

PACS numbers: 07.79.Lh, 62.20.Qp, 68.35.Np, 68.37.Ps, 68.47.Gh, 85.35.-p, 85.85.+j

## **Определение адгезионной прочности тонких оксидных покрытий на диэлектрических материалах методом атомно-силовой микроскопии**

С. А. Билоконь, М. А. Бондаренко, Ю. Ю. Бондаренко

*Черкасский государственный технологический университет,  
бульв. Шевченко, 460,  
18006 Черкассы, Украина*

Определена адгезионная прочность тонких оксидных покрытий на диэлектрических материалах (кремний КрО, оптическом стекле К8) с применением метода атомно-силовой микроскопии и использованием многопроходного сканирования образца с постепенным внедрением зонда атомно-силового микроскопа в исследуемую поверхность. Подобран режим качественного определения адгезионной прочности тонких покрытий путём подбора шага внедрения зонда в диапазоне глубин 1–10 нм. Установлено, что с увеличением толщины покрытия его адгезионная прочность уменьшается по экспоненциальному закону.

Визначено адгезійну міцність тонких оксидних покриттів на діелектричних матеріалах (кремній КрО, оптичне скло К8) із застосуванням методу атомно-силової мікроскопії з використанням багатопрохідного сканування зразка з поступовим втіленням зонда атомно-силового мікроскопа у досліджувану поверхню. Підбрано режим якісного визначення адгезійної міцності тонких покриттів шляхом підбору кроку втілення зонда в діяпазоні глибин 1–10 нм. Встановлено, що зі збільшенням товщини покриття його адгезійна міцність зменшується за експоненційним законом.

Adhesion strength of thin oxide coatings on dielectric materials (silicon, optical glass) is determined. The method of atomic-force microscopy and multiple-pass scanning of sample is used with a gradual indentation of the atomic-force microscope probe into the investigated surface. The mode of qualitative determination of adhesion strength of thin coatings by means of the selection of probe indentation step within the depth range of 1–10 nm is proposed. As established, with the increase of coating thickness, its adhesion strength decreases exponentially.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, кремниевый зонд, адгезионная прочность, оксидное покрытие, нанoeлектроника.

*(Получено 18 ноября 2013 г.; после доработки — 27 ноября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Получение на диэлектрических материалах тонких оксидных покрытий и структур на их основе является актуальным заданием в точном приборостроении, прецизионном машиностроении, космическом и авиастроении. Использование таких покрытий открывает новые перспективы при создании элементной базы микрооптики (оптические фильтры и градиентные структуры), наноэлектроники (элементы памяти, гетероструктуры и др.), микрооптомеханики (микроманипуляторы и сенсоры) и т.п. [1].

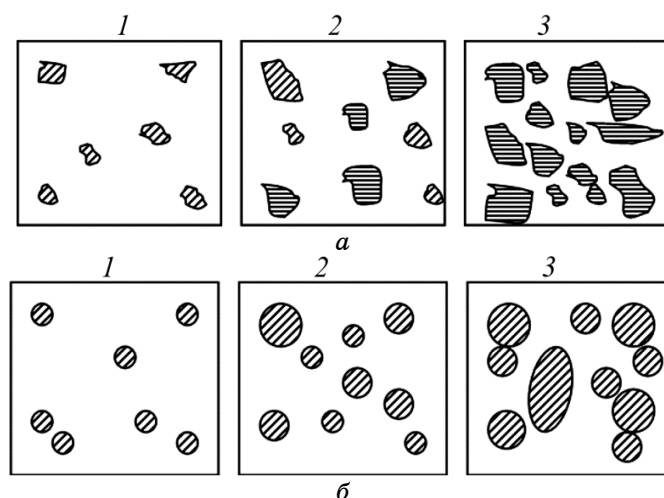
Формирование тонких плёнок включает такие процессы как: адсорбцию, образование зародышей новой фазы, их роста и т.п. Кинетика каждого из этих процессов по-своему влияет на структуру тонких плёнок. Получение плёночных систем с заранее заданными свойствами связано с проблемой управления этими процессами. Свойства оксидных покрытий определяются методом их нанесения, природой и материалом изделий на их основе. Факторами, которые определяют эксплуатационные характеристики покрытий, являются механическая прочность, плотность, отсутствие пористости. Контроль технологических параметров и режимов нанесения слоёв в процессе формирования покрытий обеспечивает высокую производительность свойств покрытий. При анализе процесса формирования покрытия на подложках необходимо выделить два аспекта – физический и технологический. Физический аспект выражает закономерности формирования начальных слоёв покрытия, характер продольной и поперечной структуры, рельефа и тому подобное. Процесс конденсации и структура сформированной плёнки существенно зависят от кинетических параметров конденсации, температуры и потенциального рельефа подложки, плотности молекулярного потока материала, который наносится, характера взаимодействия атомов, которые осаждаются, с материалом подложки.

Технологический аспект процесса конденсации освещает характер распределения толщины плёнки вдоль поверхности подложки и рассматривает влияние геометрических параметров испарения (размеров и формы испарителя, подложки их взаимного расположения) и режима металлизации на равномерность толщины покрытия. В зависимости от конкретных условий осаждения плёнки одного и того же вещества могут иметь следующие основные структурные особенности: аморфную структуру, которая характеризуется отсутствием кристаллических решёток; коллоидную (мелкозернистую) структуру, которая характеризуется наличием очень мелких кристаллов (менее 2–10 мкм); гранулярную (грубозернистую)

структуру, которая имеет крупные кристаллы (больше 1–10 мкм); монокристаллическую структуру, когда вся плёнка является сплошными кристаллическими решётками атомов данного материала.

Наибольшее распространение приобрели два механизма конденсации вещества на разнообразных подложках — это механизм «пар–кристалл» (МПК) и механизм «пар–жидкость–кристалл» (МПЖК). Когда реализуется МПК, частицы, которые конденсируются на начальных стадиях испарения навески, имеют кристаллическое строение и в дальнейшем формируется только кристаллическая плёнка. МПЖК проявляется в том, что образование конденсируемой фазы на подложке начинается с появления на подложке жидкой фазы в виде капель, которые длительное время существуют на подложке. После этого начинается процесс кристаллизации. Рассмотренные механизмы кристаллизации определяют разнообразные характеры формирования и роста плёнок из паровой фазы, что, в конечном случае, определяет свойства плёнок. Схематически механизмы конденсации МПК и МПЖК показаны на рис. 1.

Если атомы, которые конденсируются, связаны между собой сильнее, чем с поверхностью нейтральной подложки, они интенсивно мигрируют из её поверхности. При достаточно высокой плотности потока вещества, которое испаряется на поверхности подложки, образуются зародыши кристаллической фазы или жидкой конденсируемой фазы, которые сначала разрастаются в двух (рис. 1, б, стадия 3), а потом в трёх направлениях. Если силы взаимной связи атомов или молекул вещества, которое испаряется, меньше



**Рис. 1.** Схемы начальных стадий (1, 2, 3) роста конденсируемой плёнки согласно механизмам конденсации МПК (а) и МПЖК (б).

сил их связи с подложкой, резко растёт влияние кинетических параметров подложки на процесс формирования плёнки по МПК.

При этом долговременная эксплуатация изделий на основе данных покрытий невозможна без повышения их адгезионной прочности. Исследования, выполненные нами ранее [2] показывают, что повышение адгезионной прочности возможно за счёт уменьшения толщины покрытий и увеличения однородности по их поверхности. При этом измерение адгезионной прочности тонких (до 100 нм) оксидных покрытий на диэлектрических материалах остаётся задачей сложной, а известные методики позволяют выполнять лишь качественные исследования.

Целью статьи является разработка методики определения адгезионной прочности тонких оксидных покрытий на диэлектрических материалах с применением метода атомно-силовой микроскопии, которая заключается в многопроходном сканировании образца с постепенным внедрением зонда атомно-силового микроскопа в исследуемую поверхность. При этом шаг внедрения зонда контролируется оператором атомно-силового микроскопа и в зависимости от толщины покрытия составляет 1–10 нм.

## 2. ПОСТАНОВКА И ХОД ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве экспериментальных использовались две партии образцов оптического стекла К8 (диски  $\varnothing 20 \times 8$  мм) и кремния Кр0 (пластины  $20 \times 20 \times 0,5$  мм) на поверхности которых наносились покрытия  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по 5 штук в каждой. Уровень адгезионной стойкости покрытия определялся по диаграмме внедрения зонда в поверхность образца.

Процесс формирования покрытий осуществлялся резистивным осаждением порошков  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с дальнейшим модифицированием их поверхностей путём воздействия низкоэнергетическим ( $E \leq 6$  кВт) ленточным электронным потоком. Отработка режимов нанесения тонких покрытий осуществлялась на универсальном вакуумном poste ВУП-5, а получение оксидных покрытий на диэлектрических поверхностях выполнялось на модифицированной установке УВН-71 в учебно-научном центре «Микронанотехнологии и оборудование» (УНЦ МНТО), созданном при кафедре физики Черкасского государственного технологического университета.

Процесс формирования покрытия осуществлялся резистивным осаждением порошка  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (дисперсность 1,8–2,3 мкм) (изготовитель — ООО «Порошковые нанотехнологии», Черкассы) при следующих режимах: ток нагревателя 130–150 А; время осаждения 45–50 с. Расстояние от навески с порошком до поверхности, на которую осуществлялось осаждение, составляло 30 мм (угол распыления —  $120^\circ$ ). После прекращения процесса осаждения следовала

выдержка в течение 10–15 с при температуре  $360 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Электронная обработка выполнялась, исходя из опыта коллектива авторов в обработке керамических материалов, электронными потоками при следующем режиме [3]: удельная мощность электронного потока —  $1,2 \cdot 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>; ток луча — 250 мА; время воздействия — 1,2 с.

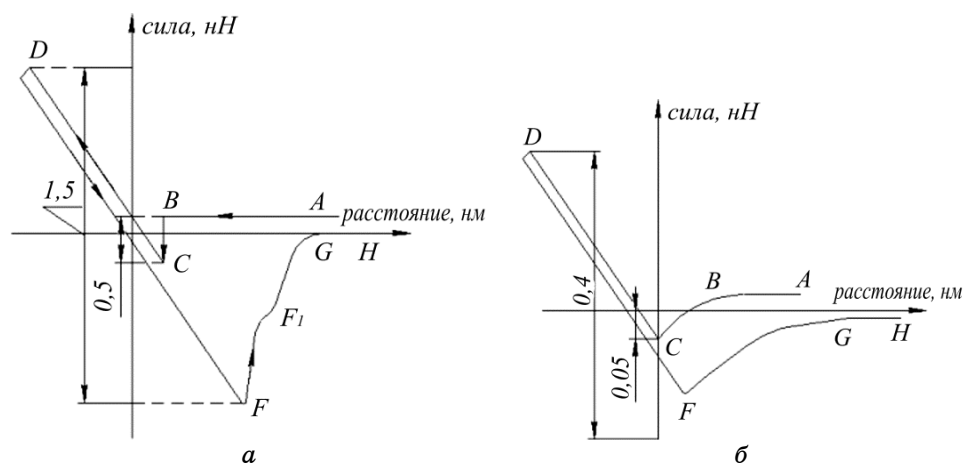
Исследование поверхностей со сформированными на них покрытиями выполнялось методом атомно-силовой микроскопии на приборе NT-206 с кремниевыми зондами «Ultrasharp CSC38», системой микропозиционирования и встроенным оптическим длиннофокусным микроскопом Logitech (лаборатория нанометрических методов исследования, УНЦ МНТО, Черкассы).

Многопроходное сканирование поверхностей тонких покрытий, осаждённых на диэлектрической поверхности, выполнялось в такой последовательности:

1. выполняется включение атомно-силового микроскопа и его настройка, согласно руководству пользования [4];
2. сканируется образец для выбора места определения адгезионной прочности;
3. выбирается функция «Многопроходное сканирование» на панели «MAIN» программы управления;
4. выбирается область выполнения исследования в панели «Agea» — однородная поверхность без вставок и резких перепадов рельефа;
5. на панели «MAIN» задаётся возрастающая нагрузка не более 1,4 мН (что отвечает критической нагрузке разрушения кремниевого зонда), время нагружения и размер области;
6. согласно графикам зависимости силы от глубины проникновения зонда, выведенных на экран, оценивают адгезионную прочность исследуемых покрытий на диэлектриках;
7. сканируется выбранная область в режиме многопроходного сканирования, в результате чего определяется карта распределения прочности материала при постоянном нормальном нагружении на зонд;
8. вычисляется значение адгезионной прочности при постоянном нормальном нагружении на зонд.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение силы адгезионного взаимодействия тонкого оксидного покрытия к диэлектрической основе выполнялось путём построения графиков зависимости силы от глубины проникновения зонда. Этот метод был выбран из-за простоты, надёжности, а также экспрессности. На рисунке 2 показаны кривые внедрения  $A-B-C-D$  и кривые отвода  $D-F-(F_1)-G-H$  зонда CSC38 в исследуемые поверх-

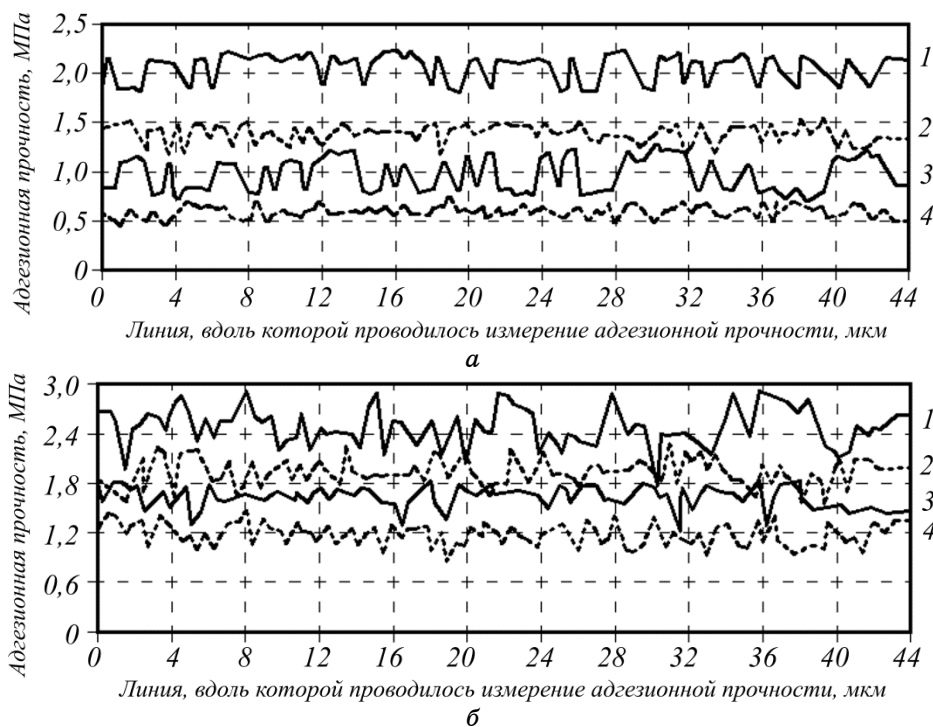


**Рис. 2.** Графики зависимости силы от глубины проникновения зонда в поверхность  $\text{SiO}_2$  на кремнии Кр0 (*a*) и в поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на оптическом стекле К8 (*б*).

ности. Анализируя эти кривые, было установлено влияние сил адгезии между тонкими оксидными покрытиями ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и диэлектриком (оптическое стекло К8 и кремний Кр0).

На графике зависимости силы на зонде АСМ от глубины его проникновения в поверхность  $\text{SiO}_2$  на кремнии Кр0 (рис. 2, *a*) участок *B–C* представляет собой силу порядка  $5 \cdot 10^{-6}$  Н, которую необходимо приложить измерительной системе АСМ для преодоления упругого сопротивления поверхностного слоя оксидного покрытия на исследуемом образце. Изменения силы на этом участке позволяют оценить толщину этого покрытия на поверхности по закону Гука. Участок *F–G* — участок, характеризующий силу отрыва зонда от поверхности образца ( $15 \cdot 10^{-6}$  Н), причём, величина силы в точке *F* равна максимальной общей адгезионной силе между зондом и образцом. В тоже время, из графика зависимости на рис. 2, *a* можно заметить, что процесс отрыва зонда от поверхности образца характеризуется сразу двумя точками *F* и *F<sub>1</sub>*, из чего следует, что исследуемое покрытие представляет более сложную структуру. По мнению авторов, это может быть связано с тем, что в процессе формирования тонких (менее 10 нм) оксидных покрытий, слой материала покрытия, находящийся в непосредственном контакте с поверхностью основы, имеет более плотную структуру, чем слой материала покрытия удалённый от поверхности.

Анализ кривых, приведённых на рис. 2, *б* для тонкого покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на оптическом стекле К8 позволяет установить, что сила, действующая на участке *B–C*, составляет  $5 \cdot 10^{-7}$  Н, а на участке *F–G* —  $4 \cdot 10^{-6}$  Н, что находится в диапазоне значений сил взаимодействия



**Рис. 3.** Профили распределения адгезионной прочности вдоль поверхности пластины из кремния Кр0 с покрытием из  $\text{SiO}_2$  (толщина покрытия 10 нм) (а), оптического стекла К8 с покрытием из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (толщина покрытия 9 нм) (б) в зависимости от глубины внедрения зонда атомно-силового микроскопа: 1 —  $h = 0$  (поверхность покрытия); 2 —  $h = 3$  нм; 3 —  $h = 6$  нм; 4 —  $h = 9$  нм (граница между диэлектрической пластиной и оксидным покрытием).

зонда с поверхностью для данного типа зондов АСМ.

Анализируя серию полученных профилей при сканировании покрытий оксида кремния и оксида алюминия на образцах из кремния Кр0 и оптического стекла К8 (рис. 3), можно не только количественно определить адгезионную прочность покрытия, но и оценить её изменение с увеличением толщины покрытия.

В тоже время было установлено, что адгезионная прочность оксидных покрытий повышается на 15–20%, а срок их надёжной эксплуатации увеличивается на 25–50%.

Выполненные исследования адгезионной прочности тонких оксидных покрытий на диэлектрических материалах методом атомно-силовой микроскопии позволили установить, что увеличение толщины тонких оксидных покрытий в 1,5–2 раза ведёт к уменьшению их адгезионной прочности в 4,3–6,8 раз, а само уменьшение прочности происходит по экспоненциальному закону. Полученные

результаты планируется использовать в дальнейших исследованиях для выбора режимов нанесения тонких мультифункциональных покрытий на диэлектрические изделия при изготовлении элементов микрооптики, наноэлектроники и микрооптомеханики.

#### 4. ВЫВОДЫ

Рассмотрена новая методика определения адгезионной прочности тонких оксидных покрытий ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на диэлектрических материалах (на примере пластин из кремния Кр0 и оптического стекла К8) с применением метода атомно-силовой микроскопии путём использования многопроходного сканирования образца с постепенным внедрением зонда атомно-силового микроскопа в исследуемую поверхность на глубину 1–10 нм.

Рассмотрена возможность увеличения сил адгезионного взаимодействия оксидного покрытия с диэлектрической основой путём термического осаждения таких покрытий в вакууме с дальнейшим их формированием электронным методом. Было установлено, что адгезионная прочность оксидных покрытий повышается на 15–20%, а срок их надёжной эксплуатации увеличивается на 25–50%.

Экспериментально установлено, что увеличение толщины тонкого оксидного покрытия в 1,5–2 раза ведёт к уменьшению его адгезионной прочности в 4,3–6,8 раз. При этом уменьшение адгезионной прочности таких покрытий происходит по экспоненциальному закону.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. M. Sharapov, I. G. Minaev, and Yu. Yu. Bondarenko, *P'ezoelektricheskie Preobrazovateli: Spravochnoe Posobie (Piezoelectric Transducers: Reference Book)* (Cherkasy: ChGTU: 2004) (in Russian).
2. S. A. Bilokon', *Proc. of IV Russian School–Seminar 'Nanoengineering–2011' (August 24–31, 2011, Moscow)*, p. 22 (in Russian).
3. S. A. Shelestovskaja, M. A. Bondarenko, and A. V. Kotljar, *Abstr. Int. Conf. 'BelSZM-9' (October 12–15, 2010, Minsk)*, p. 162 (in Russian).