины, которые имеют тенденцию разрастаться под нагрузкой. Эффект распространения трещин, расположенных на границе раздела разнородных материалов (межфазных трещин), определяет адгезионную прочность системы пленка — подложка.

Задача о трещине на границе раздела двух сред с различными упругими константами рассматривалась различными авторами. Показано, что поле напряжений в области трещин имеет особенность вида $1/\sqrt{R}$ и осциллирует вблизи кончика трещины по законам $\sin(\epsilon \log R)$ или $\cos(\epsilon \log R)$, где R — расстояние от кончика трещины, а ϵ — некоторая функция упругих констант.

Эксперименты по исследованию поведения межфазной трещи-

ны под нагрузкой [25] показали, что сначала происходит относительно медленный рост трещины вдоль границы раздела, затем следует ее быстрое распространение под углом к границе раздела вплоть до полного разрушения. При исследовании распространения трещин, расположенных на границе раздела твердое тело — полимер, отмечено, что при низких скоростях трещина распространяется по границе раздела, а при ускорении роста трещины ее траектория отклоняется от твердой фазы в сторону полимера.

Важно, что при соприкосновении тонкопленочных изделий с жидкими средами сопротивление росту трещины резко падает. Это обусловлено возникновением избыточного давления в кончике трещины под действием капиллярных сил (эффект Ребиндера). Авторами данной книги отмечено, что из жидкостей, употребляемых в технологии производства тонкопленочных изделий, вода наиболее сильно способствует росту трещины между пленкой и подложкой. Сопротивление росту трещины оценивается по измерению силы, при которой происходит отслаивание покрытия.

В последнее время интенсивно развиваются методы аналитического описания адгезионных процессов, основанные на определении энергетического состояния системы контактирующих тел с привлечением методов квантовой механики [13, 18, 29]. Данный подход обладает общностью и позволяет функционально связать работу адгезии с внутренними параметрами контактирующих материалов и при достаточном его развитии позволит прогнозировать значение адгезионной прочности. При описании явления адгезии металлических пленок между собой особенно эффективно применение метода функционала плотности (ФП) [13, 14]. Метод ФП заключается в нахождении такого распределения, для которого полная энергия электронного газа минимальна. Метод ФП [14] применялся для определения энергии адгезии металлической пленки и ионного кристалла с решеткой типа NaCl. Металл описан моделью «желе», причем его электронная плотность гофрируется полем ионного кристалла [15]. Для трех композитов (Al—NaF, Al—NaCl и K—NaF) вычислена энергия как функция расстояния между контактирующими телами. Результаты расчетов показали, что наибольшей энергией адгезии обладает композит Al—NaCl, для которого $E_a = 770$ эрг/см². Энергия адгезии композитов K—NaF и Al—NaF равна 65 и 270 эрг/см² соответственно. В [14] отмечается, что наиболее сильная связь возникает между металлом с большой плотностью свободных электронов и ионным кристаллом, в состав которого входят тяжелые отрицательные ионы. К недостаткам метода ФП относятся его трудоемкость и использование эмпирических коэффициентов.

Энергия адгезии двух ионных кристаллов определялась как прямая разность энергий системы в двух состояниях [16]. В начальном состоянии оба тела удалены друг от друга, в конечном состоянии они соединены и образуют композит. Учитывались следующие вклады в энергию системы: электростатическое притяжение решетчатых точечных ионов, диполь-дипольное притяжение, отталкивание, энергия пограничных дислокаций и энергия релаксации поверхностных ионов. Расчет производился для одиннадцати пар кристаллов с решеткой типа NaCl, состыкованных по грани (001).

Отметим что в [17] проводилось сравнение теоретически вычисленного зна-

чения адгезионной прочности алюминия, напыленного на кремний, с экспериментально измеренным. Показано, что ошибка расчетов в настоящее время велика (около 200%).

Глава вторая.

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ

7. Общие характеристики методов

На практике применяется большое число методов измерения адгезионной прочности пленочных покрытий. Это разнообразие связано с отсутствием единого общего критерия, характеризующего прочность сцепления пленки с подложкой. Как отмечалось в гл. 1, измеряемое значение адгезионной прочности зависит не только от сцепления на границе пленка — подложка, но и от условий отрыва. Поле механических напряжений между пленкой и подложкой, возникающих вследствие приложения внешней силы, сложным образом зависит от многих параметров процесса отрыва, например от скорости отрыва, направления приложения силы, толщины пленки и др. Эти механические напряжения неодинаковы на границе между пленкой и подложкой даже при равномерном приложении силы отрыва к поверхности пленки. Это делает применение каждого метода измерения адгезионной прочности справедливым только для определенного класса образцов. Результаты измерения адгезионной прочности полученные различными методами, практически не поддаются сравнению и зачастую имеют противоречивые результаты.

В производственных условиях методы определения адгезионной прочности используются, во-первых, как один из критериев качества готовой продукции и, во-вторых, для контроля правильности выбора технологических параметров процесса нанесения покрытий. При контроле качества готовых тонкопленочных изделий метод измерения адгезионной прочности должен полностью соответствовать условиям эксплуатации продукции. Например, если покрытие при использовании подвергается абразивной обработке, то адгезию следует контролировать абразивным методом. Если же к пленке будут припаиваться навесные элементы при последующих технологических операциях, то и измерение адгезионной прочности следует выполнять методом нормального отрыва с помощью припайки. Это необходимо из-за того, что во время процесса пайки происходит изменение адгезии вследствие термообработки пленки, а также ее реакции с припоем. Таким образом, в данном случае метод определения адгезии даст информацию об устойчивости покрытия к последующим технологическим операциям.

В другом случае определение адгезионной прочности производится с целью оптимизации процесса производства пленок (правильности выбора температурного режима напыления, качества очистки подложки и т. д.). Для решения

этой задачи метод должен обеспечить максимальную точность в определенном диапазоне измерения адгезионной прочности, минимально изменяя значение сцепления пленки с подложкой в самом процессе измерения. При использовании метода определения адгезионной прочности для выбора параметров нанесения покрытия желательнее исключить его термообработку во время измерения, а также воздействие агрессивных сред.

Большинство методов определения адгезионной прочности являются разрушающими, и лишь в последнее время были предприняты попытки найти некоторую величину, функционально связанную с адгезией, измерение которой можно было бы производить без нарушения адгезионного контакта и без ухудшения эксплуатационных свойств покрытий. В настоящее время неразрушающие методы на производстве не применяются, и они имеют только научный интерес.

При измерении адгезионной прочности пленок, собственная прочность которых сравнима с адгезионной прочностью, может возникнуть разрушение не по границе раздела. Для определения типа отрыва необходимо найти область прохождения трещины при разрушении. Эта задача может быть решена, если определить состав поверхностного слоя пленки и подложки при помощи люминесцентного, радиометрического, электронно-микроскопического и других методов. Чисто адгезионное разрушение невозможно при нечетко выраженной границе раздела между пленкой и подложкой, что наблюдается при развитых диффузионных процессах в пленочных системах.

Адгезионную прочность соединения пленки с подложкой можно характеризовать либо силой сцепления, либо работой отрыва. Для целей контроля качества покрытий, как правило, используется измерение силы, так как эта величина определяет эксплуатационную надежность изделий. Для оптимизации процесса нанесения покрытий можно использовать измерение как силы, так и работы разрушения.

Наибольшее распространение для производственных и экспериментальных целей получили три метода измерения адгезионной прочности: нормального отрыва, скрайбирования и отслаивания.

8. Метод нормального отрыва и его модификации

Метод нормального отрыва является основным для определения адгезионной прочности пленочных покрытий. При его реализации к участку пленки известной площади прикладывается нормальная сила отрыва, причем отрыв производится строго одновременно по всей площади контакта. Последнее требование важно для обеспечения необходимой точности метода, так как при неодновременном отрыве возникают дополнительные напряжения в граничной области, искажающие результаты измерений. При использовании метода приходится решать сложную экспериментальную задачу приложения к пленке нормальной силы. Обычно это достигается с помощью штыря, цилиндра или проволоки, которые

прикрепляются к поверхности пленки с помощью приклейки, приварки или припайки. Варианты реализации метода нормального отрыва представлены на рис. 4.

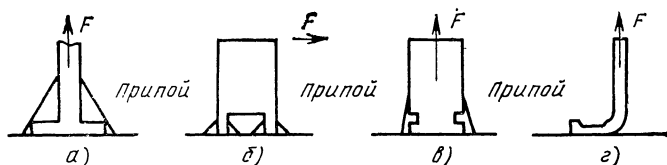


Рис. 4. Варианты реализации метода нормального отрыва:

а — отрыв «грибка»; *б* — отрыв пленки «опрокидыванием» [33]; *в* — отрыв пленки с помощью прикрепленного к ней цилиндра; *г* — отрыв проволоки, приваренной термокомпрессионной

Достоинством метода нормального отрыва является то, что удельная адгезионная прочность в единицах давления (Па) находится непосредственно после определения силы отрыва и площади отделенного участка пленки.

Одной из распространенных разновидностей метода нормального отрыва является метод двух цилиндров. Испытываемый образец помещается между двумя цилиндрами, располагаемыми соосно, торцы которых приклеиваются соответственно к пленке и подложке. Отрыв производится приложением к цилиндрам пары противоположно направленных сил. Если подложка обладает достаточной прочностью, то применение второго цилиндра необязательно — достаточно лишь жестко закрепить подложку на плоскости. При использовании метода отрыва цилиндра необходимо обеспечить строгую перпендикулярность оси цилиндра плоскости подложки для исключения возможности возникновения неравномерного поля напряжений при отрыве.

Погрешность метода. Анализ различных погрешностей, возникающих при измерении адгезионной прочности методом отрыва двух цилиндров, выполнен в [26]. Рассмотрен достаточно общий случай отрыва гибким упругим цилиндром (стержнем). Максимальное нормальное напряжение, приложенное к пленке,

$$\sigma_{\text{макс}} = \frac{4Fa}{\pi R^3 (1 + FL^2/3EI)}, \quad (26)$$

где F — внешняя сила, Н; a — отклонение конца стержня от вертикали, м; I — момент инерции цилиндра (стержня), равный $\pi D^4/64$, м⁴; D — диаметр, м; L — длина цилиндра (стержня), м.

Несоосность цилиндров при использовании метода отрыва является серьезным источником ошибок, особенно, как следует из (26), в случае жесткого, узкого и длинного цилиндра.

Методика измерения адгезионной прочности, обеспечивающая меньшую погрешность измерения вследствие несоосности двух цилиндров, предложена в [27]. Методика основана на том, что приложение внешней силы отрыва происходит через шарнирное со-

единение. При этом моменты сил, искажающие равномерное поле механических напряжений, отсутствуют.

Другим источником погрешности данного метода измерений адгезионной прочности является дефектность слоя припоя или клея, находящегося между цилиндром и пленкой. Под дефектностью понимается непостоянство прочности клея в различных точках на поверхности контакта. Это приводит к неодновременности отрыва и вследствие этого к искажению истинного значения адгезионной прочности. Аналогично погрешность в измерении силы отрыва вносит неравномерное распределение удельного сцепления на границе между пленкой и подложкой. Влияние неоднородности распределения силы сцепления на силу отрыва исследовалось в [27-28], где прочность сцепления задавалась известной функцией распределения значений прочности $\rho(\sigma)$ (σ — некоторая величина из множества значений прочности контактной области).

При анализе связи между $\rho(\sigma)$ и измеряемой силой отрыва пленки показано, что отрыв представляет собой сложный процесс, состоящий из двух стадий. На первой стадии постепенно увеличивается площадь разрушенных участков поверхности контакта, а на второй происходит одновременный отрыв. Такое развитие процесса объясняется тем, что вначале процесса возрастание удельной прочности контакта компенсирует рост нагрузки, а затем этого не происходит. Момент перехода первой стадии процесса разрушения во вторую определяется выражением [28]

$$\int_{\sigma_x}^{\sigma_{\max}} \rho(\sigma) d\sigma = \frac{d\rho(\sigma)}{d\sigma} \sigma_x, \quad (27)$$

где $\rho(\sigma)$ — функции распределения для адгезионной прочности; σ_{\max} — максимальная прочность контактной области, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$; σ_x — минимальная удельная прочность на еще не разрушенной площади контакта в момент отрыва, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Соотношение (27) может быть использовано для анализа процессов разрушения при различных видах $\rho(\sigma)$. В частности, с помощью (27) показано, что при законе распределения удельной прочности на границе контакта, близком к случайному, измеряемая сила отрыва падает с увеличением разброса удельной прочности, если даже средняя прочность контакта не меняется.

Уменьшение измеряемого значения адгезии происходит также при возникновении термических напряжений в пленке, подложке и припаяваемом штыре. Эти напряжения обусловлены охлаждением образцов после проведения процессов припайки или приварки. Анализ температурных напряжений в системе цилиндрический штырь — подложка, возникающих в процессе изменения температуры, показал, что механические напряжения σ_x , σ_y , τ_{xy} имеют вид, представленный на рис. 5. При этом ось x параллельна плоскости подложки, а ось y совпадает с осью цилиндрического штыря. Известное распределение напряжений в штыре и пленке позволяет правильно выбирать технологические режимы присоединения штыря.

Практика использования метода. При проведении измерений методом нормального отрыва важно правильно выбрать материал для штыря, а также марку припоя или клея, так как этим определяется в конечном счете точность измерения. Если присоединение штыря к поверхности пленки осуществляется с помощью пайки, то в качестве его материала чаще выбирается латунь, так как она хорошо смачивается припоями и достаточно прочна. Адгезионная прочность металлических пленок со стеклянными и кварцевыми подложками измерялась посредством отрыва латунного прута [30]. В качестве припоев были выбраны сплавы олово — индий (50% Sn, 50% In) и олово — свинец. Диаметр пятна припайки — 0,5 мм.

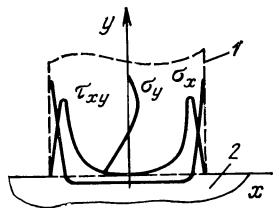


Рис. 5. Распределение термических напряжений в стержне, припаянном к поверхности пленки:
1 — стержень; 2 — пленка

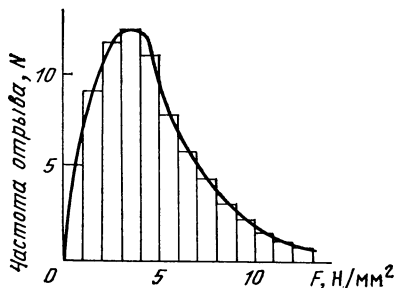


Рис. 6. Гистограмма силы отрыва золотой пленки от стекла

Адгезионная прочность алюминиевых пленок толщиной 25 нм, напыленных на стеклянную подложку, измерялась вдавливанием в пленку золотых шариков диаметром 3 мм [39]. При вдавливании происходило прочное сцепление золота с алюминием, необходимое для измерения прочности адгезии методом отрыва. При измерении адгезионной прочности аморфных пленок селена к оксидированному алюминию отрываемое тело — латунный штырь — прикреплялось к поверхности пленки при помощи эпоксидного клея. Адгезионная прочность пленок сульфида цинка криолита и серебра измерялась посредством отрыва приклеенного штыря [26]. Высокая прочность клея позволяла производить измерение вплоть до $5,4 \cdot 10^7$ Па.

При выборе параметров нанесения тонких пленок в [29] проводилось измерение адгезионной прочности припаянным «грибком» (см. рис. 4,а), при этом использовался оловянно-свинцовый припой (60% Sn, 40% Pb). Там же проводилась оценка паяемости различных пленочных материалов. Как показали эксперименты, хорошей смачиваемостью припоями и удовлетворительным качеством паяного соединения обладают пленки: хромеля (90% Ni, 10% Cr), Mn, Ni, Co, Au, Ag, Cu, Ge, Cd, Zr, Sn, Pb, In, Bi. Плохой смачиваемостью, но возможностью припайки обладают: нихром (80% Ni, 20% Cr), Fe, Pd. Не паяемы Cr, Ti, V, Al, Si, Mg, W, Mo, Zr, Ta.

Конструкция для проведения экспресс-контроля адгезионной прочности с помощью проволоки, приклеиваемой к поверхности пленки, представлена в работе [30]. Температура в процессе контроля должна выбираться минимально возможной для уменьшения искажения результатов измерения, возникающих вследствие термообработки.

Исследование влияния химического состава припоя на изменение значения адгезионной прочности в процессе старения паяных соединений проведено в [31]. Изменение значения адгезионной прочности пленки и подложки при наличии на поверхности пленки припоя обусловлено его диффузией через пленку к границе пленка — подложка и образованием в данной области новых фаз. Исследовались следующие составы припоев: оловянно-свинцовый¹ (63% Sn, 67% Pb) серебряно-индиевый (90% In, 10% Ag) и свинцово-индиевый (50% In, 50% Pb). Наибольшей способностью уменьшать адгезионную прочность обладает оловянно-свинцовый припой, наименьшей — свинцово-индиевый.

Для определения адгезионной прочности посредством отрыва может применяться термокомпрессионное соединение с поверхностью пленки. К преимуществам данного вида соединения относятся меньшие затраты времени на измерение и возможность определить адгезионную прочность малых (до долей мм²) участков пленки, а к недостаткам — незначительная точность определения площади оторванного участка пленки. Как правило, в производственных условиях термокомпрессионное соединение чаще применяют для межоперационного контроля качества пленочных покрытий, так как его прочность зависит не только от прочности адгезии к подложке, но и от способности поверхности пленки к приварке. Так, в [32] путем измерения адгезионной прочности оценивалось качество очистки ситалловых подложек, при этом золотые проволоочки диаметром 40 мкм при помощи термокомпрессии соединялись с пленками золота и никеля. Прочность данного соединения достигала $(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^7$ Па. К результатам измерения адгезионной прочности с использованием термокомпрессии следует относиться с осторожностью вследствие термообработки пленки в процессе приварки. Кроме того, приложение внешней силы к проволочке, соединенной термокомпрессией с подложкой, не приводит к равномерному распределению напряжений отрыва на поверхности пленки из-за возникновения момента, приложенного к сварной точке (см. рис. 4,з).

Экспериментальный анализ метода нормального отрыва показал, что при измерении наблюдается чрезвычайно сильный разброс величины адгезионной прочности. На рис. 6 представлена гистограмма силы нормального отрыва золотой пленки от стеклянной подложки.

Модификацией метода нормального отрыва является предложенный в [33] метод опрокидывания (рис. 4,б), который предусматривает приложение некоторого момента внешней силы к стойке, приклеенной к поверхности пленки. Величина этого момента

равна LF , где F — внешняя сила, а L — расстояние от точки приложения силы до поверхности пленки. Стойка изготавливалась из латуни и имела прямоугольное сечение 6×6 мм². Результаты измерений, получаемые данным методом, имеют меньший разброс, так как направление прикладываемой к пленке силы отрыва практически не зависит от направления внешней силы. Поэтому метод опрокидывания удобен для выбора оптимальных параметров очистки подложек. При этом качество очистки оценивается по значению адгезионной прочности напыляемых пленок.

9. Методы, основанные на приложении тангенциальной силы отрыва

В процессе измерения адгезионной прочности тангенциальная сила может прикладываться к поверхности пленки, вызывая сдвиг, кручение и срез.

Адгезионная прочность при сдвиге оценивается удельной силой отрыва F_c , измеряемой в Па:

$$F_c = F/S, \quad (28)$$

где F — сила сдвига, при которой происходит адгезионное разрушение, Н; S — площадь контакта, м².

Измеряемая сила сдвига зависит не только от силы сцепления между пленкой и подложкой, но и от скорости перемещения одной поверхности относительно другой. Увеличение адгезионной прочности с ростом скорости сдвига объясняется затратами на деформацию и релаксацию напряжений.

На рис. 7 представлена конструкция устройства для измерения адгезионной прочности на сдвиг [34]. С его помощью измерялось сцепление пленок золота, меди и алюминия со стеклом и

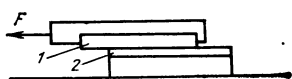


Рис. 7. Устройство для измерения тангенциальной адгезионной прочности [34]:

1 — прикрепляемая к пленке пластина; 2 — пленка на подложке

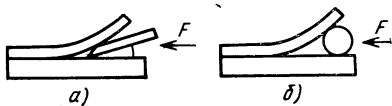


Рис. 8. Варианты метода измерения адгезионной прочности на срез:

а — отслаивание лезвием; б — отслаивание цилиндром [35]

монокристаллом окиси магния. Толщина пленок выбиралась от 0,05 до 40 мкм. Пластина прикреплялась к поверхности пленки галлием, индием и органическим клеем. Сдвиговая адгезионная прочность пленок золота, меди и алюминия равна $3 \cdot 10^5$, $8 \cdot 10^5$ и $1,5 \cdot 10^6$ Па соответственно.

Важной особенностью метода измерения тангенциальной адгезионной прочности является то, что сдвиговый отрыв пленки от подложки происходит при удельной силе, на два порядка меньшей, чем при нормальном отрыве (теоретически предсказанное отноше-

ние сдвиговой и нормальной прочности 1:4). Это дает возможность применять для проведения испытаний сдвиговым методом более дешевые и простые виды клеев и припоев.

Метод определения сдвиговой адгезионной прочности имеет преимущество при испытаниях пленок, нанесенных на гибкие подложки, так как при этом исключаются их изгибы. Эти изгибы подложки возникают при измерении прочности адгезии методом нормального отрыва вследствие разрушения клея в отдельных местах контакта.

Приложение силы сдвига, вызывающей адгезионный отрыв, возможно посредством скручивания цилиндра, прикрепленного к поверхности пленки (метод скручивания). Прикрепление цилиндра осуществляется теми же способами, что и в методе нормального отрыва. При реализации метода скручивания в пленке прикладывается неравномерное поле напряжений. Максимальные напряжения сдвига возникают у боковой поверхности цилиндра, в этой области и начинается разрушение. Если адгезионное разрушение происходит при приложении момента M к цилиндру, то связь между M и адгезионной прочностью на сдвиг выражается зависимостью

$$M = (2/3) \pi R \tau_a, \quad (29)$$

где τ_a — адгезионная прочность на сдвиг, Па; R — радиус цилиндра, м.

Измерение адгезионной прочности методом среза покрытия происходит в два этапа: в промежуток между пленкой и подложкой вводится резерв, а затем измеряется сила, возникающая при его движении (рис. 8,а).

При движении резца значительная часть работы тратится на процессы, не связанные с адгезионным разрушением: на деформацию пленки, преодоление сил трения, что искажает результаты измерения. Обычно измеряют какую-либо удельную величину — удельную работу среза или силу, действующую на резец при срезании полосы пленки единичной ширины. Удельная сила среза измеряется в Н/м. При определении адгезионной прочности по схеме, показанной на рис. 8,а, связь между нагрузкой на резец и удельной силой, требуемой на отделение пленки от подложки, выражается зависимостью [35]

$$F_{уд} = F_{рез} / (\sin \alpha + \mu \cos \alpha) b, \quad (30)$$

где α — угол наклона ножа, рад; b — ширина полосы, м; μ — коэффициент трения, учитывающий трение между пленкой и подложкой.

Для срезания с поверхности подложки полосы пленки строго фиксированной ширины может быть использован резец, который по бокам имеет две острые кромки. При этом, однако, измеряемое значение адгезионной прочности на срез несколько завышено.

Иногда измерение адгезионной прочности на срез проводят по схеме, показанной на рис. 8,б. Вместо резца здесь используется

цилиндр малого диаметра. Работа отделения пленки от подложки при использовании данного метода, Дж:

$$A \approx \frac{9d^2P}{2l^4} \left(1 - \frac{15d^2}{25l^2} \right), \quad (31)$$

где

$$P = \int_{-l/2}^{l/2} E' x^2 dx, \quad (32)$$

l — расстояние между цилиндром и фронтом расслаивания, м; t — толщина пленки, м; E' — модуль Юнга пленки, Н/м²; d — диаметр цилиндра, м.

Работа среза золотой пленки со стеклянной подложки близка к теоретически вычисленной энергии взаимодействия, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса. Так как между стеклом и золотом химического взаимодействия не происходит и сцепление вызвано только силами Ван-дер-Ваальса, равенство измеренной и вычисленной работ адгезии говорит о справедливости выражений (31), (32).

10. Метод скрайбирования

Метод скрайбирования (царапания) заключается в нанесении на поверхности пленки серии царапин движущейся иглой, на которую действует вертикальная нагрузка. Эта нагрузка увеличивается до тех пор, пока пленка не удалится полностью и внутри царапины начнет четко просматриваться поверхность подложки. Значением нагрузки на иглу, при которой происходит полное удаление пленки, и оценивается адгезионная прочность. Момент удаления пленки, как правило, должен фиксироваться под микроскопом. Обычно метод скрайбирования применяется в тех случаях, когда другими методами невозможно оценить адгезию, в частности для очень тонких пленок. Данный метод применим также в случаях, когда невозможны припайка или приварка, а применение клея не дает необходимой силы отрыва (пленки из тантала, молибдена и некоторые диэлектрические пленки).

При измерении адгезионной прочности диэлектрических покрытий труднее зафиксировать момент отслаивания при помощи оптического микроскопа вследствие меньшей разницы коэффициентов отражения материалов пленки и подложки. В этом случае перспективно применение для фиксации начала отслаивания пучка электронов.

Измерение адгезионной прочности скрайбированием происходит по схеме, показанной на рис. 9.

Определение удельной силы отрыва пленки. При использовании данного метода возникает необходимость определения удельной силы адгезионной прочности по известной нагрузке на иглу, радиусу закругления иглы, механическим константам материалов пленки и подложки.

Как показали экспериментальные исследования, практически при любых значениях адгезионной прочности связь между пленкой и подложкой разрушается в первый момент нагружения вследствие деформации материала подложки. Горизонтальное движение иглы лишь отбрасывает отслоившуюся пленку в сторону. Например, используя формулу Герца, можно показать, что пластическое течение материала стеклянкой подложки возникает при нагрузке $0,02 \text{ Н}$ на иглу радиусом 30 мкм . Подавляющее большинство пленок различных материалов требует для своего удаления с подложки значительно большего усилия.

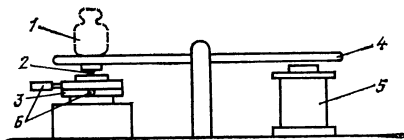


Рис. 9. Схема прибора для измерения адгезионной прочности методом скрайбирования [40]:

1 — груз; 2 — игла; 3 — столик с образцом; 4 — коромысло; 5 — электромагнит; 6 — ручка для перемещения образца

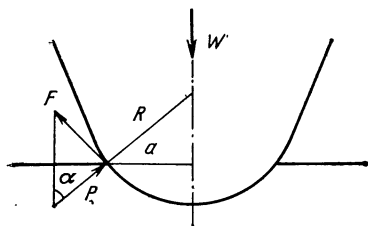


Рис. 10. Силы, возникающие при вдавливании нагруженной иглы в подложку, покрытую пленкой (F — тангенциальная сила отрыва, обусловленная деформацией вдавливания; P — давление на иглу со стороны материала подложки; W — внешняя нагрузка на иглу; R — радиус иглы; a — радиус ямки вдавливания)

Анализ процесса измерения адгезионной прочности методом скрайбирования с учетом пластического течения материала подложки при вдавливании иглы представлен в [37]. При расчете принималось, что формы деформационных углублений на подложке и пленке совпадают. В результате этой совместной деформации на границе между пленкой и подложкой возникает срезающая сила, которая максимальна у края углубления (рис. 10). Давление P , действующее на иглу со стороны пленки, эквивалентно твердости при вдавливании:

$$P = W / \pi a^2, \quad (33)$$

где W — нагрузка на иглу, Н; a — радиус деформационного углубления, м.

Из условий равновесия можно получить соотношение

$$F = P \operatorname{tg} \alpha = \frac{Pa}{\sqrt{R^2 - a^2}} - P, \quad (34)$$

где $a = \sqrt{W / \pi P}$, м; F — сила, срезающая пленку, обусловленная деформацией вдавливания, Па; P — давление, действующее нормально к вдавливаемой поверхности, считающееся везде однородным, Па; W — нагрузка на иглу радиуса R , Н; a — радиус вдавливания, м.

Таким образом, установленная связь $F=f(W)$ позволяет определить удельную адгезионную прочность на срез в зависимости от нагрузки W .

Практика использования метода. На практике наблюдаются два типа отрыва пленки при движении иглы. В случае измерения адгезионной прочности твердой пленки (например, из хрома) она трескается и частично удаляется с подложки при скрайбировании. Этот эффект обусловлен деформацией подложки под нагрузкой. Второй тип отрыва — отделение пленки от подложки в кольцевой области вокруг движущейся иглы. При этом на краю царапины остаются места отделенной пленки. Второй тип отрыва, как правило, наблюдается на относительно толстых (более 0,2 мкм) пленках. На очень тонких пленках данный тип отрыва не был отмечен. При испытаниях мягких пленок нагрузка, обеспечивающая одну величину прозрачности в центре царапины, выше у толстых пленок, чем у тонких.

Часто при выполнении скрайбирования процесс отделения пленки не происходит полностью, так как на поверхности подложки остаются следы пленки. В этом случае за критерий отслаивания берется определенное значение процента площади оставшегося материала пленки внутри царапины [38]. Для сокращения времени измерений в [39] предлагается считать, что пленка отделилась от подложки, если внутри царапины не отмечается остатков материала пленки при наблюдении под микроскопом с увеличением в сорок крат.

Точность метода скрайбирования определяется в первую очередь точностью измерения количества материала пленки, оставшегося в канале царапины после прохождения иглы. В лучших случаях различие каналов царапин может быть отмечено при увеличении нагрузки на иглу на 0,001 Н.

На точность измерения адгезионной прочности методом скрайбирования влияет также радиус используемой иглы. Измерения при наличии царапин непостоянной ширины и глубины затруднительны. При выборе радиуса иглы, большем 200 мкм, метод дает хорошо воспроизводимые результаты, но при этом ухудшается его разрешающая способность вследствие широкой царапины.

С особой тщательностью должен быть выбран материал игл, так как при больших нагрузках на иглу на ее поверхности могут возникнуть сколы, которые повлияют на результаты измерений. Например, при нагрузке в 2 Н наблюдаются разрушения сапфировых игл. Стальные иглы подвержены стиранию, в результате чего искажается сферичность наконечника. При достаточно высоких нагрузках могут возникнуть трещины и сколы на поверхности подложки. Если радиус закругления используемой иглы 0,4 мм, то разрушение стеклянных подложек происходило при нагрузках на иглу свыше 1 Н.

Перед началом измерений необходимо обеспечить очистку поверхности иглы. В [38] очистка осуществлялась протиркой иглы ватным тампоном, смоченным в эфире, а затем наносилась цара-

пина иглой с силой 0,5 Н по поверхности свежeproкаленной алюминиевой пластины.

Точность измерения адгезионной прочности при использовании стальной иглы несколько хуже, чем при скрайбировании алмазной или корундовой иглой, так как стальная игла оставляет более грубую царапину.

Хорошее качество царапины получается при использовании иглы из карбида вольфрама. Наиболее удобно использовать иглы из данного материала в виде узкого длинного прутика, допускающего многократную заточку.

Влияние на результаты измерения адгезионной прочности скрайбированием вибрации и толчков отмечено в [40]. Более воспроизводимые результаты получаются при ручном перемещении иглы по поверхности образца, так как использование для этой цели электродвигателя приводит к вибрации скрайбирующего устройства.

Определение момента отделения пленки следует производить на расстоянии нескольких миллиметров от начала царапины, там где ширина следа стабилизируется. Для получения воспроизводимых результатов следует исключать попадание пыли на образец во время измерения. На точность результатов влияют также дефекты на поверхности пленки, например мелкие капли металла, которые могут возникнуть при напылении.

Метод скрайбирования позволяет измерять адгезионную прочность до $3 \cdot 10^{-9}$ Па. Верхняя граница значений адгезионной прочности, измеряемой данным методом, определяется эффектами разрушения подложки и возникновением сколов на игле. Средняя воспроизводимость метода скрайбирования составляет 5%.

Кроме оценки сцепления пленок, нанесенных на твердые подложки, возможно применение метода скрайбирования для измерения прочности покрытий на полимерной пленке. В [38] измеряли адгезию на гибких полиэтиленовой и полиэтилентерефталатной пленках, которые имели толщину 10...100 мкм. Пленка покрывалась алюминием толщиной 0,3...0,1 мкм. Испытания проводились с помощью прибора ПМТ-3. Скрайбирование осуществлялось корундовой иглой с радиусом закругления 70 мкм, вставленной в держатель вместо алмазной пирамиды. Прибор обеспечивал нагрузку до 2 Н. Для наблюдения царапины столик прибора подсвечивался снизу. При измерении адгезионной прочности на гибких подложках необходимо жесткое закрепление образца, так как при неплотном прилегании возможен разрыв гибкой подложки на вздутиях. Удовлетворительную плотность прилегания гибкой подложки к столику можно обеспечить при смачивании его жидкостью. В качестве смачивающей жидкости использовался разбавленный (около 1%) раствор трикрезола в этилацетате для закрепления на стеклянной пластине и (20...50%-ный раствор этилового спирта, если вспомогательная пластина была из полиметилметакрилата (ПММА). На пластину, смоченную раствором, помещалась пленка и прокатывалась валиком. При этом достигалась такая прочность

прилипания, что скрайбирование при нагрузке, большей критической, не вызывало отслаивания образца от вспомогательной пластины. Для закрепления полиэтиленовой пленки использовалось приспособление, состоящее из двух металлических рамок и стеклянной пластины.

При измерении адгезионной прочности скрайбированием, как правило, наблюдаются эффекты «старения», выражающиеся в том, что величина силы срапывания возрастает в течение определенного промежутка времени выдержки образца. Данный эффект повышения адгезионной прочности с увеличением времени выдержки при использовании других методов определения адгезионной прочности не наблюдается. Это объясняется тем, что измерение прочности адгезии скрайбированием, как правило, выполняется на пленках малой толщины (менее 1 мкм), которые не препятствуют окислению переходной области между пленкой и подложкой атмосферным кислородом, что вызывает повышение адгезионной прочности.

Методом скрайбирования исследовалось влияние эффектов старения на адгезию тонких (от 50 до 10 нм) пленок металлов Au, Ag, Cu, Mo, Cr, Ti, Zr, Fe, Ni, Mg, Zn, Sn, Cd, Pb, Mn, Al, напыленных на стеклянные подложки. Выдержка проводилась в течение 600 ч. Эксперименты показали что у металлов, способных к окислению, сопротивляемость срапыванию монотонно возрастает со временем. Пленки из материалов Mg, Zr, Mo, Ti, Fe и Cr, которые сильноокисляемы, в конце срока старения не могли быть удалены с поверхности подложки при нагрузке на иглу 5 Н. При нагружении иглы свыше 5 Н происходило разрушение материала подложки.

На измерение адгезионной прочности методом скрайбирования оказывает влияние наличие собственных механических напряжений пленки. В частности, этим эффектом объясняется линейное повышение прочности адгезии при увеличении толщины золотых пленок, напыленных на стекло. Эффект наблюдается при толщине золота свыше 0,2 мкм.

Попытки применить метод скрайбирования к двуслойным металлическим пленкам показали, что при этом появляются эффекты, влияющие на значение критической нагрузки, и она уже не является единственной мерой адгезии. Эксперименты на образцах с двуслойной пленкой (хром/алюминий) подтвердили [12], что измеренная адгезионная прочность сложной пленки больше прочности отдельных пленок из тех же металлов. Данный эффект связан с образованием твердого промежуточного слоя интерметаллического соединения. Этот слой оказывает сильное сопротивление деформированию, и вследствие этого давление иглы распределяется по значительно большей площади.

Сравнение экспериментальных результатов измерения адгезионной прочности и теоретически вычисленной силы сцепления показало, что имеется их некоторая связь. Исследовались металлические пленки Ag, Au, Al, Cr, Cu, Zn и Cd, напыленные на

монокристаллы NaCl, KCl и KBr. Экспериментальное нахождение прочности адгезии скрайбированием включало определение силы среза при помощи формулы (34). Теоретическое значение силы адгезии вычислялось исходя из анализа сил дисперсионного взаимодействия атомов данных материалов. Считалось, что единственным видом сил, обуславливающих сцепление, являются силы дисперсионного взаимодействия. Это подтверждалось отсутствием эффектов «старения» вплоть до выдержки 600 ч. Отмечается хорошая корреляция между теоретически вычисленной силой дисперсионного взаимодействия и сопротивлением скрайбированию.

Связь между силой нормального отрыва и сопротивлением сцарапыванию F может быть выражена:

$$P = \alpha F + \beta, \quad (35)$$

где F — удельное сопротивление отслаиванию, Н; P — удельная сила нормального отрыва, Н; α и β — константы, зависящие от конкретных характеристик способов измерения, а также образцов [41].

Этим показана более широкая возможность использования метода скрайбирования для контроля адгезионной прочности, так как в большинстве случаев имеется выигрыш во времени, по сравнению с использованием метода нормального отрыва.

Значительно сократить время проведения измерения адгезионной прочности скрайбированием можно, если заменить обычную методику, предусматривающую нанесение нескольких царапин при дискретно возрастающей нагрузке, методикой, обеспечивающей постепенное увеличение нагрузки в процессе нанесения одной царапины. При этом увеличивается точность определения адгезионной прочности за счет исключения случайных толчков при опускании иглы.

11. Измерение адгезии, основанное на определении твердости пленки

Данный метод является разновидностью метода скрайбирования. Исследование процесса скрайбирования показало, что практически во всех случаях пленка на краях царапин отслаивается. Величина отслоения зависит от природы материалов пленки и подложки, а также от вида иглы. Само по себе явление отслаивания под воздействием вдавливаемого индентера и есть разрушение адгезионного взаимодействия системы пленка — подложка. Это позволяет использовать для измерения адгезионной прочности приборы, с помощью которых определяется микротвердость.

Детально метод определения адгезионной прочности посредством измерения микротвердости рассмотрен в [42]. При вдавливании в образец концентрического индентера возникает сложное поле напряжений, включающее тангенциальную составляющую, параллельную поверхности раздела пленка — держатель. После измерения вздутия пленки, образующегося вокруг центра вдавли-

вания, можно определить энергию адгезии и силу сцепления пленки с подложкой:

$$F = \frac{4P \operatorname{ctg} \varphi [2(1 + \operatorname{ctg}^2 \varphi)]^{1/2}}{(\pi + 2) d (4h^2 + l^2)^{1/2}}; \quad (36)$$

$$\epsilon = 44,26 \left\langle \frac{1 - \nu^2}{E} \right\rangle \frac{P^2 l}{d^2 (4h^2 + l^2)}, \quad (37)$$

где F — адгезионная прочность, Н; P — нагрузка на индентер, Н; d — диагональ пирамиды, мкм; φ — половина угла между гранями пирамиды, рад; l — диаметр вздутия, мкм; ϵ — энергия адгезии, Дж·см⁻². Формула (37) справедлива при вдавливании пирамиды Викерса с углом между гранями, равным 136°.

Выражение $\left\langle \frac{1 - \nu^2}{E} \right\rangle$ представляет собой среднее значение механических констант пленки и подложки:

$$\left\langle \frac{1 - \nu^2}{E} \right\rangle = \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{E_1}{1 - \nu_1^2} + \frac{E_2}{1 - \nu_2^2} \right] \right\}^{-1}, \quad (38)$$

где E_1 и E_2 — модули упругости материалов пленки и подложки; ν_1 и ν_2 — их коэффициенты Пуассона.

Найденная сила F сарвнивалась с силой, измеренной по методу нормального отрыва для напыленных пленок различных окислов. Разница не превышала 7%.

По-видимому, выводы [42] распространяются лишь на окисные пленки. Для других типов покрытий связь между адгезионной прочностью и твердостью вдавливания прослеживается не всегда.

12. Метод отслаивания

Этот метод определения адгезионной прочности заключается в измерении силы, необходимой для отслаивания полосы пленки, или в вычислении работы, затрачиваемой на отслаивание пленки заданной площади. Метод может быть реализован двумя путями. Во-первых, если пленка достаточно толстая и гибкая, то сила отрыва может прикладываться непосредственно к отслаиваемой

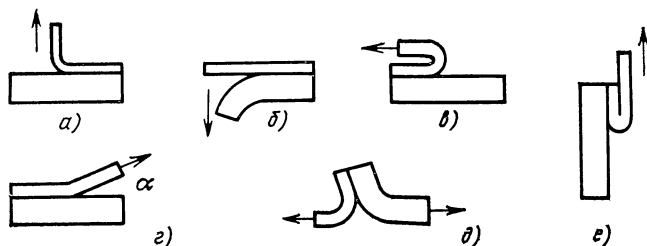


Рис. 11. Различные варианты метода отслаивания:

а, в, г, е — для твердых подложек; б, д — для гибких подложек (варианты в, е не требуют специальной кинематики для фиксации угла отрыва)

пленке. Во-вторых, если пленка тонкая или хрупкая, то можно нанести на образец дополнительное покрытие. Это реализуется электролитическим наращиванием или вакуумным напылением на исследуемую пленку, или наложением на нее клейкой ленты. В последнем случае метод именуется «скотч-тест».

Варианты метода представлены на рис. 11. Сила отрыва может прикладываться перпендикулярно пленке (а), подложке (б), под некоторым углом (в), вдоль подложки (г) и (д). Варианты метода отслаивания (б) и (д) могут использоваться для определения сцепления пленок с гибкими подложками.

Измеряемая сила отрыва должна быть отнесена к единице ширины пленки:

$$F = F_0/b, \quad (39)$$

где F_0 — измеряемая сила, Н; b — ширина пленки, м; F — адгезионная прочность, измеряемая при приложении силы отслаивания перпендикулярно подложке, Н·м⁻¹.

Удельная работа отслаивания W определяется из соотношения

$$W = F_0 h/S, \quad (40)$$

где h — перемещение конца пленки в процессе отрыва, м; $S = a \times b$, a и b — длина и ширина отрываемой полоски пленки, м.

Следует отметить, что в некоторых случаях длина отрываемой пленки не равна перемещению конца пленки h . Это происходит по двум причинам: из-за наличия радиуса кривизны отрываемой пленки и вследствие удлинения полоски пленки на Δa под действием силы F_0 . С учетом этих замечаний

$$h = a + \Delta a - a \cos \alpha = a(1 - \cos \alpha) + \Delta a, \quad (41)$$

где α — угол между направлением отрыва и плоскостью подложки.

Тогда работа отрыва с учетом упругих свойств пленки равна

$$W_{\text{отр}} \approx F_{\text{отр}} [\Delta a + a(1 - \cos \alpha)]/S. \quad (42)$$

Если $\Delta a = 0$, то без учета удлинения пленки работа отрыва

$$W_{\text{отр}} = F_{\text{отр}} (1 - \cos \alpha)/b. \quad (43)$$

Если сила направлена по нормали к подложке, то соотношение (43) переходит в (39).

Иногда процесс отслаивания производят путем навешивания на пленку грузов массой m . В этом случае работа отрыва

$$W = mgh/ab, \quad (44)$$

где g — ускорение свободного падения.

При измерении адгезионной прочности методом отслаивания следует различать работу отрыва и работу разрушения адгезионных связей. Работа, затрачиваемая на разрушение адгезионных связей, зависит только от природы граничной области между пленкой и подложкой, а работа отрыва зависит еще и от условий отрыва — скорости отслаивания, давления окружающей атмосферы, угла приложения силы и др. При проведении измерений следует максимально уменьшать влияние указанных параметров отрыва,

а также следить, чтобы они были постоянными при проведении всего цикла измерений.

Различие между работой адгезии и работой отслаивания порождает зависимость работы отслаивания от угла отрыва. При уменьшении угла между направлением силы отрыва и плоскостью подложки работа отслаивания возрастает. Это происходит вследствие изменения поля механических напряжений у края трещины расслоения. При малых углах отслаивания в области кончика трещины происходит увеличение зоны пластического течения, что увеличивает работу отрыва.

Приведенные выше формулы (39) — (44) не учитывают влияния скорости отрыва на измеряемые значения силы и работы отслаивания. Процесс отслаивания сопровождается затратой работы на деформацию пленки, причем эти затраты растут с увеличением скорости отрыва. В большинстве случаев работа отслаивания пропорциональна логарифму скорости. Возрастание работы отслаивания пленки металла от стеклянной подложки при увеличении скорости отрыва можно проследить по рис. 12.

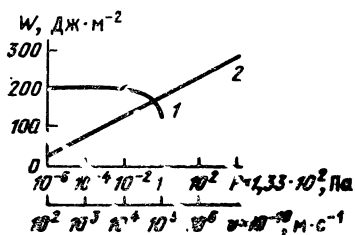


Рис. 12. Изменение работы отрыва золотой пленки от стекла в зависимости от давления газовой среды (1) и скорости отрыва пленки (2)

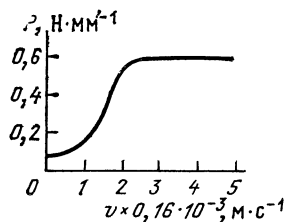


Рис. 13. Зависимость силы отслаивания тонкопленочной структуры хром — медь от скорости отслаивания

Не всегда зависимость работы отслаивания от скорости имеет простую логарифмическую форму. На рис. 13 представлена полученная авторами данной книги функция силы отрыва от скорости при отслаивании тонкопленочной структуры хром — медь. На графике можно увидеть два интервала, характеризующиеся слабой зависимостью силы от скорости отрыва, которые следует использовать при измерении адгезионной прочности. Иногда отмечается очень сложный характер зависимости силы отрыва от скорости. Например, при отслаивании многослойной пленочной структуры сложный вид отрыва возникает вследствие того, что при разных скоростях отрыва расслоение происходит между различными материалами. При исследовании адгезии тонкопленочной структуры ванадий — медь при малой скорости отрыва разрушение происходит между подложкой и ванадием, а при большой скорости — между ванадием и медью.

На работу отслаивания влияет давление окружающей атмосферы. Значение работы отслаивания уменьшается в присутствии

кислорода либо паров воды при этом влияние паров воды сказывается сильнее. Работа отрыва не зависит от давления при вакууме более 13 Па. Аналогичные измерения, проведенные с пленками меди, серебра и золота, нанесенными на натриевое и боросиликатное стекла и кварц, показали, что высокая прочность адгезии наблюдается, если пленка отрывается в глубоком вакууме. Оказалось возможным установить связь между давлением, при котором увеличивается адгезионная прочность, и скоростью отрыва пленки. Показано, что работа по отслаиванию определяет скорость, с которой атомы газа попадают в трещину, возникающую между пленкой и подложкой при отрыве. В настоящее время нет общепринятого объяснения данному явлению. Влияние давления окружающих газов на адгезию может быть объяснено в рамках электростатической теории адгезии [43], предполагающей наличие двойного электрического слоя между пленкой и подложкой. При отслаивании пленки в атмосфере могут возникать различные формы электрических разрядов, в результате чего уменьшается поверхностная плотность зарядов на пленке и подложке и в конечном счете уменьшается работа отслаивания.

Практика использования метода. Приложить силу отслаивания непосредственно к самой пленке можно только при достаточной ее толщине. Затруднительно производить отслаивание медной пленки с подслоем хрома, если толщина меди менее 2 мкм. При малой адгезионной прочности удастся отслаивать и более тонкие пленки. Нижний предел толщины, при котором возможно отслаивание золотых пленок от стеклянных подложек, составляет 150 нм. Пленочные образцы для определения адгезионной прочности методом отслаивания должны приготавливаться особенно тщательно, так как дефекты на поверхности пленки (пылинки, микрокапли испаряемого металла) могут привести к ее разрыву во время измерения.

Зачастую в процессе отрыва угол α меняет свое значение, это влияет на измеряемые величины силы и работы. В ряде случаев применима методика измерения адгезионной прочности отслаиванием, в которой угол α фиксируется с помощью валика, прокаты-

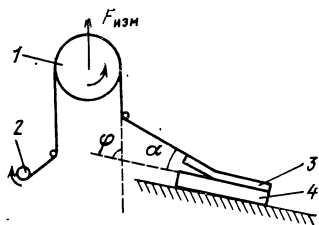


Рис. 14. Схема устройства для измерения адгезионной прочности методом отслаивания при постоянном угле приложения внешней силы [44]

1 — валик; 2 — вал двигателя; 3 — пленка; 4 — подложка

ваемого по поверхности пленки. При использовании данной методики необходимо исключить влияние движущегося валика на процесс измерения $F_{отр}$. В [44] неизменность угла отрыва α обеспечивалась системой блоков. Схема устройства представлена на рис. 14. В процессе измерения угол ϕ менялся от 40 до 90°, в то

же время угол α оставался постоянным. Сила отрыва измерялась с помощью валика, жестко связанного с измерителем силы, сигнал с которого поступал на самописец. Оригинальная методика измерения адгезионной прочности отслаиванием, обеспечивающая постоянство угла отрыва α , предложена в [45]. Неизменный угол обеспечивался горизонтальным перемещением подложки со скоростью отрыва пленки. Для точного совпадения скоростей подложки и пленки перемещения осуществлялись по системе механических передач от единого вращающегося вала. Таким образом достигалось постоянство угла отрыва пленки α при любой частоте вращения вала электродвигателя.

Метод отслаивания, применяемый для измерения адгезионной прочности пленок, нанесенных на гибкую подложку, продемонстрирован на рис. 11,е. Данный метод также обеспечивает постоянство угла отрыва. При реализации этого метода важное значение приобретает способ закрепления гибкой подложки. Удобно применять клейкую ленту, при помощи которой гибкая подложка с нанесенной пленкой прикрепляется к жесткой пластине.

Трудной задачей, возникающей при реализации метода отслаивания, является обеспечение начального отрыва пленки для зажима ее края в систему для измерения силы. Для начального отрыва пленки может применяться клейкая лента, но, очевидно, применение ее возможно в случае незначительного сцепления пленки с подложкой, например при определении работы адгезии золота к стеклу [44].

При высоких значениях адгезионной прочности для начального отрыва пленки применяют специальные меры. Так, при исследовании адгезии пленок, допускающих приварку, начальный отрыв может осуществляться термокомпрессионным соединением.

Начальное отделение пленки от подложки можно осуществить с помощью отрыва плоского латунного штифта, припаянного к пленке. Отслаивание пленок золота, серебра, никеля и меди можно производить непосредственно, другие же пленочные материалы требуют нанесения дополнительного паяемого покрытия вакуумным напылением или электролитическим осаждением. Следует учитывать, что нанесение дополнительных пленок может исказить измеряемое значение адгезионной прочности.

Для отделения края пленок, очень прочно связанных с подложкой, можно применить искусственное уменьшение адгезии на месте зацепления. Для этого по кромке подложки предварительно наносится дополнительный подслои из материала, имеющего низкую адгезию, после чего на всю площадь подложки наносится исследуемое покрытие. Толщина дополнительного подслоя должна быть малой (не более десятых долей микрометра) для исключения разрыва пленки в процессе отслаивания на образовавшейся ступеньке. Для оценки адгезионной прочности вакуумных покрытий возможно предварительное напыление меди в качестве неадгезионного подслоя. При исследовании вакуумно-осажденных тонкопленочных структур, таких как адгезионный подслои — провод-

никовый слой, возможно использование для начального отрыва пленки затенение края подложки при напылении адгезионного подслоя. В этом случае толстый проводниковый слой, лишенный адгезионного подслоя, не сцепляется с подложкой и легко отделяется от нее иголкой [46].

Модификацией метода отслаивания является отделение пленки от подложки при помощи клейкой ленты (скотч-тест). Лента приклеивается к пленке и вместе с ней отрывается от поверхности подложки. Применяемая на практике клейкая лента обеспечивает прочность прикрепления к поверхности примерно $0,4 \text{ Дж/м}^2$. Преимущества данного метода заключаются в малых затратах времени на измерение и в возможности определения адгезионной прочности очень тонких пленок. К недостаткам относятся искажение результатов измерения вследствие деформации клейкой ленты, а также невозможность применения метода для пленок, прочно сцепленных с подложкой.

В ряде случаев отслаивание с помощью клейкой ленты (скотч-тест) использовалось для исследования адгезионной прочности тонкопленочных структур Ta—Au ; Si—Au ; $\text{SiO}_2\text{—Au}$; $\text{GeO}_2\text{—Au}$; Cr—Au и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Au}$, напыленных на стекло и окисленный кремний. При испытаниях наблюдались различные степени отслаивания — как полное удаление пленки, так и частичное. Отмечена значительная зависимость адгезионной прочности от времени выдержки образцов после напыления.

Анализ напряжений отрыва. При применении метода отслаивания возникает вопрос о нахождении значений механических напряжений в точке расслоения. По ним можно определить удельную силу адгезии. Необходимо также учесть влияние толщины пленки и механических констант материалов на измеряемое значение силы отслаивания. Полный теоретический анализ напряженного состояния, возникающего в процессе отслаивания, затруднителен. С приемлемой степенью приближения возможно определе-

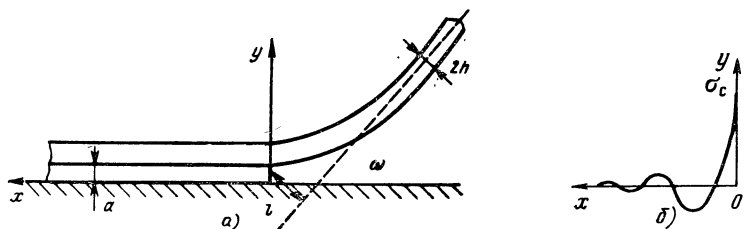


Рис. 15. Отрыв от твердой подложки клейкой ленты (скотч-тест) (а) и распределение нормальных напряжений на границе раздела клей — образец (точка 0 совпадает с точкой начала расслоения) (б)

ние поля механических напряжений при отслаивании пленки клейкой лентой. Схема отрыва показана на рис. 15,а. Многими авторами задача решалась при следующих условиях: подложка считалась абсолютно твердой, лента — гибкой; структура лента — клей представляется моделью гибкой пластины на упругом основании;

разрушение клея происходит в том случае, если растягивающее напряжение в нем превышает некоторое критическое значение; размеры ленты по обе стороны от точки разрушения предполагаются достаточно большими; в начальном состоянии лента свободна от напряжений.

При этих условиях распределение напряжений отрыва имеет вид, показанный на рис. 15,б. Можно показать, что практически важное значение максимального напряжения в точке расслоения:

$$\sigma_{\text{макс}} = \left(\frac{y}{2\beta^3 E I a} \right) \{ \beta [2PEI(1 - \cos \alpha)]^{1/2} + P \sin \alpha \}, \quad (45)$$

где P — сила отрыва, составляющая угол α с плоскостью подложки, Н; y и E — модули упругости материалов клея и ленты соответственно, Па; β — ширина отслаиваемой полоски пленки, м; I — момент инерции ленты относительно средней линии, м⁴; a — толщина слоя клея, м.

В экспериментах часто производится отрыв под углом 90°. В этом случае

$$\sigma_{\text{макс}} = \frac{y}{2\beta^3 E I a} [\beta (2PEI)^{1/2} + P] = \left(\frac{2yP}{ab} \right)^{1/2} + \frac{2P\beta}{b}. \quad (46)$$

Данное выражение устанавливает связь между силой сцепления пленки с подложкой при отрыве лентой. Уравнения справедливы, если толщина ленты много больше толщины пленки, что выполняется на практике. Кроме того, выражения (45), (46) дают возможность сравнить результаты измерения адгезионной прочности методом нормального отрыва и методом отслаивания.

Анализ модели отслаивания с учетом вязкоупругости клеевого слоя выполнен в [47]. Показано, что при фиксированных свойствах клеевого слоя его жесткость зависит от скорости деформации и увеличивается с ростом последней. В результате даже при постоянной прочности клея усилие отрыва падает с ростом скорости отрыва. Если же фиксировать деформацию разрушения, то сила отрыва представляет собой произведение двух величин, одна из которых — напряжение разрушения — возрастает, а другая — размер области концентрации напряжений — падает с ростом скорости. Вследствие этого в последнем случае нужно учитывать конкретные параметры задачи.

Намного сложнее является случай, если сила отрыва прикладывается непосредственно к самой пленке без использования клейкой ленты. При использовании пленочных покрытий, таких как золото, медь, алюминий и других, необходимо решать задачу, связанную с упруго-пластическими деформациями, а это вызывает большие затруднения. Сложно применять и численные методы, которые при более простой задаче позволяют найти решение, учитывающее упруго-пластические деформации материалов с желаемой степенью точности.

В [48] представлено исследование упрощенного случая отрыва пленки, учитывающее ее пластичность. Рассмотренная модель процесса отрыва предполагала, что пластичность пленки проявляется

в существовании излома на графике зависимости кривизны пленки от прикладываемого к ней момента в отличие от чисто линейной зависимости в случае упругой деформации. Значение момента, соответствующего точке излома, определялось из экспериментов с материалом пленки. Подложка рассматривалась как упругое основание, характеризующееся линейной связью между приложенной силой и смещением в малой окрестности, включающей любую точку ее поверхности. В результате решения данной задачи было получено максимальное значение механических напряжений на границе раздела между пленкой и подложкой, обуславливающих адгезионное разрушение. Найденное значение механических напряжений выражается как функция приложенной силы отрыва, толщины и ширины отрываемой полоски пленки, а также механических констант материалов.

Когда метод отслаивания применяется к металлизированным полимерным подложкам, то учитывается текучесть материала, которая приводит к сложным зависимостям силы отслаивания от скорости отрыва. В частности, при постоянной скорости отрыва могут наблюдаться осцилляции силы отслаивания.

Несмотря на недостаточную ясность теоретических аспектов метода отслаивания и трудность нахождения связи между максимальным напряжением отрыва и прикладываемой силой P , метод отслаивания по сравнению с другими методами контроля прочности сцепления пленок обладает значительным преимуществом. Оно заключается в том, что структура пленка — подложка в процессе измерения не претерпевает никакой обработки (термической, воздействия агрессивных сред), что характерно для метода нормального отрыва. Другими словами, сила отрыва функционально зависит только от параметров нанесения пленки и не искажается в процессе измерения. Это делает данный метод незаменимым в процессах контроля качества очистки подложек и правильности выбора технологических параметров нанесения пленок.

13. Другие разрушающие методы измерения адгезионной прочности

Рассматриваемые методы измерения адгезионной прочности не получили широкого распространения и, как правило, используются только в отдельных случаях для конкретных систем пленка — подложка.

Метод центрифугирования. Данный метод предусматривает предварительное нанесение пленки на поверхность некоторого тела (подложку), которое совершает вращательное движение. Возникающая при этом центробежная сила стремится оторвать пленку от подложки. За меру адгезии принимается значение центробежной силы, действующей на единичную площадку границы пленка — подложка в момент отрыва. Можно показать, что центробежная сила

$$F = 4\pi^2 n^2 R h \rho, \quad (47)$$

где n — частота вращения центрифуги, с^{-1} ; R — радиус ротора, м; ρ — плотность, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; h — толщина отрываемой пленки, м.

Данное выражение справедливо только тогда, когда пленка в момент отделения от ротора разорвана на отдельные части. Ликвидировать сцепление отдельных частей пленки можно, сделав предварительные разрезы на ней параллельно оси цилиндра. В противном случае следует учитывать прочность самой пленки и тогда адгезионная прочность F может быть найдена из выражения

$$4\pi^2 n^2 R \rho h = Q + F, \quad (48)$$

где Q — предел прочности пленки, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

В связи с тем, что сила, действующая на пленку при центрифугировании, зависит от массы отрываемой пленки, а масса определяется толщиной пленки, существует нижняя граница толщины, меньше которой отрыв центрифугированием невозможен.

Использование обычных центрифуг, имеющих частоту вращения не более 10^4 мин^{-1} , для измерения адгезионной прочности возможно только в случае слабого сцепления покрытия. Поэтому для реализации метода приходится применять ультрацентрифуги, у которых частота вращения доходит до 10^5 мин^{-1} . Для ускорения вращения можно подвешивать ротор в вакууме и магнитном поле. Возможно использование вращающегося магнитного поля для поворота ротора. Для обеспечения подвески ротор, как правило, конструируется из магнитомягкого материала. При измерении адгезионной прочности пленок с немагнитными материалами применяют дополнительное покрытие магнитного ротора исследуемой пленкой. Верхний предел для скорости вращения ротора возникает вследствие разрушения его материала. Например, максимальная частота вращения стального ротора диаметром 0,47 см равна $3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, а при диаметре 0,3125 см можно получить $4,5 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$.

Этим методом исследована адгезионная прочность электроосажденных на сталь хромовых пленок толщиной 250 мкм. Диаметр ротора выбирался в пределах 3,175...9,525 мм, что обеспечивало получение удельной силы, прикладываемой к пленке, равной $1,13 \cdot 10^8 \text{ Па}$.

Если ту же методику применять для испаренных в вакууме пленок хрома, то для этого требуется центростремительное ускорение $3 \cdot 10^{10} g$, что технически реализовать очень трудно. Методика измерения адгезионной прочности при помощи ультрацентрифуги была применена для исследования электроосажденной меди и никеля, хрома и некоторых органических пленок [39]. Адгезионная прочность, определяемая центрифугированием, несколько ниже значения, полученного другими методами измерения. Предполагается, что этот эффект обусловлен явлениями ползучести, происходящими на границе раздела пленка — подложка (в случае цилиндра).

Методика определения адгезионной прочности центрифугированием имеет следующие преимущества: отсутствие термообра-

ботки образцов и взаимодействия их с агрессивными средами, а также относительно несложный расчет удельной силы отрыва. К недостаткам относится достаточная трудоемкость метода. Кроме того, прикладываемая сила зависит от размеров отслаиваемой пленки, которые могут иметь значительный разброс. Это заставляет проводить большое число экспериментов для определения стабильных средних значений. Метод центрифугирования применяется главным образом в исследовательских целях.

Метод вибрации. Приложение к объему пленки силы инерции используется также в вибрационном методе определения адгезионной прочности. В этом методе сила отрыва обусловлена вибрациями цилиндра с нанесенной на него пленкой и подсчитывается по формуле

$$F_{\text{отр}} = m j; \quad m = \rho h l b; \quad j = 4\pi^2 \nu^2 y.$$

Здесь m — масса пленки, кг; ρ — плотность, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$, h , b , l — толщина, ширина и длина пленки, м; j — ускорение колебательного движения, $\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$; y — амплитуда, м; ν — частота колебаний, с^{-1} .

Максимальное ускорение пленки происходит на резонансной частоте, которая для случая вибрирующего цилиндра

$$f_0 = 0,5 l \sqrt{E/\rho}, \quad (49)$$

где f_0 — резонансная частота, с^{-1} ; l — длина цилиндра, м; E — модуль Юнга, Па; ρ — плотность материала, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

В качестве материала цилиндра обычно выбирается алюминий или магний. Образцы для измерения могут прикрепляться к торцу цилиндра. Исследуемая пленка наносится на торец цилиндра. Для отделения пленок, имеющих прочное сцепление с подложкой, приходится повышать частоту колебаний. Для этого применимы пьезокристаллы. Например, с помощью кварцевого резонатора можно получить частоту порядка 12 МГц. При частоте 10 МГц образцу обеспечивается ускорение $10^9 g$, что достигается с помощью ультрацентрифуг. Эффективность ультразвукового метода повышается с увеличением массы (толщины) пленок.

Преимущества ультразвукового метода измерения адгезионной прочности заключаются в возможности определения удельного значения $F_{\text{отр}}$, а также в непосредственном приложении силы отрыва к пленке (без промежуточного тела). К недостаткам относится сложность метода, а также невозможность определения высоких значений адгезионной прочности. К результатам, полученным ультразвуковым методом, следует относиться с осторожностью. Дело в том, что на пленку действует сила, направление которой меняется, т. е. периоды отрыва сменяются периодами сжатия, что может искажать истинные значения адгезионной прочности. Кроме того, вибрационный метод измерения адгезии можно применять только в случае, если адгезия значительно меньше прочности самих пленок.

Метод истирания. Этот метод является основным для определения долговечности покрытий, которые в процессе эксплуатации

подвергаются абразивной обработке. Замечено, что при обработке поверхности тонких пленок шкуркой сопротивление истиранию зависит главным образом не от твердости покрытия, а от прочности адгезии к подложке. Метод истирания был применен для оценки адгезионной прочности алюминиевых пленок, напыленных на стекло. Истирание проводилось потоком мелких частиц карбида кремния, падающих с определенной высоты. Степень удаления материала пленки контролировалась измерением ее удельного электрического сопротивления. Сопротивление прямоугольного участка пленки в зависимости от времени истирания может быть найдено по выражению:

$$R = \frac{rl}{a(d - kt)}, \quad (50)$$

где R — сопротивление, Ом; r — удельное сопротивление, Ом/см; l — длина, см; a — ширина пленки, см; k — скорость истирания, см/ч; d — исходная толщина пленки, см; t — время, ч.

Различия в условиях напыления пленки и последующего отжига вызывали изменение адгезионной прочности, которое обнаруживалось с помощью данного метода.

Метод многократного изгиба. Этот метод является одним из основных для определения адгезионной прочности пленок, нанесенных на гибкие подложки. Он приобрел в последнее время большое значение в связи с распространением гибких плат. Метод многократного изгиба определяет не только прочность адгезии, но и прочностные свойства пленки и подложки в целом. Показателем, характеризующим прочность адгезии и прочностные свойства системы пленка — подложка, является число циклов изгиба.

Результаты испытания на многократный изгиб гибкой лавсановой ленты, на которую наносили пленку толщиной 1—2 мкм, представлены в [35]. Лента совершала возвратно поступательное движение с частотой 0,05 Гц между роликами, осуществляющими изгиб. Момент отрыва фиксировался оптическим методом. При этом фиксировалось как растрескивание пленки, так и ее адгезионное отслаивание.

Если материал полимерной подложки является эластичным, то напряжения в нем релаксируются, не вызывая разрушений. Иная картина наблюдается в хрупких материалах. При многократном изгибе под действием возникающего растягивающего напряжения на нарушаемой поверхности пленки возникают трещины. Возникнув на поверхности, трещины затем распространяются вглубь. Число циклов изгиба, которое может выдержать система пленка — подложка, сильно зависит от толщины пленки. Эта зависимость определена для пленок полистирола [35]. В табл. 4 представлена эта зависимость. Во всех случаях с увеличением толщины нанесенной пленки происходит снижение числа выдерживаемых циклов изгиба системы пленка — подложка.

Было проведено сравнение числа циклов изгиба, приводящих к отслаиванию, и адгезионной прочности, измеряемой методом

нормального отрыва. Образцы для исследований представляли собой пленки металла толщиной 3...5 мкм, напыленные в вакууме на стальную поверхность. Изгибы осуществлялись под углом 90° при радиусе закругления 1 мм. Эксперименты показали, что число изгибов растет с увеличением адгезионной прочности, измеряемой методом нормального отрыва, при этом связь линейна для достаточно тонких пленок.

Таблица 4. Влияние толщины пленки на число циклов изгиба до разрушения

Толщина пленки, мкм	8	15	20	25	30
Толщина пленки, мкм	8	15	20	25	30
Напряжение в пленке 10^{-5} Па	0,170	0,196	0,215	0,234	0,252
Число циклов до адгезионного разрушения	3	2	2	1	1
То же до разрушения пленки	6	3	1	0	0

Оценка повторяемости результатов, полученных измерением адгезионной прочности методом перегиба, представлена в [35]. Эксперименты проводились с металлизированной полиэтилентерефталатной пленкой (основа толщиной 75 мкм). При доверительной вероятности, равной 0,99, получены данные, представленные в табл. 5.

Термический метод. В основе метода измерения адгезионной прочности лежит следующая идея: если пленка химически срав-

Таблица 5. Результаты исследования повторяемости метода изгиба

Вид отрыва пленки	Разрушение пленки	Адгезионное разрушение
Число циклов до разрушения	20	7
Среднее квадратическое отклонение	1,58	1,0
Коэффициент вариации, %	7,9	14,3

ливается с поверхностью подложки, то энергия, освобождающаяся в растворе, равна теплоте растворения за вычетом энергии связи пленки с подложкой. Это изменение при выделении тепла может быть измерено при помощи микрокалориметра. Сообщается о применении данной методики для исследования адгезии металлических пленок, напыленных на подложку из NaCl [39].

Электрохимический метод. Для оценки адгезии может быть использован следующий эффект: если пленку с подложкой поместить в электролитическую ванну и приложить к пленке отрицательный потенциал, то водород начинает диффундировать из раствора через пленку к поверхности подложки. При этом пленка начинает образовывать пузыри. Устойчивость к образованию пузырей и является мерой адгезии. Данный метод применим для оценки адгезии пленок, нанесенных только на металлические подложки.

Лазерный и электронно-лучевой методы. При обработке образца импульсами излучения лазера или электронов в твердом теле

возникают механические волны, состоящие из чередующихся участков сжатия и растяжения. Если в зону действия этих волн попадает граница между пленкой и подложкой, то может возникнуть усилие отрыва. Энергия импульсов, падающих на поверхность образца, и внутренние механические напряжения, обуславливающие отрыв, связаны между собой. Это дает возможность использовать энергию импульса в момент отрыва как меру адгезии. Имеется сообщение о применении данного метода для измерения адгезионной прочности [39].

14. Неразрушающие методы измерения адгезионной прочности

Измерение адгезионной прочности с помощью неразрушающих методов основано на нахождении корреляции между значением прочности адгезии и некоторой физической характеристикой адгезионного соединения (электросопротивлением, коэффициентом поглощения излучения и т. д.). Разработка неразрушающих методов измерения адгезионной прочности чрезвычайно важна для производственных процессов контроля качества готовых изделий, так как позволит перейти от выборочного контроля, существующего в данное время, к полному контролю всей поверхности каждой готовой платы. В настоящее время предлагаемые методы имеют, как правило, сложную, неоднозначную зависимость силы сцепления с измеряемой физической величиной. По этой причине неразрушающие методы обладают малой точностью и не дают надежной гарантии качественного адгезионного соединения.

Величиной, определяющей адгезионную прочность, может служить значение переходного (контактного) сопротивления границы между пленкой и подложкой в случае, если они проводящие [35]. Общее сопротивление системы пленка — подложка

$$R_{\text{общ}} = R_{\text{п}} + R_{\text{пл}} + R_{\text{к}} + R_{\text{э}}, \quad (51)$$

где $R_{\text{п}}$, $R_{\text{пл}}$, $R_{\text{к}}$, $R_{\text{э}}$ — сопротивление подложки, пленки, контакта и электрода соответственно, Ом.

Величины, входящие в (51), кроме $R_{\text{к}}$, являются постоянными для данной системы пленка — подложка — электрод. Поэтому по измерению сопротивления $R_{\text{к}}$ можно определить истинную площадь контакта между пленкой и подложкой, что, в свою очередь, косвенно определяет их адгезионную прочность.

Методом измерения контактного сопротивления была оценена адгезионная прочность металлических пленок никеля, молибдена и вольфрама с армко-железом. Увеличение контактного сопротивления наблюдалось после отжига структур.

Использование ультразвука позволяет определять адгезионную прочность без нарушения адгезионного контакта. При прохождении звуковых волн через материалы различной плотности часть звуковых волн отражается от границы раздела этих материалов, т. е. от границы пленка — подложка. Это дает возможность опре-

делить зазор между контактирующими поверхностями. В некоторых случаях величина этого зазора пропорциональна адгезионному взаимодействию. Например, зазор толщиной 1 мкм при частоте 1 МГц отражает 95% звуковой энергии [35]. Таким образом, при помощи ультразвука можно определять места нарушения адгезионного контакта на границе между пленкой и подложкой.

Фотометрический метод. Метод основан на эффекте изменения отражательной способности той части поверхности подложки, к которой примыкает пленка. Этим методом можно оценить площадь фактического контакта пленочной системы и связать ее с адгезионной прочностью. Применялся для контроля адгезионной прочности пленок, образованных осаждением из раствора, в частности при образовании гальванических покрытий на стальной поверхности [35]

Рентгеновский метод. Рентгеновские лучи могут быть использованы для получения информации о качестве соединения эпитаксиальных пленок с монокристаллическими подложками из кремния. Данный метод основан на том, что нарушения структуры эпитаксиального переходного слоя, которые являются причиной плохой адгезии, изменяют дифракционную картину. Метод может быть использован только в частных случаях, и численное значение адгезионной прочности не может быть получено. Однако рентгеновский метод может быть совмещен с общим контролем качества эпитаксиальных слоев.

Метод измерения емкости. Метод заключается в наложении на поверхность пленки эластичного электрода и измерении емкости данной системы при высоких и низких частотах. Отношение измеренных значений емкости и является мерой адгезии. К сожалению, физическая сущность данного метода пока неясна.

Глава третья.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА НА АДГЕЗИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПЛЕНОК

15. Общая характеристика параметров, влияющих на адгезию

Создание современного автоматизированного производства, обеспечивающего получение высококачественных и надежных изделий электронной техники, затрудняется из-за недостаточной изученности влияния технологических параметров нанесения покрытий на их свойства. Трудности, с которыми сталкиваются технологи при выборе оптимальных параметров процесса изготовления изделий, заключаются в том, что при оценке влияния избранного параметра сложно сохранить постоянными другие пара-

метры. Например, при исследовании зависимости температуры подложки на свойства наносимых пленок отмечено, что повышение температуры сопровождается изменением давления и состава остаточных газов в вакуумной камере, а это дополнительно изменяет свойства получаемых пленок (в том числе и адгезию).

Другой сложностью выбора оптимальной технологии является отсутствие объективного количественного критерия оценки некоторых параметров нанесения, например частоты поверхности подложки, степени активации ее поверхности. Кроме того, имеется ряд параметров процесса нанесения, контроль которых крайне затруднен, например обратный ток масла из системы вакуумной откачки, диффузия газов из объема подложки и др.

Анализ влияния неконтролируемых и слабо контролируемых параметров процесса изготовления позволил бы построить физическую модель процесса, на основании которой можно уменьшить влияние неконтролируемых параметров. При построении физической модели важно выделить общие параметры, присущие различным способам нанесения.

Анализ основных способов нанесения покрытий, к которым относятся резистивное и электронно-лучевое испарение, ионно-плазменное и ионно-лучевое распыление, показал, что параметры, определяющие адгезию, являются общими для всех способов. Такими общими параметрами являются: качество предварительной химической очистки подложек, плазменная обработка подложек перед нанесением покрытий, температурный режим нанесения и взаимодействие потока частиц, поступающих на подложку, с остаточным газом вакуумной камеры. Технологические параметры, которые относятся к каждому конкретному способу нанесения, влияют в значительно меньшей степени. Основное отличие адгезионных свойств покрытий, наносимых различными способами, проявляется в некотором увеличении сцепления при использовании ионных методов вследствие большей энергии атомов, падающих на подложку.

Таблица 6. Влияние технологических параметров нанесения на адгезионную способность

Технологический параметр производства	Степень влияния
Химическая очистка подложек	Очень сильная
Предварительная ионная обработка	— » —
Нагрев подложек перед напылением •	Сильная
Температурный режим подложки в процессе напыления	— » —
Вакуум при напылении	Очень сильная, влияет отношение вакуума к скорости напыления подслоя
Скорость напыления подслоя	То же
Скорость напыления слоя проводника	Влияет косвенно, определяя температурный режим подложки
Толщина подслоя	Слабая
Толщина проводника	— » —

В табл. 6 представлены результаты анализа влияния важнейших технологических параметров нанесения на адгезионную способность пленок. Таблица составлена на основе литературных данных и исследований авторов этой книги.

Данная глава посвящена оценке влияния указанных в таблице технологических параметров на адгезионную прочность. Анализ параметров нанесения проводился для материалов, наиболее употребляемых при изготовлении ГИС. Особое внимание уделено плазменной обработке подложек перед нанесением покрытия — перспективному методу получения заданного значения адгезионной прочности.

16. Химическая очистка подложек перед нанесением пленок

Как уже отмечалось, необходимым условием обеспечения прочной адгезии является удаление всех видов загрязнений с поверхности подложки. Подложки, поступающие с завода-изготовителя, имеют на своей поверхности сложный спектр загрязнений — органических и неорганических, включающих материалы, попадающие при полировании и шлифовании поверхности, различные адсорбированные вещества, частицы пыли, отпечатки пальцев и т. д.

Для удаления больших количеств загрязнений с поверхности подложки, а также пыли и отпечатков пальцев может применяться механическая очистка, которая производится протиркой поверхностей щеткой или тканью в моющем растворе. Удовлетворительное качество очистки достигается использованием ткани для протирки линз. Боросиликатные стекла могут очищаться с помощью полирования в карбонате кальция, а затем травления в разбавленной гидроокиси натрия и соляной кислоте.

Эффективным способом очистки поверхности подложки от всех видов загрязнений является химическое травление поверхностного слоя. Для травления поверхности стекла могут применяться растворы плавиковой кислоты. Высокое качество очистки обеспечивается путем удаления 5-мкм поверхностного слоя стекла при обработке подложек в бифториде алюминия с наложением ультразвуковых колебаний [20]. При очистке подложек путем химического травления поверхностного слоя необходим обязательный контроль шероховатости обработанных подложек, так как она может значительно увеличиться. Если увеличение шероховатости подложек незначительно, искусственное повышение шероховатости может быть использовано для увеличения адгезионной прочности. Так, адгезия пленок к подложкам из керамики на основе окиси алюминия может быть значительно повышена за счет травливания поверхности в расплавленной щелочи NaOH [49].

Наибольшие сложности возникают при удалении органических загрязнений. Для очистки от них наибольшее распространение в технологической практике получили методы, при которых загрязнения с помощью химических реакций переводятся сначала в рас-

творимое состояние, а затем смываются с поверхности подложки. В большинстве случаев важно удалить загрязнения и при этом не разрушить поверхность подложки. В качестве реагентов в процессе химической очистки используются кислоты, щелочи, вещества, выделяющие атомарный кислород, а также органические растворители. Щелочи применяются для удаления жиров омыливанием. Очистка кислотами производится для удаления с поверхности подложки жиров и некоторых других видов окислов. При обработке кислотами следует учитывать, что некоторые из них, например концентрированная серная, вызывают обугливание органических загрязнений.

Загрязнение подложки углеводородами значительно уменьшает адгезионную прочность, так как углерод и карбиды представляют собой эффективный барьер для химической реакции между материалами пленки и подложки. Соединения углерода зачастую адсорбируются на поверхности подложки из атмосферы при неправильном хранении или касании подложек руками. Наиболее эффективная обработка подложек для удаления соединений углерода — их окисление, например, при помощи дихромата калия, перекиси водорода, нагрева подложек на воздухе, обработки в кислородной плазме.

Высокое качество очистки обеспечивается при обработке подложек в парах кипящего растворителя. При этом растворитель, конденсируясь на поверхности подложки, растворяет загрязнения и стекает в ванну. Этим достигается удаление загрязненного растворителя с поверхности подложки и поступление свежего раствора на обрабатываемую поверхность. При данном процессе отсутствует повторная адсорбция загрязнений на подложку. Особенно эффективен для обработки подложек в парах изопропиловый спирт.

Для повышения активности процесса химической очистки применяется нагревание реактивов и приложение ультразвуковых колебаний. Процессы с применением ультразвуковых колебаний особенно эффективны для удаления механических загрязнений (пыли) и отпечатков пальцев. Важным преимуществом ультразвуковой обработки является способность кавитационных пузырьков проникать в глубокие поры и трещины материала, которые не поддаются очистке никакими другими способами. Наиболее эффективно ультразвуковая очистка происходит при частотах 20...40 кГц. Это объясняется тем, что при таких частотах газовые пузырьки имеют большие размеры и при кавитации выделяют больше энергии. Кроме того, при этих частотах вибрируют сами образцы, что способствует дополнительной очистке. При ультразвуковой очистке легкодеформируемых подложек целесообразны ультразвуковые колебания с частотой 400 кГц, так как применение более низких частот может деформировать или разрушить образцы. Высокочастотные ультразвуковые колебания обеспечивают высокое качество очистки изделий, имеющих отверстия, канавки и другие углубления. При частотах около 400 кГц эффектив-

Удаление изотропилового спирта с поверхности подложек перед нанесением пленок осуществляется прогревом. Следует отметить, что обработка ситалловых подложек в растворителях с наложением ультразвуковых колебаний может сопровождаться появлением микротрещин в поверхностном слое подложки, поэтому при высоких требованиях к качеству поверхности последняя операция приведенного цикла очистки проводится без наложения УЗК.

Иногда в технологии применяется сушка в печи при температуре около 300°C в атмосфере аргона. Эксперименты, проводимые на подложках, очищенных с применением сушки в аргоне, а также без нее не показали значительной разницы в прочности адгезии.

В последние годы в электронной промышленности возникла потребность в металлизации подложек на основе полимерных материалов. Адгезионная способность у металлических структур к полимерным подложкам, как правило, меньше, чем у подложек из неорганических материалов, вследствие низкой прочности полимера (низкая прочность приводит к когезионному типу разрушения). Из-за недостаточной адгезии металлизации к подложкам из неорганических материалов приходится увеличивать эффективную площадь адгезионного контакта созданием микрошероховатости подложки путем химического подтравливания. В некоторых случаях удастся модифицировать поверхность подложки химическим путем.

В [3] проводилось исследование химических способов обработки поверхности полиимидной пленки с целью повышения сцепления с металлизацией. Нейдено, что оптимальной является обработка хромовой смесью на основе горячей разбавленной серной кислоты с последующей сушкой в потоке газа при 300°C. После указанной обработки полиимидная пленка обладает очень хорошей смачиваемостью и высокой адгезионной прочностью металлизации (12... 15 МПа). Электронно-микроскопические исследования показали, что данная обработка ведет к увеличению размеров микровыступов на поверхности полиимида до 0,8 мкм по длине и 0,15 мкм по высоте. Попытка найти способ повышения адгезионной прочности при металлизации полиэтилентерефталатной пленки предпринята в [38], но оптимальный вид обработки найти не удалось. Практика показала, что любая обработка данного материала снижает адгезионную прочность.

17. Очистка подложек нагревом

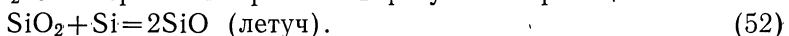
Эффект очистки нагревом объясняется: а) термодесорбцией; б) химическими реакциями с газами атмосферы, в результате которых образуются летучие соединения. При нагреве подложек в среде, содержащей кислород (часто это делается обжигом в пламени), важно так подобрать параметры очистки, чтобы предотвратить неполное сгорание загрязнения, которое приводит к образованию сажи на подложке. Кроме того, важно обеспечить однородный нагрев, так как невыполнение этого условия может

привести к большим механическим напряжениям и разрушению подложки.

Очистка стеклянных подложек производилась протиркой ватным тампоном с последующей обработкой в горячей воздушной струе [29]. При этом адгезионная прочность тонкопленочной структуры хром—медь, которая напылялась на очищенное данным способом подложки, была удовлетворительной. Следует иметь в виду, что нагрев стеклянных подложек выше 200° может вызвать возникновение микрошероховатости поверхности подложек [50].

Возможно применение очистки подложек нагревом в вакуумной камере, который производится непосредственно перед напылением. Отметим, что температуру прогрева следует выбирать с особой тщательностью, так как при перегреве возможно загрязнение поверхности подложек вследствие диффузии веществ из их объема.

Нагрев в глубоком вакууме может быть применен для удаления SiO_2 с поверхности кремния в результате реакции



Очистка по реакции (52) возможна из-за того, что температура испарения монооксида кремния значительно ниже, чем двуокиси (обычно выбирается температура 1200°C, время обработки — несколько минут). Состав поверхности кремния после очистки нагревом необходимо контролировать, так как при температуре выше 1000°C возможна диффузия адсорбированного на кремнии кислорода внутрь подложки [6].

18. Ионно-плазменная обработка подложек как средство очистки

Очистка подложек падающими ионами, в том числе в плазме тлеющего и ВЧ разряда, относится к наиболее перспективным видам обработки, так как позволяет обрабатывать подложки в вакуумной камере непосредственно перед нанесением пленки и тем самым исключить повторное загрязнение подложки. Кроме того, данный вид обработки представляет собой стабильный технологический процесс, так как свойства разряда определяются электрическими параметрами цепи и легко контролируются. Ионы способны удалить любые виды загрязнений. Очистка поверхности подложки при ионной обработке происходит вследствие:

- 1) десорбции загрязнений, происходящей под ударами ионов, электронов и нейтральных частиц¹;
- 2) фотодесорбции под действием ультрафиолетового излучения из ионного источника или области тлеющего разряда;
- 3) термодесорбции загрязнений из-за нагрева подложки падающими частицами, а также рекомбинации на ее поверхности;

¹ Падение потока ионов на подложку, как правило, сопровождается попаданием на подложку электронов и быстрых нейтралов, которые образуются от взаимодействия ионов с молекулами остаточной атмосферы в вакуумной камере. Кроме того, электроны образуются за счет вторичной эмиссии с поверхностей, окружающих подложку.

4) реакции органических загрязнений с атомарным кислородом, в результате чего образуются газообразные соединения, которые откачиваются вакуумной системой¹;

5) изменения структуры и фазового состава поверхности подложек под действием быстрых частиц.

Механизм 5) обуславливает активацию поверхности подложки, которая заключается в разрыве поверхностных связей подложки, вследствие чего облегчается процесс образования новых связей.

В случае плазменной обработки подложек главными механизмами очистки являются 4) и 5). При обработке быстрыми ионами из автономного источника преобладают механизмы 1), 4), 5).

Из различных видов предварительной ионной обработки подложек наибольшее распространение на практике получила очистка в тлеющем разряде, так как она обеспечивает достаточно равномерную обработку всей площади подложки. (Для равномерной обработки подложек необходимо лишь приблизительное равенство площадей подложки и электрода очистки.) Кроме того, конструкции монтируемых в вакуумную камеру электродов тлеющего разряда лучше совместимы с типами производственных вакуумных установок. Поэтому уделим основное внимание рассмотрению процессов обработки в тлеющем разряде.

Экспериментальное оборудование для плазменной обработки подложек описано в [51]. Для образования тлеющего разряда в вакуумной камере должны быть установлены два электрода (во многих случаях роль одного из электродов выполняет вакуумная камера), на которые подается потенциал 500 В и выше. Иногда на электроды подается переменное напряжение. Так как плазма разряда переменного тока низкой частоты аналогична плазме положительного столба тлеющего разряда постоянного тока, то обработка подложек в разряде переменного тока рассматриваться не будет. Электроды для обработки, как правило, изготавливаются из алюминия, так как при этом уменьшается вероятность загрязнения поверхности подложки из-за малого значения коэффициента распыления алюминия.

В случае проводящей подложки эффективная очистка может быть произведена распылением по механизму 1). Для данной цели подложка соединяется с отрицательным полюсом источника напряжения, и она подвергается интенсивному травлению положительными ионами разряда, имеющими энергию порядка сотен электронвольт. Скорость распыления металлических подложек

$$\omega = k \left(\frac{U_k I}{d_k p^2} \right), \quad (53)$$

где U_k — напряжение между электродами, В; I — ток разряда, А; d_k — длина катодного темного пространства, м; p — давление газа, Па; k — коэффициент пропорциональности.

¹ Атомарный кислород образуется при столкновении быстрых электронов и ионов с молекулами остаточного газа.

Процесс очистки проводящих подложек с помощью катодного распыления разработан достаточно хорошо. Менее ясен процесс плазменной очистки подложек из диэлектрика. Для распыления диэлектрика может быть использован ВЧ разряд, возможно также применение для очистки разряда постоянного тока. В технологии подготовки подложек для напыления зачастую нежелательно сильно распылять верхний слой подложки, необходимо лишь обеспечивать высокую степень адгезии. Для этой цели удобно использовать обработку подложек тлеющим разрядом постоянного тока. По сведениям некоторых авторов эффективная очистка с использованием тлеющего разряда возможна только в среде кислорода. Улучшение адгезионной способности, обусловленное обработкой подложек в тлеющем разряде в среде кислорода, было отмечено при напылении многих металлов, в том числе золота. Можно предположить, что кислород усиливает диффузию золота в подложку. Обработка подложек в тлеющем разряде в среде кислорода сильно изменяет свойства материала подложки. Если реакция кислорода с материалом подложки нежелательна, то очистку можно проводить в среде инертных газов. В этом случае эффект повышения адгезионной способности подложек обусловлен механизмом 1).

Материал подложек и плазма между собой сложно взаимодействуют, что затрудняет практическое использование процесса ионно-плазменной обработки. В плазме одновременно происходит несколько процессов, по-разному влияющих на адгезионные свойства поверхности подложек.

Побочные эффекты, стимулированные действием плазмы. При неверно избранных параметрах плазменной обработки на поверхности подложек может образоваться пленка полимера под действием бомбардировки электронами паров масла в вакуумной камере. Особенно часто этот эффект возникает при использовании в диффузионном насосе силиконовых масел. Рост пленки полимера, появляющейся под действием электронной бомбардировки в вакуумной камере электронного микроскопа, происходит со скоростью от 0,5 до 50 нм/ч. Благоприятные условия для роста полимерной пленки возникают при использовании тлеющего разряда с заземленным анодом, так как в этом случае отрицательный электрод является инжектором электронов с энергией до нескольких сотен электронвольт. Источниками углеводородов, которые образуют полимерную пленку, являются: недостаточно чистая вакуумная оснастка, обратный поток масла из системы откачки и различные органические материалы, которые присутствуют в вакуумной камере, так как под действием электронной и ионной обработки в тлеющем разряде эти материалы могут выделять углеводороды. Скорость роста полимерной пленки на диэлектрической подложке уменьшается при удалении подложки от края катодного (темного) пространства. Роста полимерной пленки не происходит, если подложка затенена от катода.

Исследования условий образования и роста полимерной пленки

под действием потока электронов показали [52], что рост полимеров характеризуется важной особенностью: при увеличении температуры подложки и уменьшении плотности потока электронов рост пленки замедляется, а при некоторых критических значениях этих величин вовсе прекращается. Условие образования полимерной пленки выражается соотношением

$$I > a \exp(-E/kT), \quad (54)$$

где I — интенсивность электронного потока, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$; T — температура подложки, К; k — постоянная Больцмана, константы a и E определяются экспериментально и в случае подложки из молибдена они равны $10^{34} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и 119 кДж/моль соответственно.

Для уменьшения эффекта полимеризации в плазме можно использовать затенение подложки металлическим экраном, который препятствует попаданию на подложку быстрых электронов, а следовательно, и образованию на ней полимеров.

Другим нежелательным явлением, сопровождающим процесс обработки подложек в тлеющем разряде, является перенос материала с электрода очистки на подложку. Для уменьшения данного эффекта следует выбирать материал электрода с малым коэффициентом распыления, а расстояние подложка — электрод и давление в вакуумной камере должны быть максимальными. Процент распыленного вещества, достигающего подложки, определяется по соотношению

$$\beta = \frac{M\lambda}{D} \left[1 - \exp\left(-\frac{D}{M\lambda}\right) \right], \quad (55)$$

где D — расстояние между мишенью и подложкой, м; λ — средняя длина пробега, м; M — число Маха (можно принять, что $M \approx 1,5$); β — часть распыленного с электрода материала, достигающего подложки.

Другим источником загрязнения поверхности подложки при обработке ее в тлеющем разряде является эффект распыления металлического подложкодержателя. Это явление возникает, если схема подключения электродов очистки предусматривает заземление отрицательного электрода (например, на промышленной установке вакуумного напыления УВН-71П-3). В этом случае поверхность подложкодержателя, как и всей вакуумной камеры, является катодом, который подвергается распылению из-за бомбардировки быстрыми положительными ионами. Эффект загрязнения подложки материалом подложкодержателя, как правило, бывает весьма значителен, так как в этом случае согласно (55) поток атомов на подложку велик из-за малости D (здесь $D < 1 \text{ мм}$).

Практика показала, что при обработке подложек из ситалла в течение 1...2 мин в тлеющем разряде с заземленным катодом на краю подложек визуальное наблюдается темный налет, который представляет собой распыленный материал подложкодержателя. Адгезия на загрязненных местах подложки практически отсутствует. Для исключения распыления подложкодержателя следует электрически изолировать его от «земли», при этом потенциал

подложкодержателя станет «плавающим», т. е. будет приблизительно равен потенциалу анода. Данное изменение потенциала подложкодержателя влечет за собой уменьшение энергии падающих на его поверхность ионов, что, в свою очередь, ухудшит эффект распыления [53].

Другой возможной причиной сильного распыления материала подложкодержателя и технологической оснастки вакуумной камеры является возникновение эффекта «полого катода». Полый катод образуется у поверхности проводящей технологической оснастки при заземлении отрицательного выхода источника питания. Необходимым условием возникновения данного эффекта является наличие вогнутости «земляной» поверхности. Явление полого катода заключается в осцилляциях электронов в полостях и вогнутостях поверхности, что приводит к возрастанию количества носителей тока в плазме и в конечном итоге к увеличению эффекта распыления. Полый катод наблюдается как светящееся пятно у поверхности. Чтобы подложка не загрязнялась вследствие явления полого катода, нужно исключить полости и вогнутости технологической оснастки, находящейся в области подложки.

Параметры, определяющие эффективность плазменной обработки. Сложность оценки эффективности технологического применения тлеющего разряда связана с тем, что в нем имеется несколько зон, которые совершенно по-разному действуют на обрабатываемую подложку. Этими зонами являются: область положительного столба тлеющего разряда, зона отрицательного свечения и область катодного темного пространства. Кроме того, оптимальная зона обработки определяется химическим составом материала подложки. Практика показывает, что параметрами тлеющего разряда, от которых зависит эффективность очистки диэлектрика, являются: геометрия расположения подложки (этим определяется зона обработки), время обработки подложки, мощность разряда и давление остаточных газов в вакуумной камере.

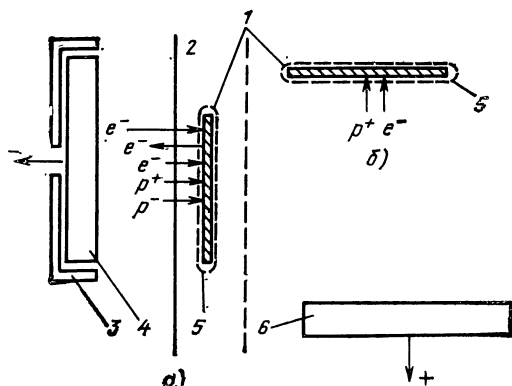
Перечисленные параметры обработки в тлеющем разряде являются связанными величинами: рост давления ведет к росту тока разряда и мощности, уменьшение давления увеличивает размеры катодного темного пространства, рост мощности разряда слабо уменьшает размеры катодного пространства.

Рассмотрим влияние расположения диэлектрической подложки в области тлеющего разряда на адгезию напыляемых пленок. С точки зрения технологического применения представляет интерес две основные зоны тлеющего разряда: область отрицательного свечения и область положительного столба (третья основная область тлеющего разряда — зона катодного темного пространства неприемлема для обработки, так как при расположении в ней подложки значительной площади происходит разрыв цепи тока и разряд гаснет). Расположение зон тлеющего разряда относительно электродов показано на рис. 16. Указанные зоны отрицательного свечения и положительного столба сильно различаются характеристиками заряженных частиц: по их энергии, составу и направле-

ниям движения. Если в области положительного столба средняя энергия частиц мала, то в области отрицательного свечения заряда она значительно выше, так как в нее проникают быстрые электроны из катодного темного пространства. Кроме того, в области положительного столба движение всех видов частиц хаотич-

Рис. 16. Расположение подложки в различных зонах тлеющего разряда:

а — подложка в зоне отрицательного свечения; *б* — подложка в зоне положительного столба: 1 — слой дебаевского экранирования; 2 — отрицательное свечение; 3 — экран; 4 — катод; 5 — подложка; 6 — анод; (e^- — электроны, p^+ — положительные ионы, p^- — отрицательные ионы)



но, а в области отрицательного свечения имеется некоторая направленная составляющая. Диэлектрическая подложка не является частью цепи разряда, и суммарная плотность тока из плазмы на ее поверхность должна быть равна нулю. По этой причине ионный ток на поверхность диэлектрика обязательно должен сопровождаться равным электронным током. В случае очистки диэлектрика правильней говорить не об ионной обработке поверхности, а об ионно-электронной.

Обработка диэлектрической подложки, помещенной в выбранную область тлеющего разряда, определяется характеристиками частиц, падающих на подложку. Считается, что эффекты очистки связаны в первую очередь с ионами различных знаков, бомбардирующими поверхность, вследствие их распыляющей способности (бильярдный эффект), тогда как роль электронов сводится в основном к нагреву поверхности. Основными характеристиками ионного потока, падающего на подложку, являются ионный ток I_i и средняя энергия ионов ϵ_i . Величина ϵ_i связана со средней энергией ионов ϵ'_i той области разряда, в которую помещена подложка, но не равна ей, так как между областью разряда и поверхностью подложки находится дебаевский слой с разностью потенциалов ΔU . В случае малой величины ϵ'_i значение ΔU определяет энергию падающих ионов. Если ионы имеют большую энергию ϵ'_i , то падение напряжения ΔU либо ускоряет, либо замедляет ионы. Таким образом, эффект обработки подложки определяется локальными характеристиками той области тлеющего разряда, в которую помещается подложка: концентрацией ионов и электронов n_i , n_e средней энергией ϵ_i , ϵ_e , наличием направленной состав-

ляющей потока электронов и ионов в данном месте разряда, а также дебаевской разностью потенциалов ΔU . Для оценки воздействия разряда на поверхность желательно определить указанные величины.

Обработка диэлектрика в области положительного столба тлеющего разряда. Влияние времени обработки. При обработке диэлектрической подложки в области положительного столба тлеющего разряда (низкотемпературной плазме) возможно аналитическое описание процессов с достаточной степенью точности. В этой зоне тлеющего разряда при помощи хорошо изученной методики зондов можно определить концентрации и энергии заряженных частиц. Как показали измерения, в положительном столбе отсутствуют направленные потоки частиц и их движение вне дебаевского слоя является хаотическим. Отмечено, что в данной области средняя энергия ионов много меньше величины ΔU и эффекты обработки подложки связаны с величиной энергии, приобретаемой ионами в дебаевском слое.

Результаты экспериментального исследования влияния обработки подложек из различных материалов в области положительного столба на адгезионную способность представлены на рис. 17.

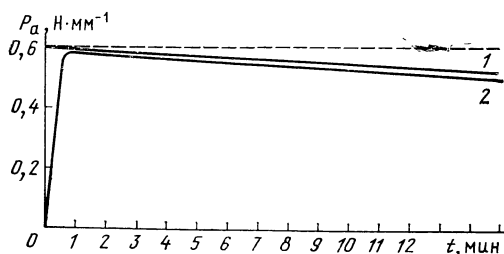


Рис. 17. Зависимость адгезионной прочности тонкопленочной структуры хром—медь от времени обработки подложек из ситалла СТ-50-1 в области положительного столба тлеющего разряда [54]:

1 — образцы, прошедшие цикл химической очистки; 2 — образцы без химической очистки

Практика показала, что на подложки из различных видов керамики и ситаллов обработка в положительном столбе тлеющего разряда действует подобно химической очистке в окислителях. Штриховая линия на рис. 17 соответствует адгезионной прочности подложек из ситалла, очищенных химически без применения плазмы. Если образцы из ситалла химически очистить, то их дополнительная обработка в положительном столбе практически не окажет влияния на адгезионную прочность напыленных пленок. На таких подложках отмечено лишь незначительное ухудшение (на 5...10% первоначального значения) адгезионной способности при малых (от 1 до 30 с) временах обработки в плазме. При дальнейшем повышении времени обработки в плазме (свыше 30 с) адгезионная способность практически не изменяется [54]. Данный эффект незначительного уменьшения адгезии при малых временах обработки подложек, по-видимому, связан с попаданием на поверхность подложки загрязнений, испаряющихся с электрода очистки и близлежащей технологической оснастки. При более длительной обработке подложек в плазме данный вид загрязнений удаляется с их поверхности. Если время обработки подложек из названных

материалов в положительном столбе составляет несколько минут, то наблюдается незначительное снижение адгезионной способности с ростом времени обработки, равное в среднем 5...10% первоначального значения. Уменьшение адгезии при длительной обработке подложек в области положительного столба тлеющего разряда связано с общей загрязненностью технологической оснастки внутри вакуумной камеры — возникает диффузионный поток загрязнений на поверхность подложки.

Если предварительная химическая очистка подложек не применялась (подложки загружались в вакуумную камеру сразу после извлечения из заводской упаковки), то при обработке данных подложек в плазме положительного столба наблюдается почти мгновенное удаление большинства загрязнений с их поверхности. Этот эффект проявляется в возрастании адгезии напыляемого покрытия до величины, соответствующей адгезии на химически очищенных подложках, причем это возрастание наблюдается после нескольких секунд обработки подложек. При дальнейшем увеличении времени обработки подложек их адгезионная прочность почти не меняется и определяется описанными выше процессами диффузии загрязнений в вакуумной камере (кривая 1 на рис. 17).

Сравнение результатов обработки подложек плазмой и их химической очистки позволяет сделать вывод, что основным механизмом очистки подложек в плазме положительного столба является:

а) окисление органических материалов атомарным кислородом в разряде с последующим образованием летучих веществ, которые откачиваются вакуумной системой;

б) нагрев и испарение загрязнений, обусловленные повышением температуры поверхности подложки. Механизм распыления поверхностного слоя маловероятен, так как энергия падающих на подложку ионов в области положительного столба составляет 5...8 эВ, а порог распыления большинства материалов превышает 15 эВ. Например, порог распыления SiO_2 равен 16 эВ.

Принципиально другая ситуация возникает при обработке в плазме положительного столба подложек из полимерных материалов (в частности, полиимидной пленки). В этом случае энергия падающих ионов становится соизмеримой с энергией связи молекул полимера. Вследствие этого ионы положительного столба вызывают не только удаление органических загрязнений с поверхности подложки, но и перестройку всего поверхностного слоя, в том числе разрыв химических связей. Обработка подложек из полиимидной пленки приводит к значительному (до 10 раз) повышению адгезионной способности по сравнению с необработанными подложками. Увеличение адгезии происходит как на полиимидной пленке, прошедшей цикл химической обработки, так и на необработанной пленке. Предполагается, что при плазменной очистке полиимидной пленки в газовом разряде разрываются поверхностные связи и образуются активные групп вида

—ОН, —COOH, —С, =О и др.

(56)

Таким образом, эффективность обработки подложек из ситаллов, стекол и алюмоокисной керамики в области положительного столба приблизительно равна эффективности химической очистки. При этом удаление загрязнений с поверхности подложки происходит в течение первых нескольких секунд плазменной обработки, дальнейшее увеличение времени обработки к изменению адгезии не приводит. Противоположно этому при обработке полиимидной пленки в области положительного столба происходит увеличение адгезии напыляемой пленки, и очистку полиимида в данной области тлеющего разряда можно рекомендовать для применения на практике.

Обработка диэлектрика в области отрицательного свечения тлеющего разряда. Влияние времени обработки. Совершенно другими эффектами характеризуется обработка диэлектрических подложек в области отрицательного свечения тлеющего разряда. Это отличие обусловлено иными характеристиками частиц разряда в данной области. Особые свойства области отрицательного свечения объясняются проникновением в нее быстрых электронов из зоны катодного темного пространства. Это приводит к повышенной электронной температуре и большей концентрации заряженных частиц по сравнению с областью положительного столба. По некоторым данным [55] в область отрицательного свечения проникает поток быстрых отрицательных ионов, ускоряемых в области катодного темного пространства. Это также оказывает влияние на свойства данной области. Собственно область отрицательного свечения плазмой не является — там имеется избыток положительного заряда.

На рис. 18 представлены результаты исследования эффективности обработки различных диэлектриков в области отрицательного свечения тлеющего разряда постоянного тока. Адгезия на керамических подложках, прошедших данную обработку, возрастает с увеличением времени обработки пропорционально $a\sqrt{t}$ (t — время обработки; a — некоторый коэффициент, зависящий от мощности разряда). При этом прочность адгезии через 2...3 мин обработки приблизительно на порядок превышает значение, достигаемое только химической очисткой подложек. Адгезионная способность зависит от мощности разряда (I —4 на рис. 18), ее увеличение связано с возрастанием мощности.

Если сравнить возрастание адгезии при обработке в отрицательном свечении ситалловых подложек, прошедших химическую очистку, и неочищенных подложек, то видно, что кривые роста адгезии очень близки (1 и 2 на рис. 18). Это означает, что обработка в отрицательном свечении тлеющего разряда обеспечивает удаление органических загрязнений, причем этот процесс завершается в течение нескольких секунд.

Особенностью воздействия области отрицательного свечения на полиимидную пленку ПМ-1 является уменьшение адгезии напыляемой пленки в результате обработки. Детальный механизм данного явления неизвестен. Обработка в отрицательном свечении

приводит к изменению цвета поверхности полиимидной пленки, что может говорить о ее структурно-фазовых изменениях.

Обработка подложек в области отрицательного свечения тлеющего разряда сопровождается значительной большей скоростью нагрева, чем обработка в области положительного столба. По этой причине иногда происходит растрескивание подложек вследствие возникновения в них термических напряжений. Данный эффект чаще происходит с подложками из стекла и ситаллов, чем с алюмоокисной керамикой. Чтобы избежать случаев растрескивания подложек, необходимо опытным путем установить значение максимального тока обработки для используемых вакуумных установок. В частности, по этой причине на установке УВН-71П-3 не следует увеличивать ток разряда более 100 мА.

Процессы, происходящие в области отрицательного свечения. Для выбора оптимальных условий обработки диэлектрических подложек в области отрицательного свечения тлеющего разряда, а также для учета побочных эффектов данного процесса следует выяснить его физический механизм.

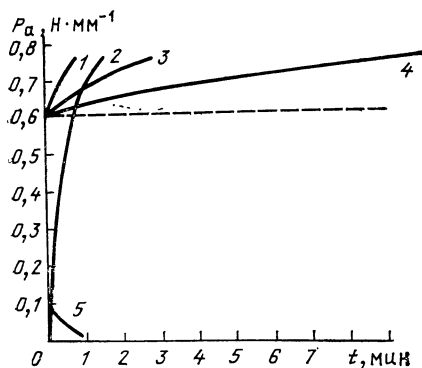


Рис. 18. Зависимость адгезионной прочности тонкопленочной структуры хром—медь от времени обработки подложки из различных материалов в области отрицательного свечения тлеющего разряда [54]:

1—4 — подложки из ситалла СТ-50-1; 5 — подложки из полиимидной пленки ПИМ-1; 1—5 — подложки, прошедшие предварительную химическую очистку; 2 — подложки без предварительной химической очистки; 1, 2 — мощность разряда 15 Вт, 3 — 10 Вт, 4 — 5 Вт

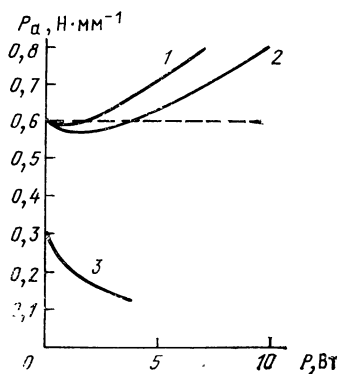


Рис. 19. Зависимость адгезионной прочности тонкопленочной структуры хром—медь от мощности тлеющего разряда при обработке подложек из различных материалов:

1, 2 — подложки из ситалла СТ-50-1, обрабатываемые в области отрицательного свечения; 3 — из полиимидной пленки ПИМ-1, обрабатываемые в области положительного столба; 1 — измерение проводилось в центре подложки; 2 — измерение проводилось в углу подложки; время обработки во всех случаях 4 мин; все подложки прошли цикл химической очистки

Прямое измерение физических характеристик области отрицательного свечения тлеющего разряда (концентрации заряженных частиц и их средней энергии) крайне затруднительно. Это связано с невозможностью применения традиционной зондовой методики, которая основана на пренебрежении вторичной электронной эмис-

сией (ВЭЭ) с поверхности зонда. В области же отрицательного свечения пренебрегать ВЭЭ нельзя, так как на зонд попадают «горячие» электроны из катодного темного пространства, которые вызывают сильную вторичную эмиссию с зонда. Кроме того, сложной экспериментальной задачей является определение потенциала поверхности подложки, так как у диэлектрика, как правило, относительно высок коэффициент ВЭЭ и его измерение характеризуется значительной погрешностью. При неопределенном коэффициенте ВЭЭ ожидаемый потенциал диэлектрика относительно плазмы может иметь любой знак и быть большим по значению. Все это не позволяет прямыми методами измерить дебаевскую разность потенциалов ΔU и найти поток и энергию бомбардирующих подложку частиц.

В [56] была предпринята попытка по косвенным признакам оценить дебаевскую разность потенциалов ΔU у поверхности проводящей подложки, помещенной в область края отрицательного свечения. И хотя поставленная задача полностью не была решена, удалось получить интересные результаты, показывающие, что потенциал тела, помещенного на край отрицательного свечения, очень сильно зависит от состояния поверхности тела. Это обусловлено тем, что свойства поверхности определяют интенсивность ее ВЭЭ. К сожалению, в публикациях отсутствуют экспериментальные данные о дебаевской разности потенциалов у поверхности диэлектрика, помещенного в область отрицательного свечения, что необходимо для построения точной физической модели процесса.

В [55] высказано предположение, что изменение свойств диэлектрических подложек, обрабатываемых в области отрицательного свечения, вызвано бомбардировкой отрицательными ионами большой энергии, которую они приобретают в катодном темном пространстве. Высокоэнергетичные ионы отсутствуют в области положительного столба, и этим объясняется меньшая эффективность обработки керамических подложек в этой области.

Влияние мощности тлеющего разряда во время обработки подложки на адгезию напыляемого покрытия. Другим важнейшим параметром процесса обработки подложек в тлеющем разряде является мощность разряда. Мощность разряда зависит от многих факторов: давления и состава газов в вакуумной камере, расположения электрода очистки, конструктивных особенностей вакуумной оснастки. Влияние мощности разряда на адгезионную прочность при обработке подложек из различных материалов показано на рис. 19.

При обработке подложек из неорганических материалов в области отрицательного свечения тлеющего разряда отмечается общая тенденция возрастания прочности адгезии с увеличением мощности разряда. Исключение составляет интервал небольших мощностей (менее 4 Вт), где адгезионная прочность уменьшается. Отмеченное изменение прочности адгезии при малой мощности разряда, а также ее заниженное значение на краю подложки

по сравнению с центром объясняется диффузией загрязнений с поверхности электрода и вакуумной оснастки на подложку. Этот процесс диффузии загрязнений имеет место во всех случаях после включения разряда, но при больших значениях мощности эффект очистки превалирует.

При обработке полиимидной пленки в области положительного столба разряда прочность адгезии напыленных пленок падает при возрастании мощности разряда. Механизм данного явления пока неясен.

Влияние других параметров очистки в тлеющем разряде на адгезионную способность. Кроме ранее названных параметров, на эффективность обработки подложек в тлеющем разряде сказываются давление и состав газов в вакуумной камере, а также расстояние от подложки до электрода.

Влияние состава газовой смеси, в которой производится обработка тлеющим разрядом, исследовано недостаточно. При оценке влияния на адгезию данного параметра обработки возникает принципиальная трудность получения достаточно чистой газовой смеси (контролируемого состава). Дело в том, что даже при заполнении объема вакуумной камеры высокочистыми газами рабочая смесь загрязняется вследствие десорбции посторонних газов со стенок вакуумной камеры. Поток десорбированных газов резко усиливается при действии тлеющего разряда. Среди десорбируемых газов всегда присутствуют пары воды, которые в плазме разлагаются на радикалы, в том числе на атомарный кислород. Образование атомарного кислорода приводит к более эффективной очистке подложек, но затрудняет интерпретацию получаемых результатов.

Отсутствие преимущества обработки в каком-либо газе по сравнению с очисткой в атмосфере воздуха, а также трудности поддержания стабильного состава газовой смеси в вакуумной камере позволяют рекомендовать для производственных целей очистку в атмосфере воздуха, так как только в этом случае можно получить достаточно слабое изменение состава в процессе плазменной обработки.

Давление газа, а также расстояние подложка — электрод влияют на эффективность обработки косвенно, через другие параметры. В частности, давление газа определяет мощность разряда, а также ту область, в которой подложка будет обработана. При повышении давления в камере мощность разряда растет (для средних и низких давлений), а область положительного столба приближается к электроду очистки. Для определенного состава газа произведение давления в камере на размер катодного темного пространства есть величина постоянная. Очевидно, что расстояние подложка — электрод также определяет ту область тлеющего разряда, в которой обрабатывается подложка, но точный выбор области очистки проще осуществить давлением. В слабой степени расстояние подложка — электрод влияет на мощность разряда (если только данное расстояние не соизмеримо с размером катодного

темного пространства. В этом случае при уменьшении расстояния мощность разряда резко падает и разряд может погаснуть).

Изменяя давление, удобно выбирать требуемую область очистки, если расстояние от подложки до электрода очистки приблизительно равно 10...30 мм, точное значение расстояния определяется конструктивными особенностями применяемого оборудования. При этом для таких материалов, как стекла, ферриты, керамики, ситаллы, требующие для очистки создания области отрицательного свечения на их поверхности, давление выбирается около 5...10 Па. Ток электрода используется достаточно большой — более 50 мА для движущихся подложек. При обработке в разряде полиимидной пленки давление в камере увеличивается до 50 Па и этим обеспечивается очистка пленки в положительном столбе разряда; ток для обработки данного материала выбирается не более 10...20 мА.

Форма обрабатывающего электрода принципиального значения не имеет, следует лишь учитывать, что область отрицательного свечения образуется на определенном расстоянии от катода, а на большем расстоянии простирается область положительного столба. Поверхность подложки, как правило, плоская, следовательно, наиболее предпочтительна плоская форма электрода. Всю поверхность электрода, кроме рабочей, обращенной к подложке, следует защищать металлическим экраном, расположенным на расстоянии 2...3 мм от электрода, для исключения распыления металла. По той же причине на подложкодержателе не должны быть острые выступы.

Точное расположение подложки в области отрицательного свечения тлеющего разряда находится экспериментально для каждого конкретного вида вакуумной установки и конструктивных особенностей разрядного устройства.

19. Применение ионно-лучевой обработки подложек для повышения адгезионной прочности

Иногда для улучшения адгезионной способности поверхности подложки используется обработка потоком ионов с энергией в несколько килоэлектронвольт из автономного ионного источника. В данном случае эффект повышения адгезионной прочности связывается в основном с распылением поверхностного слоя вещества падающими ионами, так как они обладают значением энергии, намного превышающим пороги распыления материалов, используемых в микроэлектронике. К преимуществам ионно-лучевой обработки следует отнести большую концентрацию энергии в ионном пучке по сравнению с тлеющим разрядом, а также более глубокий вакуум работы ионных источников. Недостатки данного метода связаны с более сложным применяемым оборудованием и в связи с этим плохой совместимостью ионных источников с серийными промышленными установками вакуумного напыления. Кроме того, к недостаткам ионно-лучевой обработки относятся:

трудность получения однородного ионного пучка большого сечения и вследствие этого сложность обработки подложек большой площади. Несмотря на эти трудности использование ионно-лучевой обработки подложек перспективно из-за ее хорошей управляемости и возможности автоматизации процесса обработки.

Подробный обзор конструкций ионных источников, а также эффектов, сопровождающих ионную обработку, представлен в [51]. Спецификой обработки поверхности диэлектрика ионным пучком является то, что в этом случае необходима нейтрализация положительного заряда, возникающего на поверхности подложки. Наиболее просто это может осуществляться потоком электронов, образующихся посредством эмиссии с поверхности держателей и корпуса ионного источника. Но лучший эффект нейтрализации достигается введением в ионный пучок накаляемого катода, при этом нейтрализация ионного пучка осуществляется термоэлектронами. Типичное значение скорости распыления поверхности диэлектрика ионным пучком от автономного источника с использованием нейтрализации составляет несколько микрометров в час.

В силу высокой удельной мощности ионного пучка ионно-лучевая обработка применима для удаления значительных количеств загрязнений с поверхности подложки, возможно также применение данного метода для удаления фоторезиста в процессах фотолитографии. Хорошие результаты были достигнуты при ионно-лучевой очистке отверстий в диэлектрике, подготавливаемых для напыления при изготовлении многослойных плат [57]. В этом случае скорость распыления достигала 10 нм/мин при использовании ионного источника с накаливаемым катодом.

При ионно-лучевой обработке происходит значительное повышение температуры подложки, при этом скорость роста температуры увеличивается с возрастанием ускоряющего напряжения ионного источника. Для ускоряющего напряжения, равного 1300 В, температура подложки из-за бомбардировки заряженными частицами увеличивается за 2 мин до 300°C. Данное повышение температуры может изменить свойства материала подложки. Другим нежелательным явлением, сопровождающим ионную обработку, является возникновение и рост на поверхности подложки структур конической формы. Этот эффект обусловлен различием скоростей травления отдельных участков поверхности подложки из-за неоднородности состава материала (наличия разных фаз и т. д.). Более гладкая поверхность образуется после обработки подложки наклонным ионным пучком. К сожалению, данный способ исследования очень слабо.

Практика показала, что эффективность ионно-лучевой обработки диэлектрических подложек, применяемой с целью повышения прочности адгезии напыляемых пленок, приблизительно равна эффективности обработки подложек в области отрицательного свечения тлеющего разряда. Иными словами, применяя ионно-лучевую обработку, можно получать прочное сцепление покрытий без химической очистки подложек и без предварительного нагрева

их поверхности. Но использование для этой цели обработки подложек в тлеющем разряде проще и в основном этот метод используется на практике. Применение ионно-лучевого метода перспективно для удаления фоторезиста в процессе фотолитографии.

20. Анализ теплового режима подложки

Оценка влияния термического режима на адгезионную способность наносимых покрытий является очень сложной задачей из-за возникающей проблемы точного определения температуры поверхности подложки. В серийных установках вакуумного нанесения пленок (схемы некоторых установок представлены на рис. 20) температура подложки измеряется при помощи термопар или терморезисторов, расположенных вблизи подложки. Однако даже при непосредственном касании термодатчика поверхности подложки между ними возникает разность температур, достигающая десятков градусов. Это связано с тем, что в вакууме тепловые сопротивления между контактирующими деталями выше из-за отсутствия воздушной прослойки. Применение бесконтактных методов измерения температуры при помощи регистрации инфракрасного излучения, испускаемого подложкой, затруднительно, так как неизвестна степень черноты ее поверхности.

Большей точности измерения температуры подложки можно достигнуть путем улучшения теплового контакта с датчиком. Это осуществляется при помощи клеевого соединения или применением прослойки металла, который расплавляется при нагреве, например индия. Но наиболее достоверно температуру подложки можно определить, применив пленочный термодатчик (термопару либо терморезистор), наносимый на поверхность подложки.

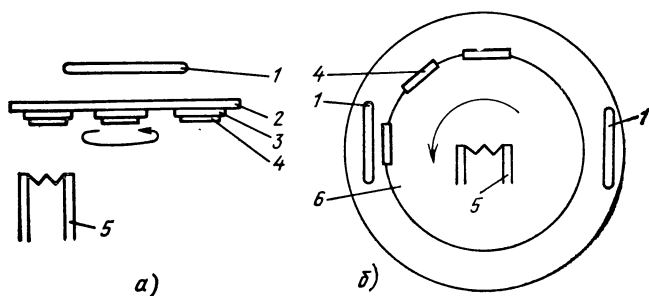


Рис. 20. Расположение подложек в вакуумных установках:

а — карусельного типа; б — барабанного типа; 1 — нагреватель; 2 — карусель; 3 — подложка-кодержатель; 4 — подложка; 5 — испаритель; 6 — барабан

Пленочный термодатчик, нанесенный на поверхность подложки, обладает по сравнению с другими средствами измерения температуры следующими преимуществами: малой собственной теплоемкостью вследствие малой толщины пленки и крайне малым тепловым сопротивлением между датчиком и подложкой. Это позволяет измерять температуру подложки не только в статическом но и в динамическом режиме — в процессах быстрого нагрева и охлаждения подложки. Необходимое условие достоверности измерения температуры заключается в требовании незначительного изменения средней степени черноты поверхности под-

ложки. Другими словами, площадь термодатчика должна быть сделана как можно меньше. Если в качестве пленочного датчика используется терморезистор, то он должен быть выполнен в виде меандра с шириной полосы, много меньшей толщины подложки. Кроме того, расстояние между дорожками меандра должно быть в несколько раз больше ширины дорожки.

В качестве пленочного термодатчика можно использовать термопару, но тогда возникают трудности при измерении термо-ЭДС, так как необходимо специально подбирать материал проволочных выводов (в случае применения разнородных материалов возникают дополнительные термо-ЭДС в местах соединений, из-за чего искажается результат измерений). Высокой чувствительностью обладает термодатчик на основе пленки полупроводника. Его относительное изменение сопротивления с ростом температуры менялось от 4% на градус при комнатной температуре до 1,5% на градус при 300°C. Если подложка металлическая, то возможно определение ее температуры при напылении металла путем регистрации термо-ЭДС, возникающей между пленкой и подложкой.

При использовании пленочных термодатчиков для измерения температуры часто приходится сталкиваться с изменением их параметров в процессе эксплуатации вследствие окисления и перестройки структуры материала термодатчика. Для уменьшения этого эффекта следует применять стабилизирующий отжиг термодатчиков, а также использовать материалы, устойчивые к окислению. В качестве материалов пленочных терморезисторов для измерения температуры в вакууме наиболее часто употребляется никель, так как он наряду с большим значением ТКС имеет высокую устойчивость к окислению.

Для измерения температуры подложки в процессе напыления пленки проводника приходится защищать металлическую поверхность термодатчика диэлектриком для исключения замыкания напыляемым материалом. Хорошие результаты получены при использовании пленочных терморезисторов на основе структуры Cr—Ni—ФН-11 (фоторезист) [58]. Пленка из хрома толщиной около 0,03 мкм обеспечивает хорошую адгезию пленки никеля к подложке. Толщина никеля выбиралась в пределах 1...2 мкм, а фоторезиста ФН-11—2...4 мкм, при этом для улучшения изолирующих свойств фоторезиста он наносился на центрифуге за два приема. Данная структура (Cr—Ni—ФН-11) позволяет измерять температуру подложки до 350°C, что является вполне приемлемым для анализа температурных режимов нанесения пленок.

В [58] представлены результаты исследования процесса нагрева подложки перед напылением. Нагрев проводился на установке вакуумного напыления УВН-71П-3. На этой установке нагрев подложки осуществляется через подложкодержатель, т. е. прямое попадание излучения лампы нагрева на подложку отсутствует. Оценивалось влияние степени черноты поверхности подложкодержателя на температуру подложки. Температура подложкодержателя фиксировалась термопарой хромель—алюмель. Использование термопары для измерения температуры подложкодержателя возможно вследствие большой теплоемкости подложкодержателя и малого теплового сопротивления между подложкодержателем и спаем термопары. Для нагрева подложек использовались кварцевые лампы КГ-2000-220. В качестве датчиков температуры подложки применялись пленочные терморезисторы на основе структуры Cr—Ni—ФН-11. Терморезисторы располагались на углах подложки и в центре. Это дало возможность определить перепад температуры вдоль поверхности подложки. В качестве материалов подложек использовался ситалл СТ-50-1 и керамика «Поли-

кор». Эксперименты показали, что в процессе нагрева температура подложки значительно отличается от температуры подложкодержателя, например, при температуре подложкодержателя, равной 250°C, подложка имеет температуру примерно на 100° меньше. Кроме того, температура подложки не является стабильной величиной, даже если температура подложкодержателя поддерживается постоянной, что объясняется нагревом технологической оснастки, расположенной с лицевой стороны подложки (рис. 21).

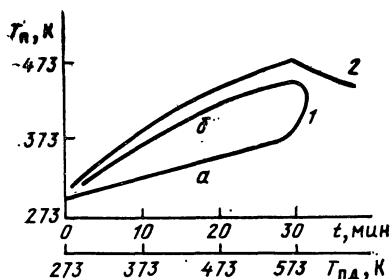


Рис. 21. Зависимость температуры подложки T_n от температуры подложкодержателя $T_{нд}$ (1) и времени нагрева t (2); на 30-й минуте нагрев прекращен; участок а относится к нагреву подложек, б — к их охлаждению

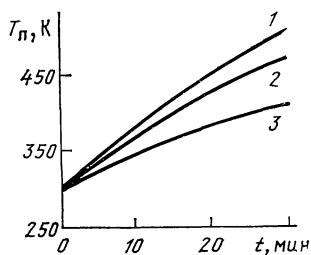


Рис. 22. Зависимость температуры подложки от времени нагрева при различных коэффициентах черноты подложкодержателя: 1 — высокая степень черноты (хром); 2 — средняя степень черноты (коррозионно-стойкая сталь); 3 — низкая степень черноты (медь)

Анализ экспериментальных результатов позволил предположить следующую модель нагрева при наличии подложкодержателя: подложка и подложкодержатель идеально серые, оснастка, расположенная с лицевой стороны подложки, — абсолютно черная. Предположение об абсолютной черноте технологической оснастки, несмотря на то, что степень черноты ее поверхности отлична от единицы, допустимо вследствие крайне изрезанной формы ее поверхности. Иными словами, оснастка с лицевой стороны подложки представляет собой «глубокую полость» («полость большой глубины», рассматриваемая в физике излучения, ведет себя как абсолютно черное тело). Тогда для определения температуры подложки при нагреве на установках вакуумного напыления карусельного типа можно использовать следующее соотношение:

$$T = \sqrt[4]{\frac{e_1 T_1^4 + (e + e_1 - ee_1) T_2^4}{e + 2e_1 - ee_1}}, \quad (57)$$

где T_1 , T , T_2 — температуры подложкодержателя, подложки и оснастки вакуумной камеры соответственно, К; e_1 и e — степени черноты подложкодержателя и подложки.

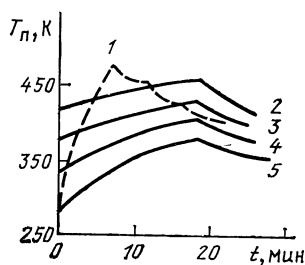
Полученные данные хорошо согласуются с результатами [59], где исследовался нагрев в вакууме подложек, имеющих различную степень черноты своей поверхности. Эксперименты, проведенные авторами по исследованию влияния степени черноты подложкодержателя на температуру подложки, хорошо подтвердили справедливость формулы (57). Исследовались три типа материалов подложкодержателей: хром (большая степень черноты), медь (низкая степень черноты) и коррозионно-стойкая сталь (средняя степень черноты). Результаты

экспериментов представлены на рис. 22. Можно видеть, что влияние степени черноты поверхности подложкодержателя весьма значительно: так, при средней температуре 250°C разница температур подложек, расположенных на подложкодержателях из хрома и меди, достигает 100°C.

Наивысших значений температура подложки достигает во время осаждения на нее материала пленки. Экспериментальная зависимость, представленная на рис. 23, показывает изменение температуры подложки при напылении из испари-

Рис. 23. Изменение температуры подложки вследствие конденсации материала пленки на ее поверхность в процессе напыления:

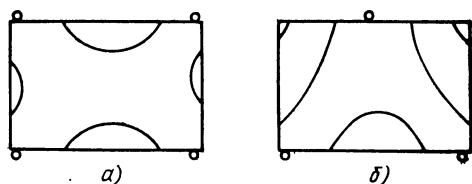
1 — напыление меди из испарителя, состоящего из двух чашек (изломы кривой на 7-й и 12-й минутах соответствуют концу испарения в каждой чашке, на 16-й минуте происходит выключение испарителя); 2—5 — изменение температуры подложки с увеличением времени напыления при различных температурах предварительного нагрева подложки; 2 — соответствует максимальному нагреву



рителя, состоящего из двух чашек. Изломы кривой в этом случае связаны с резким изменением скорости осаждения при полном испарении материала в одной из чашек. На этом же рисунке показано возрастание температуры подложки при конденсации материала для различных температур предварительного нагрева перед нанесением.

В [60] представлено решение численным методом задачи о нахождении распределения температуры на поверхности подложки исходя из известных геометрических, излучающих и мощностных параметров нагрева. Выводы [60] достаточно хорошо подтверждаются экспериментом.

Рис. 24. Распределение температуры на поверхности подложки при нагреве: а — правильное расположение прижимов; б — неправильное (на поверхности подложки большее изменение температуры)



Одним из путей повышения равномерности теплового поля подложки является совершенствование конструкции подложкодержателя. На рис. 24, а, б представлены выгодное и невыгодное расположения металлических зажимов подложкодержателя. На рис. 25, а «холодные» углы подложки дополнительно нагреваются через прижимы.

21. Влияние температурного режима подложки на адгезионную прочность

Влияние температурного режима подложки на сцепление адгезионного подслоя. Исследование зависимости адгезионной прочности пленочных покрытий от температуры подложки является сложной экспериментальной задачей из-за трудности исклю-

чения влияния остальных параметров напыления (давления остаточных газов при напылении, дополнительной очистки подложек с помощью термодесорбции с поверхности и т. д.), которые изменяются с температурой. По этой причине опубликованные результаты исследования влияния температуры подложки на адгезионную прочность за частую относятся только к определенному типу вакуумного оборудования и конкретным условиям проведения эксперимента. Так, в [29] показано, что при напылении структуры никром — медь на стекло прочность адгезии возрастает с увеличением температуры подложки до 300°C. В случае напыления на стекло тонкопленочных структур хром — медь и хром — золото изменение адгезии с температурой не наблюдалось. Однако в ряде других работ отмечено сильное увеличение адгезии тонкопленочных структур Cr—Cu, Cr—Au, Cr—Ag, напыляемых на ситалл, с повышением температуры подложки.

Практика показывает, что влияние температуры подложки на адгезию крайне разнообразно и зависит от индивидуальных свойств используемых материалов, хотя в большинстве случаев наблюдается увеличение адгезионной прочности с возрастанием температуры предварительного нагрева подложки перед нанесением. Эффект возрастания адгезионной прочности с увеличением температуры подложки обусловлен тем, что в основе адгезионных явлений большинства используемых в тонкопленочной технологии материалов лежит процесс образования химических связей. В этом случае температура подложки играет такую же роль, что и температура, при которой проходит химическая реакция. Другими словами, нагрев необходим для разрыва старых межатомных связей перед образованием новых. Считается, что для химического взаимодействия атомов металла с поверхностью SiO₂ необходимо предварительно разрушить кислородные мостики Si—O—Si, из которых в основном состоит поверхность данного материала. Уравнением, описывающим образование новых адгезионных связей, можно считать уравнение кинетики химической реакции:

$$\frac{dN}{dt} = (N_0 - N) \nu_D \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (58)$$

где N — число новых связей, м⁻²; N_0 — концентрация атомов на поверхности, м⁻²; ν_D — частота Дебая, с⁻¹; E_a — энергия активации химической реакции, Дж·мол⁻¹; T — температура вещества, К.

Уравнение (58) показывает, что возрастание температуры подложки приводит к уменьшению времени достижения равновесного состояния, т. е. к более быстрому росту адгезионной прочности за счет образования новых связей. И все же температура подложки определяет адгезию пленки неоднозначно, так как температура влияет и на структуру напыляемой пленки, а также на механические напряжения в пленке и подложке. Из-за наличия нескольких конкурирующих процессов, влияющих на адгезию, приходится говорить об оптимальной температуре подложки, при которой адге-

зионная прочность имеет максимальное значение. Например, при напылении хрома на ситалл наивысшему значению адгезионной прочности соответствует температура подложки 300°C, так как при температуре выше 300°C происходит снижение прочности адгезии из-за газовыделения из объема подложки. Исследования адгезионной прочности золотых пленок, напыляемых на стеклянные подложки, температура которых менялась от 0 до 400°C, показали, что адгезионная прочность при температурах до 250°C практически не изменяется, а при превышении 250°C прочность адгезии резко возрастает.

Адгезионная способность напыляемых пленок весьма сложно зависит от их структуры, которая, в свою очередь, зависит от температуры подложки при напылении. В [21] изучалась связь между адгезионной способностью, внутренними напряжениями и структурой серебряных пленок, напыляемых на стекло. Показано, что график зависимости адгезионной прочности от температуры подложки имеет максимум при 240°C, причем при этой же температуре происходит резкое (на порядок) уменьшение внутренних напряжений в пленке. Эти эффекты связываются с изменением механизма конденсации пленки: конденсация по схеме пар — жидкость — кристалл переходит в конденсацию пар — кристалл.

При проектировании технологических процессов нанесения пленок следует учитывать некоторые дополнительные требования к температурному режиму подложки. Так, при значительном повышении температуры подложки в большинстве случаев ухудшается травление получаемых при проведении процессов фотолитографии. Например, по этой причине нежелательно проводить напыление хромовых пленок при температуре подложки свыше 300°C. Если предусматривается напыление резистивной пленки, то температурный режим подложки при напылении должен быть строго задаваемым в зависимости от типа напыляемого резистивного сплава. Кроме того, следует учитывать, что снижение температуры подложки желательно, так как после проведения напыления затрачивается некоторое время на остывание подложек в вакуумной камере перед их выгрузкой. Таким образом, правильный выбор температуры подложки и надежный ее контроль являются необходимыми условиями современного микроэлектронного производства.

Для определения влияния теплового режима подложки на адгезионную прочность и исключения влияния на результаты других параметров процесса напыления была разработана экспериментальная методика получения на подложках средних температур в едином процессе напыления. Это достигалось закреплением подложек на подложкодержателях с изменяющейся степенью черноты поверхности. При этом тепловые потоки, попадающие на различные подложки, были неодинаковы и нагревали подложки до различных температур. Так как напыление на все подложки проводилось одновременно, то, естественно, все параметры напыления, кроме температуры (вакуум, скорость напыления и др.), были

одинаковыми на всех подложках и их влияние на адгезию также было одинаково.

Эксперименты проводились на установке вакуумного напыления УВН-71П-3. В качестве материала подложек использовались ситаллы, керамика «Поликор»; ферриты, на которые напылялись наиболее часто используемые в производстве тонкопленочные структуры Cr—Cu, V—Cu и Ti—Cu. Перед напылением осуществлялась химическая очистка подложек по стандартной технологии. Толщина покрытия хрома была равна 0,1 мкм, меди — 10 мкм. Измерение прочности адгезии производилось по отслаиванию пленки согласно методике, описанной в [46]. Для изменения степени черноты подложкодержателей их поверхность покрывалась: хромом (высокая степень черноты); медью (низкая степень черноты), а также использовался подложкодержатель из коррозионно-стойкой стали без покрытия (средняя степень черноты). Оценка температуры подложек проводилась по результатам измерения температуры на идентичных подложках с предварительно нанесенным на их поверхность пленочным терморезистором.

Результаты экспериментов подтвердили тот факт, что возрастание температуры подложки ведет к росту адгезионной прочности названных тонкопленочных структур. Детальный анализ экспериментальных данных показал, что при напылении материала на подложки из ситаллов, стекла и других материалов проявляются термоактивационные, в том числе диффузионные эффекты, сопровождающие процесс адгезионного соединения. Выявлено, что величина адгезии на подложках из стекла и ситаллов пропорциональна степени развития диффузионных процессов.

Другими словами, адгезионная прочность не определяется только температурой предварительного нагрева подложек, как предполагалось ранее, а зависит от всей формы температурной кривой подложки за время предварительного нагрева, напыления и последующего охлаждения. Это подтверждено вычислением коэффициентов парной корреляции для некоторых избранных механизмов соединения пленки и подложки. Диффузионный механизм соединения пленки с подложкой проявляется в том, что величина адгезии возрастает прямо пропорционально перемещению поверхности равной концентрации при диффузии. Данное перемещение определяется из соотношения

$$C = C_0 \operatorname{erf} Z, \quad (59)$$

где $Z = x/2 \sqrt{Dt}$; $\operatorname{erf} Z$ — интеграл ошибок от Z ; D — коэффициент диффузии; t — время; C — концентрация вещества на расстоянии x от начальной границы раздела; C_0 — концентрация при $t=0$ и $x=0$.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры подчиняется закону Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-A/RT), \quad (60)$$

где T — температура, К; A — энергия активации, Дж; R — газовая

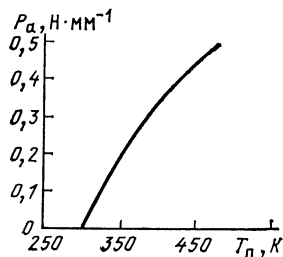
постоянная; D_0 — константа, не зависящая от T и определяемая свойствами конкретного материала.

Исходя из соотношений (59) и (60), можно найти степень развития диффузии в зависимости от времени и температуры, причем следует учитывать, что температура в ходе процесса является переменной величиной. Результаты анализа коэффициентов парных корреляций при различных предполагаемых моделях соединения показали, что значение данного коэффициента наиболее близко к единице при диффузионной модели соединения пленки и подложки, описываемой выражениями (59) и (60). Другими словами, адгезионная прочность пропорциональна ширине переходной зоны между пленкой и подложкой. Это может объясняться тем, что при значительной ширине переходного слоя отсутствует локализация механических напряжений на границе пленки и подложки, которая уменьшает адгезионную прочность.

Эффект диффузионного характера соединения пленки с подложкой характерен при напылении в качестве подслоя хрома и ванадия. При напылении титана диффузионный характер сцепления проявляется гораздо меньше. По-видимому, это связано с меньшим влиянием диффузии на процесс образования переходной зоны в этом случае.

Термоактивационный характер соединения хорошо виден на рис. 25. Максимальная температура на подложке достигается в

Рис. 25. Зависимость адгезионной прочности P_a тонкопленочной структуры хром—медь от максимального значения температуры подложки T_n , достигаемой за время напыления (подложки из ситалла СТ-50-1)



момент, когда хром уже напылен и напылено также 80% общего количества меди. Высокое значение температуры в этот момент обеспечивает высокую термическую активацию процесса соединения, что обуславливает большое значение адгезионной прочности. Однако анализ зависимости адгезионной прочности от температуры предварительного нагрева подложек не показал четко выраженной корреляции между этими величинами.

Определяющее влияние диффузии на адгезию важно правильно использовать для повышения прочности адгезии в производственных процессах. В частности, максимальную температуру подложки, достигаемую при напылении, можно повысить следующими мерами: увеличением времени напыления проводникового слоя (большая адгезионная прочность получается при напылении всей толщины проводника по сравнению с напылением сначала тонким слоем, а затем гальваническим наращиванием остальной части проводника); использованием тепловых металлических экранов в

вакуумной камере для повышения температуры подложки; применением подложкодержателя с большим коэффициентом отражения поверхности, хотя при этом несколько возрастает перепад температуры по подложке, но это дает возможность сильно увеличить температуру граничной зоны. Экспериментально показано, что адгезионная прочность структуры на подложкодержателях из меди в несколько раз выше, чем на подложкодержателях из коррозионно-стойкой стали, особенно при относительно низких температурах предварительного нагрева (менее 100°C), что связано с уменьшением теплопереноса на медный подложкодержатель. При большем предварительном нагреве подложек эффект повышения прочности адгезии на медном подложкодержателе уменьшается вследствие малого прироста температуры при напылении. (Прирост температуры при напылении падает с возрастанием температуры предварительного нагрева подложек.)

Влияние температурного режима подложки на сцепление проводниковой пленки с адгезионным подслоем. Необходимым условием высокой надежности изделий микроэлектроники является прочное сцепление адгезионного подслоя с пленкой проводника. У такой широко используемой тонкопленочной структуры, как хром — медь, иногда возникает отделение меди от хрома. Этот эффект обусловлен образованием продуктов реакции хрома с остаточной атмосферой вакуумной камеры при неверно избранных параметрах напыления. Количество продуктов реакции материала адгезионного подслоя с атмосферой в первом приближении пропорционально времени, прошедшему между концом напыления хрома и началом напыления меди, а также давлению в вакуумной камере. Эти продукты реакции образуют диэлектрический барьерный слой, который препятствует установлению металлической связи.

Обычно считается, что промежуток времени между напылением адгезионного подслоя и пленки проводника не должен превышать нескольких секунд. Кроме того, процесс напыления следует проводить при максимально глубоком вакууме, получаемом на данном типе оборудования. На практике часто применяется способ улучшения сцепления металлических пленок, заключающийся в том, что полностью исключается перерыв между нанесением адгезионного и проводникового слоев, так как оба металла в течение $1 \dots 1,5$ с наносятся на подложку одновременно — из разных источников испарения. В результате барьерный слой отсутствует и возникает прочная связь.

При повышении температуры подложки образование барьерного слоя затруднено из-за сильных диффузионных процессов. Это увеличивает сцепление металлических пленок. Данный эффект хорошо заметен при измерении адгезионной прочности тонкопленочной структуры хром — медь, нанесение которой проводилось на ненагретую подложку. Разрушение при отрыве пленки на этих образцах происходит по границе хром — медь, а не по границе подложка — хром.

22. Влияние совместного действия обработки подложек в тлеющем разряде и предварительного нагрева перед напылением на адгезионную прочность

Предварительная обработка диэлектрических подложек в тлеющем разряде обладает большим преимуществом по сравнению с другими видами обработки, а именно, позволяет значительно уменьшить температуру предварительного нагрева подложек перед напылением, а в иных случаях и совсем отказаться от нагрева при сохранении необходимой прочности адгезии. Другими словами, ионная обработка представляет собой некую замену процесса нагрева подложек. Сокращение или исключение процесса нагрева позволяет уменьшить время, затрачиваемое на напыление, приблизительно на 50%. Кроме того, напыление структуры Cr-Si при пониженной температуре подложек приводит к улучшению травления пленки хрома вследствие отсутствия образования хромовых монокристаллов.

Напыление при низких температурах подложки рекомендуется при использовании в качестве подложек полимерных материалов, так как их нагрев может сопровождаться короблением или усадкой.

Производились исследования влияния на адгезию совместного, а также раздельного действия операций предварительного нагрева, химической очистки и обработки в тлеющем разряде ситалловых подложек [54]. Выяснено, что обработка подложек в тлеющем разряде приводит примерно к такому же уровню адгезии, что и совместное действие химической очистки и нагрева. Это объяснимо, если предположить, что кроме разрыва поверхностных связей действие тлеющего разряда некоторым образом усиливает диффузионные процессы, происходящие на границе пленки и подложки, в результате чего значительно повышается прочность адгезии.

Возрастание диффузионных процессов может быть связано с тем, что в результате обработки подложек в тлеющем разряде возникает большая концентрация дефектов в поверхностном слое подложки, приводящая к увеличению коэффициента диффузии. Если принять за основу диффузионную модель сцепления, то становится хорошо объяснима значительно меньшая зависимость адгезионной способности подложек, обработанных в тлеющем разряде, от температуры напыления. При нанесении покрытий на ферритовые подложки действия одного тлеющего разряда недостаточно для получения прочного сцепления. Для этих подложек предварительный нагрев необходим.

23. Влияние давления остаточных газов и скорости напыления на адгезионную прочность

Впервые влияние давления остаточных газов в вакуумной камере на адгезию напыляемых пленок отмечено в переводных публикациях 1960 г. Было показано, что адгезия алюминия к

стеклу повышается в 10...15 раз, если при напылении вакуум в камере ухудшен до 0,13 Па. Этот эффект связан с взаимодействием кислорода с напыляемым материалом.

Роль кислорода в повышении сцепления является достаточно сложной и до настоящего времени не выяснена. Известно, что в ряде случаев кислород увеличивает связь между двумя телами, например, отмечено, что в атмосфере кислорода уменьшается угол смачивания капли металлического расплава, находящейся на другом металле. Возможно, что тонкий окисный слой металла, растворяясь в объеме подложки, увеличивает адгезию. Если это так, то диффузионная теория адгезионного соединения получает еще одно подтверждение.

Исследования связи между давлением остаточных газов при напылении хрома и адгезией получаемых пленок показали, что если напыление производится при вакууме, худшем, чем 0,13 Па, то адгезия увеличивается как минимум на два порядка и ее оценка затруднительна вследствие разрушения материала подложки. Таким образом, можно заключить, что наличие в переходном слое между пленкой и подложкой продуктов реакции остаточных газов камеры с хромом также является причиной увеличения адгезии.

Влияние на адгезию продуктов реакции материала подслоя с остаточной атмосферой подтверждается экспериментами по оценке адгезии хромовых пленок, полученных при различных скоростях напыления. Было отмечено, что адгезия возрастает обратно про-

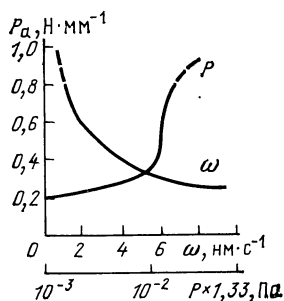


Рис. 26. Зависимость адгезионной прочности P_a от давления P остаточных газов во время напыления и скорости напыления подслоя ω

порционально скорости поступления хрома на подложку. Эта зависимость показана на рис. 26.

Очевидно, что увеличение адгезии при уменьшении скорости напыления хрома имеет ту же причину, что и при ухудшении вакуума в камере, потому что на формирование переходного окисного слоя влияет не величина вакуума P или скорости напыления ω , а их отношение P/ω , так как оно определяет вероятность взаимодействия атома хрома с молекулой остаточного газа. Интересной особенностью напыления подслоя при большом значении P/ω является то, что высокая адгезионная прочность получается без применения предварительного нагрева подложек в вакуумной камере. Естественно, что химическая очистка подложек перед напылением обязательна (эксперименты показали, что если поверх-

ность подложек химически не очищалась, то адгезия хрома крайне мала даже при больших значениях P/ω).

Напыление материалов при большом значении P/ω можно использовать для увеличения прочности адгезии получаемых покрытий. При этом начальные слои пленки наносятся при большом значении P/ω , а через несколько секунд после начала напыления P/ω уменьшается до величины, обеспечивающей требуемое качество напыляемого покрытия. (Резко улучшить вакуум несложно, так как если вакуумная камера была предварительно откачана до $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па, а напыление проводилось при худшем вакууме и при постоянном натекании воздуха, то при закрытии натекаателя давление сразу же возвращается практически к прежнему значению. Также несложно управлять скоростью напыления).

Изменение химического состава некоторой части подслоя может вызвать сложности при проведении технологических операций фотолитографии, так как травление получаемых пленок является весьма сложным процессом, при котором используются сильные травители. При этом технологический процесс травления должен быть отработан очень точно, чтобы травитель не повредил поверхность подложки.

24. Влияние эффектов старения на адгезионную прочность

Учет изменения адгезии на тонкопленочных образцах при увеличении времени их хранения и эксплуатации важен для прогнозирования надежности изделий микроэлектроники. Этот вопрос изучался рядом исследователей в начале 60-х годов. Металлические покрытия Cu, Au, Fe, Al, Cr, Mo, V, W, Na, Ag, Sn, Sb напылялись на стеклянные подложки, адгезионная прочность контролировалась методом скрайбирования через определенные интервалы времени в течение 600 ч. Эксперименты показали, что материалы ведут себя по-разному: адгезионная прочность пленок Fe, Cr, Mo, V, W увеличивается сильно; пленок Cu, Al, Na, Sb увеличивается слабее, пленок Au, Ag изменяется мало, а пленки Sn уменьшается. На основании этих результатов была выдвинута теория, которая объясняла изменение адгезионной способности различных материалов при «старении» возникновением и ростом переходного окисного слоя между пленкой и подложкой. Возрастание прочности адгезии вследствие увеличения окисления материала пленки при напылении рассматривалось выше. В данном случае происходят аналогичные процессы окисления, причем кислород попадает в граничный район между пленкой и подложкой посредством диффузии через пленку. Предположение об усилении адгезии в связи с формированием окисного слоя подтверждается тем фактом, что наибольшая скорость увеличения адгезии наблюдается у металлов, имеющих высокое сродство с кислородом, а у инертных металлов, таких как Au, Pt, изменения адгезионной способности не наблюдается. Уменьшение адгезии у олова объясняется структурными особенностями данного материала. Недоста-

точно высокая скорость роста адгезии с увеличением времени у такого активного к кислороду металла, как алюминий, происходит из-за высокой плотности его поверхностного окисла, вследствие чего затрудняется диффузия кислорода к области границы.

Измерение адгезии методом нормального отрыва показало устойчивое снижение адгезии с увеличением времени выдержки тонкопленочных образцов. Эксперименты проводились на тонкопленочной структуре NiCr—Cu—Sn, которая напылялась на керамические подложки. Результаты показали четко выраженное уменьшение силы адгезии с возрастанием времени выдержки образца. Этот эффект, по-видимому, связан с образованием крупных фаз вследствие взаимодействия тонких пленок друг с другом.

На эффекты изменения свойств тонких пленок с увеличением времени выдержки сильно влияет температура, при которой хранится образец. Это связано с тем, что при повышении температуры значительно усиливаются процессы диффузии и химического взаимодействия в образцах. Изменение адгезии с увеличением времени выдержки при различных температурах оценивалось в [29]. Эксперименты проводились на тонкопленочных структурах никром — золото и хром — золото, напыленных на стекло, при этом толщина подслоя была равна 150 и 500 нм. К поверхности всех образцов предварительно были припаяны штыри для измерения прочности адгезии методом нормального отрыва. Температуры выдержки образцов были равны: 25, 50, 75, 100, 125°C, время выдержки — 2000 ч. Результаты измерения показали, что на образцах, содержащихся при 25 и 50°C, наблюдается повышение прочности адгезии на 20%, а образцы, выдерживаемые при температурах 75, 100 и 125°C, показали уменьшение прочности адгезии на 60% от первоначального значения, при этом наблюдается тенденция к уменьшению прочности адгезии с увеличением температуры выдержки.

Авторы [29] объясняют снижение адгезии с течением времени эффектом образования интерметаллических соединений в объеме пленочной структуры. Эти соединения диффундируют к границе и изменяют значение адгезионной прочности.

Исследование влияния выдержки образцов при относительно высоких температурах (500...600°C) показали значительное возрастание адгезионной прочности. Так, выдержка тонкопленочной структуры хром — медь — хром в течение 30 мин при 600°C приводит к увеличению сцепления в 5...7 раз [61]. Эффект усиления адгезии в этом случае может быть объяснен активизацией диффузионных процессов на границе между пленкой и подложкой, приводящей к взаимному растворению материалов (влияние на адгезию этого эффекта рассматривалось в § 21).

Анализ эффектов «старения» тонкопленочных структур позволяет сделать вывод, что результаты измерения адгезионной прочности, полученные методами скрайбирования и нормального отрыва, сильно различаются. Это объясняется в основном двумя причинами. Во-первых, на результаты измерения адгезионной прочности методом скрайбирования сильное влияние оказывает твер-

дость материалов пленки и подложки, которая может изменяться в процессе старения (особенно это касается материала пленки, часто охрупчивающегося от взаимодействия с кислородом воздуха). Во-вторых, что особенно важно, применение метода нормального отрыва для измерения адгезионной прочности сопровождается нанесением на поверхность исследуемой пленки слоя припоя. Это приводит к сложным явлениям в пленочной системе: возникновению новых фаз, диффузии припоя к границе между пленкой и подложкой, что вызывает уменьшение адгезионной прочности. Следует отметить, что для микроэлектронного производства более важны результаты, полученные методом нормального отрыва, так как монтаж навесных элементов на плату осуществляется приваркой, т. е. операциями, характерными для метода нормального отрыва. Кроме того, в производственных процессах часто производят покрытие оловом пленочных структур, полученных нанесением в вакууме. В этом случае происходит диффузия олова через напыленную структуру, что снижает адгезию.

25. Совершенствование технологии получения пленочных изделий широкой номенклатуры

Практика показывает, что наиболее важной проблемой, с которой сталкивается технолог, является выявление причин недостаточной адгезии — «слабых мест» технологического процесса, так как они влияют на стоимость производства, а также на надежность выпускаемых изделий. Рассмотрим ряд общих технологических требований, которые накладываются на процесс производства тонкопленочных изделий для исключения случаев неудовлетворительной адгезии (брака по адгезии).

Анализ технологических процессов производства пленочных изделий для электронной техники показал, что в большинстве случаев причинами неудовлетворительной адгезии являются: некачественная химическая очистка поверхности подложек, неправильно выбранные параметры ионной очистки, высокий обратный ток масла из диффузионного насоса при откачке, неверно избранный температурный режим подложки, обусловленный несовершенством методики измерения температуры, взаимодействие материала покрытия с остаточной атмосферой вакуумной камеры, вызывающее отрыв наносимых слоев друг от друга.

Важными дополнительными (не связанными с адгезией) условиями, влияющими на технологию нанесения пленок, являются: создание стабильного резистивного слоя с заданным значением поверхностного сопротивления, получение высокой проводимости слоя проводника (в том числе и в СВЧ области), обеспечение удовлетворительной травимости пленочной структуры на стадии фотолитографии, а также паяемости и свариваемости покрытия. Общее развитие технологии идет по пути повышения уровня автоматизации и надежности выпускаемых изделий, уменьшения времени и энергозатрат, требуемых на проведение процесса, а также сокращения применения вредных и дорогостоящих веществ. Технологический процесс должен предусматривать возможную перестройку под расширяющуюся и изменяющуюся номенклатуру выпускаемых изделий.

Химическая очистка. Данная технологическая операция требует определенного набора химических реагентов для каждого типа материала подложки. В связи с тем что в производство постоянно внедряются новые материалы, встает вопрос о критерии качества правильности выбора реагентов-очистителей и об оптимальности параметров очистки (времени очистки, температуре реагентов и т. д.). Наиболее подходящим критерием качества химической очистки является измерение адгезионной прочности методом «отслаивания».

Рассмотрим схему процесса для оценки новых технологических режимов очистки подложек. Партия подложек непосредственно после извлечения из заводской упаковки разделялась на n -е число серий подложек, равное числу сравниваемых различных процессов очистки. После очистки каждой серии избранным методом осуществлялась загрузка подложек в вакуумную камеру, при этом рядом закреплялись подложки, прошедшие различную химическую обработку. После нанесения покрытия в едином цикле откачки и напыления измерялась прочность отслаивания.

Важно, что для оптимизации процесса химической очистки не требуется определение абсолютной величины адгезии, выраженной в Н/м², а достаточно того факта, что более качественной очистке подложек соответствует высшее значение адгезионной прочности. При этом точность получаемых данных значительно больше, чем при использовании метода нормального отрыва, так как сила отслаивания фиксируется тензометром. Это дает возможность сравнивать различные характеристики отрыва: минимальное и максимальное значения силы, средние силу и работу отрыва пленки избранной площади. Такие параметры отрыва, как скорость отслаивания и угол приложения силы к пленке, необходимо выдерживать постоянными при измерениях на каждом образце.

В последнее время в технологии химической очистки все шире начинают применяться фреон. Отмывка во фреоне обеспечивает высокую степень чистоты поверхности и экономичность процесса, что обусловлено способностью фреона растворять различные загрязнения, а также его слабым поверхностным натяжением, позволяющим легко проникать в различные углубления и быстро испаряться с поверхности после обработки. Фреоны не взаимодействуют с пластмассами, резиной, а также с большинством используемых в производстве металлов и сплавов (за исключением латуни и сплавов на основе магния), легко очищаются дистилляцией, чисты, стабильны, безвредны, негорючи.

Наиболее широко применяются два способа очистки во фреонах (в частности, для подложек, из полупроводниковых материалов). При первом способе подложки предварительно очищают в ультразвуковой ванне в смеси фреона с поверхностно-активным веществом и водой, удаляют адсорбированные молекулы поверхностно-активного вещества в чистом кипящем фреоне, производят ультразвуковую обработку в чистом фреоне, а затем сушку в парах фреона. Время обработки составляет 5...7 мин. При втором способе подложки обрабатывают в моюще-обезжиривающей смеси в течение 1 мин, прополаскивают в изопропиловом спирте в течение 1 мин, обрабатывают в ультразвуковой ванне в кипящем изопропиловом спирте и сушат в его парах, отмывают кистями в деионизованной воде, а затем обрабатывают в кипящем фреоне и его парах. Полная обработка производится за 7...10 мин [32]. При этом моюще-обезжиривающая смесь содержит фреон-113, неионогенное поверхностно-активное вещество синтанол, плавиковую кислоту и воду и представляет собой двухфазную эмульсию.

При замене перекисно-аммиачного цикла очистки подложки из ситалла обработкой во фреоне-113 время, затрачиваемое на процесс очистки, уменьшается на порядок. При этом прочность адгезии напыляемой структуры V—Al—Ni увеличивается на 20%, а структуры Cr—Au на 9% [32].

При использовании химической очистки с наложением ультразвуковых колебаний следует учитывать, что существует оптимальное значение мощности УЗК (так как при слишком большой мощности из-за резкого увеличения интенсивности кавитации увеличиваются потери УЗ энергии что снижает эффективность очистки). Слишком большая мощность может привести также к механическому повреждению обрабатываемых подложек и эрозии их поверхности.

При ультразвуковой обработке существует определенный интервал температур раствора, при котором обеспечивается наилучшая очистка. Это обусловлено тем, что, с одной стороны, с ростом температуры увеличивается число газовых пузырьков являющихся зародышами кавитации, а с другой — возрастает упругость пара в газовых пузырьках, что снижает энергию кавитации. Для каждой жидкости существует интервал оптимальных температур, в котором интенсивность кавитации наибольшая. Так, для водных растворов наиболее благоприятны температуры 40 ... 50°C, для фреона 40°C, а для спирто-бензиновой смеси 10 ... 20°C.

При неправильно выбранном режиме УЗ очистки возможна эрозия обрабатываемой поверхности. Это заставляет контролировать процесс очистки отмывкой опытной партии с последующим исследованием ее поверхности.

Высокую степень удаления органических загрязнений удается получить при использовании в качестве конечной операции цикла очистки облучения поверхности подложек ультрафиолетом в среде кислорода. Данный вид обработки эффективен только при наличии других видов очистки, обеспечивающих удаление неорганических и загрязненных пылевых частиц с поверхности подложки.

В технологической практике иногда используется в качестве очистки обработка диэлектрика в ВЧ плазме (этот процесс может проводиться на установке «Плазма 600»). Следует отметить что при плазменной очистке на автономной установке не исключается возможность повторного загрязнения подложек при загрузке в вакуумную камеру для напыления а также при хранении. Вследствие этого большей перспективой обладает метод обработки подложек в тлеющем разряде вместе с напылением в едином цикле откачки. Применение очистки подложек в ВЧ плазме целесообразнее для удаления фоторезиста при многократных процессах напыления и фотолитографии.

Полные циклы химической очистки, о которых говорилось в § 16, не являются обязательными при наличии обработки подложек в плазме перед напылением. Возможно значительное сокращение времени обработки путем исключения окончательных операций. При этом желательно оставить кипячение в перекиси водорода для удаления возможных значительных органических загрязнений. Удаление пылевых частиц является необходимым, так как они обугливаются при обработке в плазме.

С особой тщательностью следует проводить конечные операции цикла химической очистки в том числе сушку подложек, поскольку на этой стадии может возникнуть повторное загрязнение поверхности. Посуда и кассеты (тар для подложек) должны быть безупречно чистыми, а окружающая атмосфера свободна от загрязнений. Отмывку тары следует проводить в содовых растворах, а затем в дистиллированной воде. Фторопластовую тару очищают кипя-

чением в концентрированной азотной кислоте в течение 15...20 мин, а затем промывают в проточной воде и сушат. Рекомендуется применять боксы с избыточным давлением отфильтрованного воздуха. Остатки реагентов следует удалять с поверхности подложки центрифугированием

Обработка в плазме непосредственно перед нанесением. Промышленные установки вакуумного напыления имеют различные устройства ионной обработки. Технологическая практика показывает, что результаты обработки подложек в плазме без внесения дополнительных изменений в имеющиеся конструкции систем очистки в тлеющем разряде неудовлетворительны. Для более эффективного использования данных систем необходимо изменить, во-первых, конструкции электродов очистки, во-вторых, электрические схемы для питания электродов. Универсальная система ионной обработки подложек должна обеспечивать очистку неорганических материалов путем создания у обрабатываемой поверхности области отрицательного свечения тлеющего разряда и обработку полиимидной пленки многослойных плат созданием положительного столба.

Оптимальной конструкцией электрода, удовлетворяющей этому требованию, является плоский диск из алюминия, устанавливаемый параллельно плоскости подложки. На электрод следует подавать отрицательный относительно земли потенциал (положительный выход источника питания заземляется). При этом выбор необходимой области тлеющего разряда производится изменением давления в вакуумной камере (при улучшении вакуума область отрицательного свечения отдалается от электрода). Электрическая схема должна обеспечивать контроль тока разряда, так как выбор оптимального значения тока определяется обрабатываемым материалом.

Укажем примерные изменения в конструкциях блоков ионной очистки у некоторых широко распространенных на практике установок вакуумного напыления. Эти установки различаются системами закрепления и вращения подложек.

1. УВН-71П-3. (В установке используется закрепление подложек на плоской карусели с горизонтальной осью вращения.) Конструкция электрода очистки сохраняется. Полярность подключения блока питания необходимо изменить на противоположную, а именно: отрицательный вывод выпрямителя отсоединить от земли и присоединить к электроду очистки, положительный вывод заземлить. Следует изменить также полярность подключения измерителя тока.

2. УВН-74П-3. (Используется закрепление подложек на барабане с горизонтальной осью вращения.) Конструкцию электродов очистки необходимо изменить, так как они не обеспечивают равномерную обработку подложек в области отрицательного свечения тлеющего разряда. Для этого два цилиндрических электрода заменяются на один плоский, конструкция которого аналогична применяемому на установке УВН-71П-3. Возможно использование двух плоских электродов для одновременной двусторонней обработки подложек, что экономит время, затрачиваемое на процесс очистки, в два раза. При монтаже электродов следует изменить принцип вращения подложек вокруг оси на данной установке. Переворот подложек на 180° необходимо осуществлять на небольшом участке их траектории движения вокруг испарителя. Для этого плоские электроды очистки и система переворота монтируются рядом в нижней части камеры на месте старых электродов. В схеме блока питания необходимо предусмотреть регулировку тока тлеющего разряда.

3. УРМ 3.279.011. (Используется закрепление подложек на карусели с пла-

нетарным вращением.) Здесь также возможно использование плоского электрода, аналогичного применяемому на установке УВН-71П-3. При этом для одновременной обработки нескольких подложек необходимо диаметр электрода выбрать равным диаметру малой карусели. Этот электрод устанавливается под углом к горизонтали и параллельно плоскости обрабатываемых подложек. Конструкцию блока питания электрода ионной очистки, которая предусматривает подачу на электрод переменного напряжения необходимо изменить для получения на электроде постоянного отрицательного потенциала. Положительный вывод выпрямителя при этом заземляется.

На установках вакуумного напыления других типов модернизация систем ионной обработки подложек производится аналогично. Точные значения параметров обработки подложек в разряде: время процесса, ток разряда и другие выбираются исходя из данных, представленных на рисунках в этой главе. Следует учесть, что значение времени обработки, рекомендуемое авторами данной работы, относится к одной подложке. Следовательно, время процесса обработки партии вращающихся подложек определяется исходя из требуемого времени нахождения подложки в тлеющем разряде.

При создании тонкопленочной структуры, имеющей первый напыляемый слой из резистивного материала, следует учитывать, что обработка в тлеющем разряде вызывает некоторый уход удельного поверхностного сопротивления ρ_{\square} . Например, обработка партии подложек из ситалла СТ-50-1 (12 шт.) в течение 30 мин в области отрицательного свечения тлеющего разряда на установке УВН-71П-3 приводит к уменьшению ρ_{\square} пленки напыляемого резистивного сплава РС-3710.

Температурный режим подложки при напылении. Важной задачей при проведении процесса нанесения пленок является выбор и поддержание требуемого температурного режима подложки. Как уже отмечалось, недостатком существующих термодатчиков на установках вакуумного напыления является слишком большая разница собственных температур датчика и подложки. Например, при исследованиях температурного режима подложки на установке вакуумного напыления УВН-74П-3 отмечено, что при работающей системе стабилизации температура подложки меняется во времени в интервале $+50 \dots -20^{\circ}\text{C}$ при показаниях термопары 150°C . Ввиду того, что на практике невозможно расположить датчик температуры непосредственно на напыляемой подложке, в производственных процессах можно рекомендовать определение температурного режима подложки посредством предварительного измерения температуры на контрольной подложке с нанесенным пленочным термодатчиком. Этим находится температура подложки как функция времени нагрева и мощности нагревателя для данного типа вакуумной установки. С помощью известной функции $T=f(t, W)$ вычисляется температурный режим подложки без непосредственного измерения температуры на ее поверхности.

Неравномерность свойств наносимого на подложку покрытия в значительной мере определяется неравномерностью температурного поля подложки. Как показали исследования, неравномерность распределения температуры на поверхности подложки в основном возникает из-за охлаждения боковой поверхности подложки, а также из-за притока тепла через прижимы. Отход от точечных прижимов к равномерному прижиму подложки по периметру уменьшает температурный перепад. Конструкция подложкодержателя с уменьшенной плотностью потоков тепла через боковую поверхность представлена на рис. 27.

Было отмечено, что на температуру подложки сильно влияет степень черноты поверхности подложкодержателя. На практике часто приходится иметь дело с эффектами попадания напыляемого материала на поверхность подложкодержателя, в результате чего изменяется ее степень черноты. Это может привести к уходу температуры подложки от значения, рекомендуемого технологией, а также к увеличению перепада температур по поверхности подложки. Для исключения этих нежелательных явлений следует либо использовать подложкодержатели из того материала, который наносится последним в цикле напыления, либо производить снятие напыленного материала после каждого процесса.

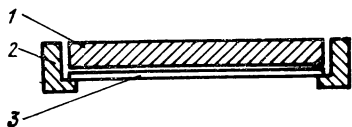


Рис. 27. Подложкодержатель, обеспечивающий меньшее значение перепада температур между краем и центром подложки:

3 — подложка
1 — прижимающий груз; 2 — рамка;

Развитие технологии нанесения пленок имеет тенденцию к уменьшению температуры при напылении. Одним из способов снижения необходимой температуры предварительного нагрева подложек перед напылением является использование в качестве адгезионного подслоя соединений фтора. Отмечено, что подслои из CdF_2 , SnF_2 и PbF_2 имеют высокую адгезию при низких температурах нагрева стеклянных подложек [62]. Это применялось для увеличения адгезионной прочности проводникового слоя золота при низких температурах напыления.

Другие причины неудовлетворительной адгезии пленок. Важным условием получения прочного сцепления является правильный выбор скорости напыления материалов. Известно, что сцепление растет с уменьшением скорости напыления подслоя, но выбирать скорость напыления слишком малой нежелательно из-за возникновения трудностей при проведении процесса фотолитографии. Поддержание требуемого значения скорости напыления при использовании в качестве подслоя хрома затруднено. Это обусловлено тем, что используемый для напыления хром загружается в виде «чешуек» и в процессе испарения каждая чешуйка имеет свою скорость испарения в зависимости от теплового контакта с испарителем. Для увеличения стабильности скорости испарения хрома перспективно использование испарителей в виде вольфрамовых прутков, покрытых гальванически осажденным хромом. В этом случае тепловой контакт хрома с испарителем и, следовательно, скорость испарения будут постоянными.

При осаждении медной пленки с подслоем из адгезионного материала обычно рекомендуется выдерживать медь некоторое время в расплавленном состоянии в чашке испарителя для ее обезгаживания. Иногда с этой же целью производят напыление некоторой части меди на заслонку. Следует иметь в виду, что эти процессы могут привести к подпылению меди на поверхность подложки и вследствие этого к снижению адгезии. Подпыление меди на подложку обусловлено тем, что атомы меди, испаряясь, имеют сильно выраженное свойство упруго отражаться от поверхности технологической оснастки камеры (колпака, экранов и др.). Коэффициент отражения от поверхности оснастки выше, если поверхность холодная. Данный эффект приводит к подпыливанию меди

на поверхность подложки даже при отсутствии прямой видимости подложки из места расположения испарителя. Лучшим способом, исключающим подпыление меди, является многократное перекрытие дополнительными экранами возможных траекторий полета испаряющихся атомов.

Одной из причин неудовлетворительной адгезии может являться значительный ток масла из диффузионного насоса при откачке. Величина обратного тока масла сложным образом зависит от качества сборки диффузионного насоса. Рекомендуется периодически осуществлять контроль обратного тока масла с помощью измерения смачиваемости на подложках до и после цикла откачки. Регулировка диффузионного насоса заключается в нахождении оптимального взаимного расположения узлов высоковакуумной части, а также в выборе температуры кипятильника.

Список литературы

1. Губанов А. И. Теория стыковки двух кристаллов в композите // Механика композитивных материалов. — 1979. — № 4. — С. 549—602.
2. Chapman B. N. Thin-film adhesion // J. Vacuum Science and Technology. — 1974. — Vol. 11, N 1. — P. 106.
3. Адгезия металлических пленок к полимерной подложке // Г. А. Блинов, Г. С. Братова, В. И. Бумарев и др. // Электрон. пром-сть. — 1975. — № 4. — С. 31—34.
4. Von Harrach H. Calculation of Van der Waals Adhesion // Thin Solid Films. — 1974. — Vol. 22. — P. 305.
5. Упит Г. П., Варченко С. А. Адгезионная активность ювелирных поверхностей кремния к металлам / Активная поверхность твердых тел. — 1976. — С. 25—27.
6. Рыкалин Н. Н., Шоршоров М. Х., Красулин Ю. Л. Физические и химические проблемы соединения разнородных материалов // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. — 1965. — Т. 1, № 1. — С. 29—36.
7. Mc Donald J. E., Eberhart J. G. Adhesion in Aluminium Oxide — Metal Systems // Trans. Metallurgical Soc. of AJME. — 1965. — Vol. 233. — P. 512—517.
8. Метелкин И. И., Павлова М. А., Поздеева Н. В. Сварка керамики с металлами. — М.: Металлургия, 1977. — 160 с.
9. Исследование прочности сцепления пленок Cr, Ni, Al и Si с подложками из ситаллов и стекол / В. Я. Чоботаренко, Г. М. Матвеев, М. Х. Шоршоров, Б. Л. Рудой // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. — 1974. — Т. 10, № 2. — С. 254—258.
10. Von Harrach H., Chapman B. N. Charge effects in thin film adhesion // Thin Solid Films. — 1972. — Vol. 13. — P. 157—161.
11. Ройх И. Л., Файнштейн А. И., Соколов А. Д. Возможный механизм адгезии вакуумных покрытий // Физика и химия обработки материалов. — 1975. — № 5. — С. 107.
12. Уивер К. Диффузия в металлических пленках // Физика тонких пленок / Пер. с англ. под ред. В. Б. Сандомирского, А. Г. Ждана; Под ред. М. Х. Фракомба, Р. У. Гофмана. — М.: Мир, 1973. — Т. 6. — С. 334—338.
13. Электронно-статическая теория металлов и ионных кристаллов / В. Ф. Ухов, Р. М. Кобелева, Г. В. Дедков, А. И. Темроков. — М.: Наука, 1982. — 160 с.
14. Губанов А. И., Дунаевский С. М. Адгезия металла и ионного кристалла // ФТТ. — 1977. — Т. 19, № 5. — С. 1369—1373.
15. Губанов А. И., Дунаевский С. М. Гофрирование электронной плотности у поверхности металлов // Физика металлов и металловедение. — 1976. — Т. 47, № 6. — С. 1141—1146.
16. Губанов А. И. Адгезия двух ионных кристаллов // Физика твердого тела. — 1976. — Т. 18, № 3. — С. 605—609.
17. Влияние обработки поверхности кремния в тлеющем разряде на ее адгезионные свойства / Б. А. Вишняков, В. К. Неволин, М. Г. Пугря и др. // Электронная техника. Сер. 3. — 1983. — Вып. 4. — С. 48—51.
18. Неволин В. К., Фазылов Ф. Р., Шермергор Т. Д. Энергия адгезии металлов и полупроводников // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1983. — № 1. — С. 79—83.
19. Chikovani Y. D., Chistyakov A. J., Mochalov A. V. et al. CaAs Surface Treatment Effect on the Interphase Adhesion Properties of the Pd—GaAs Structures // Electrostatics and Quantum Phenomena at Interfaces. Extended Abstracts. — Telavi, 1983. — P. 323—324.
20. Технология тонких пленок: Справочник / Пер. с англ. под ред. М. И. Елисона, Г. Г. Смолко; Под ред. Л. Майсела, Р. Глена. Нью-Йорк, 1970. — М.: Сов. радио, 1977. — Т. 2. — 768 с.

21. Kubovy A., Janda M. Influence of Substrate Temperature on Intrinsic Stress and Adhesion of Evaporated Films // Czech J. Phys. — 1976. Vol. 26. — P. 957—959.
22. Авдеев Н. В. Металлирование. — М.: Машиностроение, 1978. — 184 с.
23. Chow T. S. Thermal Warping of Layered Composites // J. Appl. Phys. — 1976. — Vol. 47, N 4. — P. 1351—1354.
24. Wang A. S. D., Crossman F. W. Same New Results on Edge Effect in Symmetric Composite Laminates // J. Composite Materials. — 1977. — Vol. 11, January. — P. 92—106.
25. Бу Э. Прочность и разрушение композитов // Композитные материалы / Пер. с англ. под ред. Г. П. Черепанова; Под ред. Л. Браумана, Р. Крока. — М.: Мир, 1978. — Т. 5: Разрушение и усталость. — 488 с.
26. Jacobson R., Kruse B. Measurement of adhesion of thin evaporated films on glass substrates by means of the direct pull method // Thin Solid Films. — 1973. — Vol. 15. — P. 71—77.
27. Jacobson R. Measurement of the Adhesion of Thin Films // Thin Solid Films. — 1976. — Vol. 34. — P. 191—199.
28. Анищенко Л. М., Кузнецов С. Е. Влияние неоднородности удельной силы сцепления пленки с подложкой и неравномерности толщины пленки на величину силы отрыва контактной площадки // Физика и химия обработки материалов. — 1982. — № 2. — С. 37—42.
29. Nagatsy H., Mimya Y. On the Relation Between Soldering Reliability and Thin Film Layer Structure // Rev. Electr. Commun. Labos. — 1972. — Vol. 20, N 3—4. — P. 327.
30. Ondrik M. A., Anderson J. W., Potts E. G. A New Method for Testing Adherence Anchor Pads on Beam Lead Devices // 26th Electronic Components Conf. S. F.: Proceedings, 1976. — P. 252.
31. Sterhen S. Leven Scrinning Procedure for Adhesion Degradation due to Soldering Leaching in Thick Film Hibrid Microcircuits // 26th Electronic Components Conf. S. F.: Proceeding, 1976, April. — P. 47—48.
32. Брайнес А. С., Кадосова Л. И., Кандыба П. Е. и др. Быстрый эффективный способ очистки ситалловых подложек // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. — 1974. — Вып. 4. — С. 73—76.
33. Butler D. W. A simple film adhesion comparator // J. Phys. E. — 1970. — Vol. 3, December. — P. 979—980.
34. Lin D. S. The adhesion of metal films to glass and magnesium oxide in tangential shear // J. Phys. D: Appl. Phys. — 1971. — Vol. 4. — P. 1977—1990.
35. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий. — М.: Химия, 1977. — 352 с.
36. Greene J. E., Woodhouse J., Pestes M. A technique for detecting critical loads in the scratch test for thin film adhesion // Rev. Scient. Instr. — 1974. — Vol. 45, N 6. — P. 747—749.
37. Berendsohn O. Quantitative Adgesion Test of Vacuum Deposited Thin Films // J. Testing and Evaluation. — 1973. — Vol. 1, N 2. — P. 139.
38. Логинова А. Я., Айбиндер С. Б., Гринштейн А. М. Оценка качества адгезии металлического покрытия к полимерной пленке методом царапания // Механика полимеров. — 1974. — № 4. — С. 641—646.
39. Mittal K. L. Adhesion measurement of thin films // Electrocomponent. Science and Technology. — 1976. — Vol. 3. — P. 21—42.
40. Butler D. W., Stoddart C. T. H., Stuart P. R. The Stylus or Scratch Method for Thin Film Adhesion Measurement: Some Observations and Comments // J. Phys. D: Appl. Phys. — 1970, № 3. — P. 877—883.
41. Подгорный Ю. М., Кесильман Е. М. Метод оценки адгезии вакуумного металлического покрытия к стеклу // Заводская лаборатория. — 1973. — № 2. — С. 211.
42. Несмелов Е. А., Никитин А. С., Гусев А. Г., Иванов О. Н. Измерение энергии адгезии тонких пленок // Оптико-механическая промышленность. — 1982. — № 10. — С. 34.
43. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. — М.: Наука, 1973. — 279 с.
44. Chapman B. N. Adhesion of Thin Metallic Films // Aspects of Adhesion 6 / Ed. by D. Alner. — London, 1971. — P. 43—54.

45. **Aubrey D. W.** Viscoelastic Basis of Peel Adhesion // *Adhesion 3* / Ed. by K. W. Allen. — London, 1979. — P. 191—205.
46. **Анищенко Л. М., Яковлева В. А., Фридман З. Г., Лобзов М. А.** и др. Метод определения адгезии тонких пленок // *Обмен опытом в радиопромышленности*. — 1981. — № 6. — С. 49.
47. **Гольштейн Р. В., Дашевский И. Н., Ентов В. М.** Анализ модели отдира с учетом вязкоупругости клеевого слоя // *Механика твердого тела*. — 1979. — № 2. — С. 110—116.
48. **Chen W. T., Flavin T. E.** Mechanics of Film Adhesion: Elastic and Elastic—Plastic Behaviour // *IBM, J. Res. and Develop.* — 1972. — Vol. 16, N 3. — P. 203—213.
49. **Beavitt A. R.** Etching of High Alumina Ceramics to Promote Copper Adhesion // *J. Electrochem. Soc.* — 1973. — Vol. 120, № 11. — P. 1518.
50. **О действии тлеющего разряда на поверхность стекла** / В. А. Берштейн, В. П. Зайцев, В. В. Никитин, В. А. Жаров // *Физика и химия обработки материалов*. — 1979. — № 4. — С. 147—150.
51. **Дороднов А. М., Петросов В. А.** О физических принципах и типах вакуумных технологических устройств // *ЖТФ*. — 1981. — Т. 51, вып. 3. — С. 504—524.
52. **Вишняков Б. А., Мордвинцев В. М., Голованов В. А.** Исследование условий отсутствия образования полимерной пленки при электродной бомбардировке // *Физика и химия обработки материалов*. — 1980. — № 6. — С. 58—63.
53. **Анищенко Л. М., Виленский А. Р., Кузнецов С. Е.** Выбор параметров тлеющего разряда для очистки подложек // *Приборы, средства автоматизации и системы управления*. — 1982. ТС-1, вып. 10. — С. 25—26.
54. **Анищенко Л. М., Кузнецов С. Е., Яковлева В. А.** Влияние параметров тлеющего разряда на адгезию пленочных покрытий // *Физика и химия обработки материалов*. — 1984. — № 6. — С. 32—34.
55. **Holland L.** Substrate Treatment and Film Deposition in Ionized and Activated Gas // *Thin Solid Films*. — 1975. — Vol. 27. — P. 185—203.
56. **Holland L., Samuel G.** Substrate Float Potential Characteristics in Planar Magnetron and Sputtering System // *Vacuum*. — 1980. — Vol. 30, N 7. — P. 267—274.
57. **Petvai S. J., Schnitzel R. H.** Cleaning of Vias by Ions Milling // *Thin Solid Films*. — 1978. — Vol. 53. — P. 111—116.
58. **Анищенко Л. М., Виленский А. Р., Касьянов А. Б.** и др. Определение температуры подложки в процессах вакуумного напыления пленочных покрытий // *Приборы, средства автоматизации и системы управления*. — 1983. ТС-1, вып. 8. — С. 26—28.
59. **Тагиров Р. Б., Батышкин Г. Ш., Валидов М. А.** и др. О нагревании подложек в вакууме // *Оптико-механическая промышленность*. — 1976. — № 5. — С. 44—49.
60. **Анищенко Л. М., Лавренюк С. Ю.** Тепловые режимы подложек при напылении пленочных покрытий // *Физика и химия обработки материалов*. — 1981. — № 2. — С. 21—25.
61. **Hoffman H. S.** Post Evaporation Annealing of Cr—Cu—Cr Metallized Ceramics // 26th Electronic Components Conf. S. F.: Proceeding, 1976, April. — P. 173—176.
62. **Strong Adhesion of Vacuum—Evaporated Gold to Oxide or Glass Substrates** / G. J. Zydzik, L. G. Van Uitert, S. Singh, T. R. Kyle // *Appl. Phys. Lett.* — 1977. — Vol. 31, N 10. — P. 697—699.

Оглавление

Предисловие	3
Введение	4
Глава первая	
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АДГЕЗИИ	11
1. Представления об адгезионной способности	11
2. Поверхность раздела между двумя телами	14
3. Вид связи на границе раздела	14
4. Напряженное состояние граничной области между пленкой и подложкой	26
5. Расчет напряжений в системе пленка — подложка	28
6. Влияние на адгезию дефектов на границе пленки и подложки	31
Глава вторая.	
МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ	33
7. Общие характеристики методов	33
8. Метод нормального отрыва и его модификации	34
9. Методы, основанные на приложении тангенциальной силы отрыва	39
10. Метод скрайбирования	41
11. Измерение адгезии, основанное на определении твердости пленки	46
12. Метод отслаивания	47
13. Другие разрушающие методы измерения адгезионной прочности	54
14. Неразрушающие методы измерения адгезионной прочности	59
Глава третья	
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА НА АДГЕЗИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПЛЕНОК	60
15. Общая характеристика параметров, влияющих на адгезию	60
16. Химическая очистка подложек перед нанесением пленок	62
17. Очистка подложек нагревом	65
18. Ионно-плазменная обработка подложек как средство очистки	66
19. Применение ионно-лучевой обработки подложек для повышения адгезионной прочности	78
20. Анализ теплового режима подложки	80
21. Влияние температурного режима подложки на адгезионную прочность	83
22. Влияние совместного действия обработки подложек в тлеющем разряде и предварительного нагрева перед напылением на адгезионную прочность	89
23. Влияние давления остаточных газов и скорости напыления на адгезионную прочность	89
24. Влияние эффектов старения на адгезионную прочность	91
25. Совершенствование технологии получения пленочных изделий широкой номенклатуры	93
Список литературы	100

Производственное издание

**Александр Алексеевич Углов, Лев Михайлович Анищенко,
Сергей Евгеньевич Кузнецов**

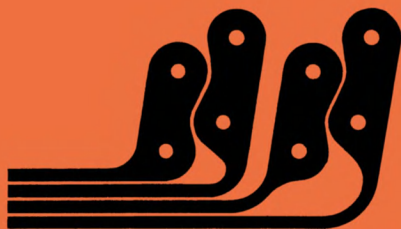
АДГЕЗИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЛЕНОК

Заведующий редакцией П. И. Никонов
Редактор Н. К. Калининна
Художественный редактор
Обложка художника
Технический редактор А. Н. Золотарева
Корректор Т. Л. Кускова

ИБ № 1270

Сдано в набор 25.07.86	Подписано в печать 16.12.87	Т-23740
Формат 60×90/16	Бумага типографская № 2	Гарнитура литературная
Печать высокая	Усл. печ. л. 6,5	Усл. кр.-отт. 6,75
Тираж 2750 экз.	Изд. № 21307	Зак. № 1188
	Уч.-изд. л. 7,55	Цена 40 к.
Издательство «Радио и связь». 101000 Москва, Почтамт, а/я 693		

Типография издательства «Радио и связь». 101000 Москва, Почтамт, а/я 693



Адгезионная
способность
пленок

Издательство «Радио и связь»