

О.В. Ляпіна, Р.А. Подолян

Особливості формування адгезійного контакту при нанесенні конденсаційних покриттів

*Одеська національна академія харчових технологій, кафедра фізичної та колоїдної хімії
вул.Канатна 112, м.Одеса 65039, Україна, тел. (048)-712-41-63, E-mail: lyapyshka@te.net.ua*

Вивчені закономірності формування адгезійного контакту багатокомпонентних функціональних покриттів з діелектричними підкладками. Розглянуті різні процеси попередньої підготовки поверхні діелектриків у плазмі тліючого розряду. Дана оцінка ефективності дії розряду на штучно забруднену поверхню скла.

Ключові слова: адгезія, підкладка, тліючий розряд.

Стаття постуила до редакції 25.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Струмопровідні плівки (найпоширеніший клас функціональних покриттів у різних обладнаннях електронної техніки. До них ставляться пасивні плівкові елементи, струмопровідні канали мікросхем, елементи комутуючих обладнань, контактні майданчики перемінних недротяних резисторів.

Питання адгезії функціональних конденсаційних плівок є основними при розробці нових виробів електронної техніки. З погляду фундаментальної науки, дотепер немає єдиної теорії адгезії в системі "конденсаційне покриття – діелектрична підкладка". Основна ідея всіх досліджень – активація поверхні підкладки з метою створення центрів ефектвної конденсації й формування зв'язків, близьких по своїй природі до хімічних зв'язків.

I. Методика експерименту й обробки даних

Традиційно для забезпечення надійного адгезійного контакту застосовувалося осадження функціональних покриттів на розігріті підкладки ($T_k = 575...625$ K). Ще більш міцний контакт забезпечує легування основних матеріалів відповідними компонентами. Автори [1] вивчили вплив Te, Sb, Co, B, Mg, Ni, Ti, Al, Ce, Zr, Pd, Cr і Mn, що вводяться в сплави міді, на адгезію конденсаційних плівок до ситаллу (табл.1). Експериментально встановлене, що легування базового матеріалу, що випаровується (міді) Mn, Cr і Al (у певних концентраціях) дозволяє довести адгезію плівок до

рівня адгезії Al, Au і Cu з відповідними підшарами. Одержання плівок випаровуванням легованої міді технологічно більш вигідно, ніж одержання багатшарових конденсаційних структур, оскільки суттєво скорочується тривалість виробничого циклу.

Аналіз численних літературних даних показав, що на даний момент відсутня систематизована інформація про закономірності формування адгезійного контакту багатокомпонентних функціональних покриттів з діелектричними підкладками. Однак, враховуючи особливості формування багатокомпонентних конденсаційних структур, зокрема – ефект фракціонування при випаровуванні у вакуумі кінцевих наважок готових сплавів [2-6], можна використовувати наявні експериментальні дані про адгезію чистих плівок металів до діелектричних підкладкам при різних видах попередньої підготовки їх поверхні перед нанесенням покриттів.

У технологічних вимогах до виробів електронної техніки визначилася тенденція до усунення термічного нагрівання підкладок як способу забезпечення надійного зчеплення плівки з підкладкою. На зміну приходять електрофізичні методи підготовки поверхні, зокрема – очищення й модифікація поверхні діелектриків у плазмі тліючого розряду. У перших роботах з вивчення можливості переходу від нагрівання підкладок до обробки їх поверхні в тліючому розряді відзначалося, що попереднє нагрівання ситалу у вакуумі до 673 K с наступним його охолодженням і нанесенням конденсаційних плівок при $T_k \approx 298$ K не забезпечує надійної адгезії. Тільки повторне нагрівання до 475 K дає задовільні результати [7]. Крім того, подібний технологічний прийом ще більше збільшує

Таблиця 1

Міцність зчеплення (МПа) вакуумних плівок чистих металів і сплавів на основі міді із ситалом ($T_k = 575 \text{ K}$; товщина плівок 0,4-0,6 мкм). Дані роботи [1]

Сполука сплаву, що випаровується, % по масі (ост. мідь)	Pmin	Pmax	P	Сполука сплаву, що випаровується, % по масі (ост. мідь)	Pmin	Pmax	P
0,48 Te	0,15	0,70	0,40	0,1 Mn	0,90	5,60	3,00
1,48 Sb; 4,5 Co	–	0,80	0,50	2,44 Cr; 5,27 Co	0,60	3,60	3,00
0,08 Y; 5,47 Co	0,35	0,95	0,70	Al (підшар Ti)	3,20	4,20	3,70
Мідь	0,65	1,20	0,70	0,91 Mn; 5,0 Ni	1,20	5,80	4,00
0,17 B	0,40	1,30	0,70	0,49 Mn; 5,0 Pd	1,30	5,40	4,00
0,01 Mg; 5,24 Co	0,20	1,00	0,70	0,49 Mn; 0,47 Ti	1,20	4,80	
0,1 Ni	0,50	1,60	0,70	2,45 Cr; 4,89 Al	1,20	4,80	4,00
0,1 Ti	0,50	2,00	1,00	0,5 Mn	1,10	5,50	4,00
0,1 Al	0,20	2,40	1,20	0,49 Mn; 5,4 Co	0,90	5,30	4,00
0,1 Pd	0,40	1,90	1,30	Cu (підшар Mn)	4,00	–	4,00
Ni (електролітич.)	0,50	2,20	1,30	Au (підшар Cr)	3,50	5,10	4,30
1,2 B	1,20	3,40	2,50	Al (чистий)	5,10	5,30	5,20

тривалість виробничого циклу.

II. Обговорення результатів

Ефективним способом оптимізації технологічного процесу металізації в напрямку зниження його тривалості є застосування електрофізичних методів очищення й модифікації поверхні підкладок у тліючому розряді [4,7-12]. Узагальнення наукового й виробничого досвіду в даній області показує [5,8,13], що на поверхні оброблюваного в розряді матеріалу протікають складні фізичні й фізико-хімічні процеси. Можна умовно виділити з них основні, які тією чи іншою мірою обумовлюють поліпшення адгезії обложених шарів, а саме:

- випаровування поверхневих домішок,
- видалення адсорбованих шарів рідких і газоподібних речовин,
- фізичне травлення поверхні,
- хімічні реакції на поверхні.

Ефективність кожного процесу визначається параметрами тліючого розряду: рід струму (постійний або змінний), щільність струму, величина прискорювальної напруги, ступінь вакууму й сполука робочого газу у вакуумній камері, час обробки. Відіграє й певну роль конструктивне оформлення внутрішнькамерних обладнань – електродів. Зокрема, якість обробки поверхні визначається матеріалом і формою електрода, а також взаємним розташуванням електродів і оброблюваної поверхні (рис. 1).

Оцінка ефективності дії розряду по зміні крайового кута змочування (рис.1) показує певний вплив роду струму й місії розташування оброблюваного зразка на зміну поверхневої енергії. У випадку використання випрямленого струму найбільша ефективність очищення відзначається на катоді розряду. Стосовно до діелектричних матеріалів найбільшу ефективність очищення й активації поверхні вдалося одержати при розташуванні зразка в області негативного світіння. У той же час, існує точка зору, згідно з якою скло, кераміка та інші їм подібні

матеріали слід розташовувати в області темного катодного простору. Друга точка зору нам видається суперечливою, оскільки електрони більших енергій, що прискорюються в області темного катодного простору, можуть привести до полімеризації молекул вуглеводнів, адсорбованих на поверхні (наприклад, пари масла при використанні масляних відкачних насосів). Це забруднює оброблювану поверхню й знижує результуючий ефект очищення.

По питанню про механізм дії тліючого розряду на поверхню скла, ситалу й ряду інших матеріалів, що пояснює підвищення адгезії вакуумних конденсатів, єдиної точки зору дотепер немає. Кожна з існуючих гіпотез пояснює лише окремі випадки можливої взаємодії; різні гіпотези, як правило, суперечливі. Нам представляється найбільш удалим пояснення посилення адгезії з позицій утвору окислів конденсуючихся атомів за рахунок взаємодії з хімічно зв'язаним киснем підкладки [9]. Механізм дії тліючого розряду в цьому випадку пояснюється в такий спосіб.

Поверхня скла, ситалу й т.і. у вихідному стані покрита шаром гідроксильних груп; зверху перебуває досить щільний шар адсорбованої вологи (іноді кілька сотень ангстрем [14]). При тривалім зберіганні не виключена можливість забруднення поверхні різними гідрофобними сполуками. Поверхневі плівки пов'язані з гідроксильними групами водневим зв'язком і на превелику силу віддаляються у вакуумі навіть при прогріві до 773 К. Відомі методи хімічного очищення [9,13,15] не можуть суттєво вплинути на адсорбовану вологу. Це і є основною причиною того, що хімічна підготовка поверхні не виявляє істотного впливу на адгезію металевих плівок.

Якщо ж на вихідну поверхню впливати іонами з енергією порядку 10 eV, то ймовірність руйнування водневого зв'язку різко зростає (енергія розриву водневого зв'язку становить 0,1 eV). Це приводить до того, що поверхня скла частково або повністю звільняється від адсорбованої вологи. На поверхні залишаються гідроксильні групи й кисень поверхневого шару, з якими й будуть взаємодіяти пари металу, що осаджується.

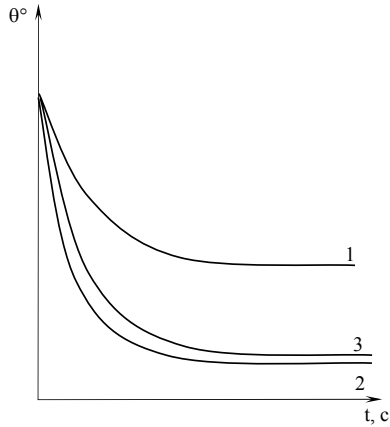


Рис. 1. Типова залежність крайового кута змочування водою від часу обробки в розряді: 1 – постійний струм, зразок на аноді, 2 – постійний струм, зразок на катоді, 3 – змінний струм, зразок на електроді розряду.

У випадку великої спорідненості до кисню атоми, що конденсуються, металу міцно зв'язуються з киснем поверхні. Окисел, що утворюється, є підшаром для наступних шарів. Оскільки процес осадження йде безупинно шар конденсату, що росте, буде природнім продовженням структури підкладки за рахунок кисневих містків. Не виключена можливість утвору

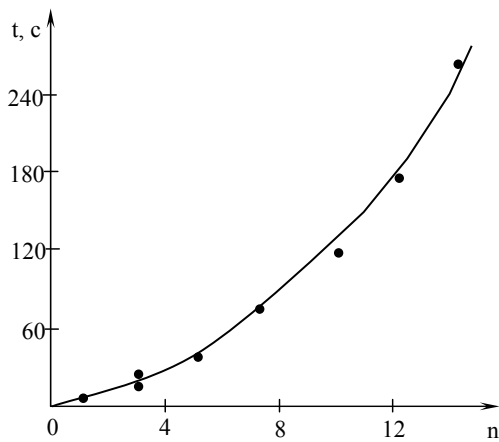


Рис. 2. Залежність мінімального часу обробки розрядом (щільність струму $2,5 \text{ mA/cm}^2$, напруга $0,4 \text{ kV}$) поверхні скла, що забезпечує надійне зчеплення алюмінієвого конденсату, від ступеня забруднення поверхні.

силіцидів металів у перехідному шарі.

Таким чином, ефект дії тліючого розряду на поверхню діелектричних матеріалів, що приводить до підвищення адгезії, може бути пояснений інтенсифікацією окисних процесів на міжфазній границі “плівка-підкладка”; відповідальним за утворі міцного адгезійного контакту є кисень. Ця концепція була надалі розвинена в роботах [4,8,16-18]. Вплив параметрів розряду на ефективність очищення ілюструють залежності рис. 2 і рис.3. Зразки скла підлягали обробці в тліючому розряді в залишковій

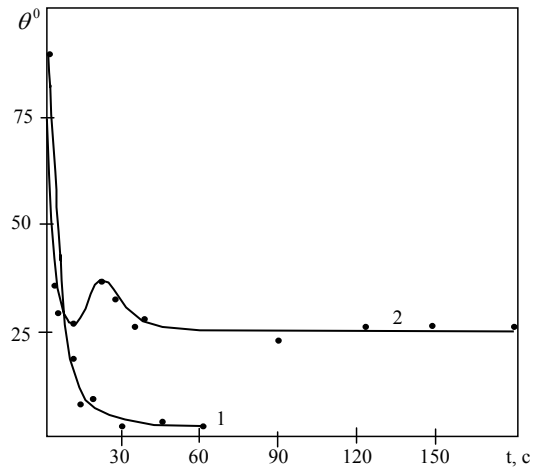


Рис. 3. Зміна крайового кута змочування поверхні скла водою від часу обробки в розряді (щільність струму $2,5 \text{ mA/cm}^2$, напруга 4 kV) при різному ступені забруднення вихідної поверхні: 1 – $n = 1$ шар, 2 – $n = 5$ шарів (по рис. 2).

атмосфері повітря при тиску $0,6 \text{ mm Hg}$. ст. Триматель підкладки розташовувався на відстані $10-12 \text{ cm}$ від алюмінієвого катода. Напруга розряду становила $0,4-0,5 \text{ kV}$, щільність струму розряду й час обробки варіювалися залежно від завдань досліджень. У всіх режимах обробки поверхня перебувала в найбільш яскравій частині негативного світіння.

Спочатку проводилася оцінка ефективності дії розряду на штучно забруднену поверхню скла. Використовувалася методика створення поверхневих органічних забруднень, описана авторами роботи [7]. Для контролю стану поверхні після очищення використовувався спосіб чисельного аналізу адгезії алюмінієвих плівок, здійснений методом навантаженої голки. Адгезія вважалася гарною, якщо при навантаженні на голку 6 H або взагалі були відсутні наскрізні канали на плівці, або їх ширина була в багато разів менше довжини каналу деформації. Зміна енергетичного стану поверхні після обробки оцінювалося по зміні крайового кута змочування краплі води, висадженої на поверхні. Точність виміру кута становила $2-3^\circ$.

При фіксованих параметрах тліючого розряду виявлена певна залежність мінімального часу обробки від ступеня забруднення поверхні підкладки (рис.2), при яким забезпечується якісне зчеплення шарів алюмінію, що конденсуються, з основою. У якості забруднюючої речовини була використана пальмітинова кислота, яка через наявність полярної групи викликає певні труднощі при проведенні електрофізичного очищення поверхні (n – число штучно наносених шарів забруднень). Квадратичний хід залежності $t = f(n)$ може бути інтерпретований як певна модифікація шару забруднень, що утрудняє його видалення з поверхні в процесі обробки розрядом. Можливим механізмом такої модифікації є полімеризація [19].

Зміна крайового кута змочування відбувається особливо різко в початкові моменти обробки (рис.3) і залежить від ступеня забруднення вихідної поверхні:

при незначному забрудненні поверхні відзначається більш ефективно очищення поверхні скла в розряді (крива 1). Приблизно такий же час потрібен для забезпечення надійної адгезії (рис.2).

Слід зазначити, що досить великий крайовий кут змочування для сильного ступеня забруднення (рис.3, крива 2), проте, відповідає досить міцній адгезії, яка забезпечується при обробці зразка в розряді протягом 35 с. Це свідчить про те, що в процесі обробки вихідне забруднення перетворюється в нову фазу. Ця фаза погано піддається видаленню, але не перешкоджає утвору міцного адгезійного контакту, тому що з одного боку, вона добре зчеплена з підкладкою, а з іншого – має високу поверхневу активність. Подібне припущення слушне, очевидно, і для інших органічних забруднень.

Висновок

Результати наведених досліджень дозволяють зробити наступні висновки. По-перше тліючий розряд, робить основне очищення поверхні скла від органічних забруднень у початкові моменти часу (перші кілька десятків секунд), причому при незначному ступені забруднення поверхні можливо повне видалення органіки. По-друге, при обробці в розряді можлива певна модифікація поверхневих органічних забруднень, які погано віддаляються, але не перешкоджають (при певних режимах обробки) утвору міцного адгезійного зв'язку між конденсатом і підкладкою.

- [1] Э.И. Гуйван, В.И. Попов. Влияние легирующих элементов и условий напыления металлических плёнок на их адгезионные свойства // *Электронная техника, серия Технология и организация производства*, (8), сс. 59-66 (1971).
- [2] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий. *Функциональные конденсированные пленки из сплавов высокой проводимости и их свойства* – К., – 16 с. – Деп. в ГНТБ Украины 01.09.03, №40. – ММ 03 (2003).
- [3] О.В. Ляпіна. *Фізико-хімічні процеси на поверхні плівок мідних сплавів*. Автореф. дис... канд. хім. наук. Івано-Франківськ., ПНУ ім. Василя Стефаника, 20 с. (2006).
- [4] А.И. Костржицкий. *Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий*: Автореф. дис... докт. техн. наук. – М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 37 с. (1988).
- [5] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. Машиностроение, М. 208 с. (1987).
- [6] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина. *Многокомпонентные конденсационные пленки высокой проводимости*: монография. "Друк", Одесса. 276 с. (2008).
- [7] Б.Я. Лакинский, В.А. Жаров. Очистка поверхности стекла от тонких органических пленок в тлеющем разряде // *Электронная техника, сер. Технология, организация производства и оборудование*, (6), сс. 17-21 (1977).
- [8] О.Н. Соловьева. *Технология нанесения вакуумных пленок на неподогреваемые подложки*: Автореф. дис... канд. техн. наук. Киев, 24 с. (1987).
- [9] И.Л. Ройх, В.А. Жаров, О.Н. Горелова. Особенности адгезии вакуумно-осажденных слоев к стеклу и ситаллу, обработанным в тлеющем разряде // *Электронная обработка материалов*, (5), сс. 31-34 (1976).
- [10] И.Л. Ройх, В.А. Жаров, О.Н. Горелова и др. Влияние обработки тлеющим разрядом поверхности стекла на адгезию хрома, осажденного в вакууме // *Электронная техника, сер. Технология, организация производства и оборудование*, (5), сс. 38-41 (1976).
- [11] И.Л. Ройх, В.А. Жаров, В.П.Зайцева и др. Влияние нагрева и обработки тлеющим разрядом ситалловых подложек на адгезию алюминия, осажденного в вакууме // *Электронная техника, сер. Технология, организация производства и оборудование*, (6), сс. 35-40 (1975).
- [12] В.А. Берштейн, В.П.Зайцева, В.В. Никитин, В.А. Жаров. О действии тлеющего разряда на поверхность стекла // *Физика и химия обработки материалов*, (4), сс. 147-150 (1979).
- [13] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова. *Защитные вакуумные покрытия на стали*. Машиностроение, М. 250 с. (1971).
- [14] А.В. Киселев. *Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции*. Изд-во МГУ, М. 199 с. (1957).
- [15] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н.Федосов. *Нанесение защитных покрытий в вакууме*. Машиностроение, М. 358 с. (1975).
- [16] О.Н. Соловьева, А.И. Костржицкий. Адгезионное взаимодействие в системе "металл – окисел" при конденсации на неподогреваемые подложки // *Материалы IV науч.-техн. конф. "Вакуумные покрытия – 87"*. Рига, ч. II. сс. 35-38 (1987).
- [17] О.Н. Соловьева, А.И. Костржицкий. Об адсорбционной и адгезионной активности поверхности оксида, модифицированной в тлеющем разряде // *Физика и химия обработки материалов*, (2), сс. 60-64 (1990).
- [18] О.Н. Соловьева, А.И. Костржицкий. Адгезионная способность оксидных подложек после электрофизической обработки // *Физика и технология тонкопленочных полимерных систем. Труды всесоюзного семинара*. Гомель, сс. 56-57 (1990).

- [19] В.Б. Ткачук. Полимеризация силиконов на поверхности металла под действием тлеющего разряда // *Укр. Химический журнал*, **32**(11), сс. 1256-1257 (1966).

E.V. Liapina, R.A. Podolian

Features of Formation of Adhesive Contact at Drawing Condensation Coverings

*Odessa National Academy of Food Technologies, 112, Kanatna Str., Odessa, 65039,
(0482)-29-11-31, E-mail: lyapyshka@te.net.ua*

Laws of formation of adhesive contact of multicomponent functional coverings with dielectric substrates are studied. Various processes of preliminary preparation of a surface диелектриков in plasma of the decaying category before drawing of coverings are considered. The estimation of efficiency of action of the category on adhesion of films is given.