

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ИЗДЕЛИЙ НАНОИНЖЕНЕРИИ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

А.Д. Купцов, С.И. Егорова, А.А. Фельде, В.С. Щербакова, А.М. Базиненков,
С.В. Сидорова

АННОТАЦИЯ

Описывается технологический модуль подготовки подложек и материально-техническая база проведения экспериментальных исследований. Показываются причины возникновения остаточных напряжений в тонкопленочных покрытиях. Изучаются варианты уменьшения напряжений функциональных слоев пленок на различных подложках.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ, ИОННЫЙ ИСТОЧНИК, ПОДЛОЖКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ, ПОДЛОЖКИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ЭЛАСТОМЕРЫ, ТОПОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

MODIFICATION OF NANOENGINEERED PRODUCTS SURFACES TO REDUCE RESIDUAL STRESSES

A.D. Kuptsov, S.I. Egorova, A.A. Felde, V.S. Shcherbakova, A.M. Bazinenkov, S.V.Sidorova

ABSTRACT

The technological module of preparation of substrates and the material and technical basis for conducting experimental studies are described. The reasons for the occurrence of residual stresses in thin-film coatings are shown. Variants of reducing the stresses of the functional layers of films on various substrates are being studied.

KEYWORDS

MAGNETRON SPUTTERING, ION SOURCE, METAL SUBSTRATES, DIELECTRIC SUBSTRATES, ELASTOMERS, SURFACE TOPOLOGY, STRESS STATE

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные системы вызывают интерес в научном мире благодаря уникальности свойств изготовленных устройств, новым методам производства и обширным вариантам применения этих технологий. В особенности миниатюризация размеров устройств позволяет получать отличительные свойства наноразмерных систем по сравнению с массивными аналогами (тверже, прочнее, точнее).

Наиболее широкое применение тонкопленочных технологий получили такие области, как: оптика и фотоника, микро- и нанoeлектроника, также отрасли с изготовлением упрочняющих, антифрикционных и коррозионностойких покрытий.

При этом все функциональные слои в изделиях подвержены влиянию внешних и внутренних напряжений с направлением действия сжатия и/или растяжения, распространяющиеся внутри кристаллической решетки и сечений пленок. Механические внутренние и внешние напряжения – главная причина деструкции тонкопленочных связей [1].

Основным недостатком наличия остаточных напряжений является неустойчивое состояние, которое доходит до критического разрушения. В качестве таких дефектов выделяют следующие: растрескивание и сегментация (напряжения растяжения), отслоение и коробление (как напряжения растяжения, так и сжатия), гофрирование (напряжения сжатия) а также деформационный рельеф (как напряжения растяжения, так и сжатия). Поскольку функциональные слои пленок часто подвержены влиянию нагрева, поглощению электромагнитной волны в результате работы устройства, то и происходит деструктуризация тонкой пленки.

Существует некоторое разнообразие причин возникновения остаточных напряжений в пленочной структуре. К ним относятся: несоответствие решетки и моноэпитаксиальных слоев пленки (релаксация структуры); поверхностное натяжение островковых зерен (появление сжимающих напряжений); коалесценция островков (появление растягивающих напряжений); диффузионная подвижность адатомов; появление и аннигилирование дефектов (межузельные атомы, вакансии, дислокации); фазовые превращения (легирование, внедрение примесей); образование силицидов и преципитатов (рабочая среда); нагартовка нейтральными частицами подложки и пленки [1–5].

При этом наиболее рациональным вариантом обеспечения в тонких пленках малых значений остаточных напряжений является предварительная подготовка поверхности подложки, влияние на ее морфологию, а именно – получение малых значений шероховатости подложки, а также формирование активных кластеров посредством ионной обработки.

Таким образом, целью работы является исследование подготовки подложки методами ионной обработки для формирования тонкопленочных структур с малыми значениями остаточных напряжений как для твердых (металлических), так и для гибких (эластичных) поверхностей.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

В качестве материально-технической базы используется установка MBTU-11-1MC, которая спроектирована на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана и изготовлена с учетом обеспечения требований учебно-лабораторного и научно-исследовательского процессов: небольшие габариты, максимальная наглядность, сочетание наиболее распространенных технологических источников, возможность проведения нескольких операций нанесения в едином вакуумном цикле. Установка снабжена металлической камерой диаметром 300 мм и высотой 300 мм. На обечайке камеры имеются фланцы для подсоединения технологических источников. Вакуумная система основана на спиральном форвакуумном насосе Edwards XDS10i и высоковакуумном турбомолекулярном насосе Edwards nEXT240D. Давление в камере контролируется с помощью широкодиапазонного датчика WRG и теплоэлектрического датчика APG100 на форвакуумной магистрали.

Финишная подготовка поверхности происходит с помощью кольцевого источника ионов. Анодно-катодная система которого состоит из коррозионностойкой стали. Работа модуля возможна в максимальных пределах 30 мА тока и при напряжении 3кВ.

Для формирования функциональных слоев используется магнетронный источник распыления на системе водоохлаждаемых неодимовых магнитов с диаметром мишени 50,8 мм.

Оценка профиля структуры и характерных значений происходит при помощи сертифицированного профилометра TR220. Профилометр оснащен прецизионным индукционным датчиком, что позволяет получать максимально достоверные и точные показания в лаборатории для измерения параметров шероховатости подложек и тонкопленочных покрытий.

Также используется сканирующий зондовый микроскоп Solver Next с кремниевым кантилевером NSG01, радиус вершины которого составляет 6 нм.

Для прямого наблюдения за изменением рельефа и структуры поверхности используется оптический микроскоп на базе МИИ-4М с подключением цифровой камеры.

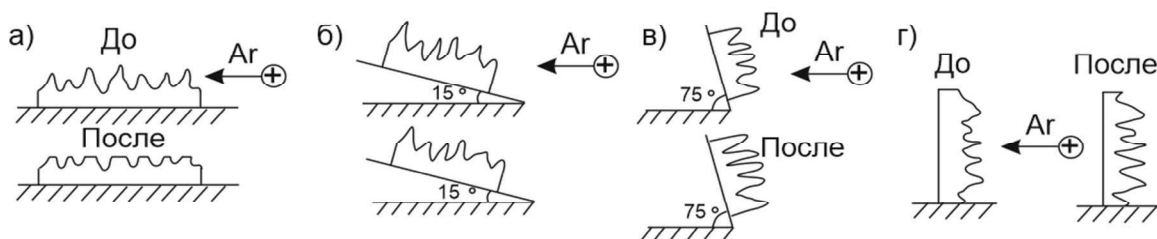
ИССЛЕДОВАНИЕ И ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ

Тонкопленочные покрытия наносят на различные материалы, в том числе на керамику, стекло и металлы. В изделиях машиностроения часто необходимо нанести функциональное покрытие на металлическое основание для повышения прочности, твердости или формирования прибора, или устройства на рабочих деталях. Примером такого устройства является тонкопленочный датчик, который необходим для контроля температуры и давления при работе деталей авиа-, двигателе- и машиностроения, в шарнирах и подшипниках. Особенностью создания такого датчика является то, что его необходимо сформировать на металлической поверхности детали, учитывая недопустимость возникновения диэлектрического пробоя. Так как размеры элементов и толщина диэлектрического слоя достаточно малы (1–5 мкм), необходимо обеспечить низкую шероховатость (единицы нанометров) металлической подложки для уменьшения вероятности диэлектрического пробоя. Высота пиков поверхности должна быть минимальной для обеспечения высокой равномерности наносимого изолирующего покрытия. Для уменьшения шероховатости принято решение применять ионно-лучевое травление приповерхностных слоев, которое характеризуется отсутствием бокового подтравла, безынерционностью и преимущественным травлением в направлении нормали к поверхности [6].

Для достижения минимальной шероховатости проведена отработка режимов ионного травления металлических образцов, предварительно очищенных в ультразвуковой ванне. В качестве исследуемых параметров выбрано время травления (5–20 минут), поток рабочего газа аргона (2 и 4 сссм) и угол падения ионного луча на поверхность подложки (15–75 градусов).

Время обработки влияет на глубину травления. Необходимо подобрать такое время, за которое произойдет модификация только приповерхностного слоя, так как при более глубоком протравливании начнут проявляться различные дефекты поверхности и концентраторы напряжений, что значительно увеличит шероховатость поверхности. Поток рабочего газа влияет на интенсивность травления. Чем больше поток, тем больше энергия ионов и скорость травления. При высокой скорости травления сложнее контролировать влияние времени травления на шероховатость полученной поверхности.

Угол падения ионов является немаловажным фактором при исследовании режимов ионного травления, так как от этого параметра зависит механизм травления (рис. 1).



а – под углом 0 градусов; б – под углом 15 градусов; в – под углом 75 градусов; г – под углом 90 градусов

Рис. 1. Схемы ионной обработки

При травлении под углом 0 градусов (Рис. 1а) большинство ионов не проникает вглубь материала, так как ионный луч направлен параллельно поверхности образца. Происходит столкновение ионов с пиками поверхности и последующее их распыление, но число соударений достаточно мало, большинство ионов отражаются от поверхности, поэтому шероховатость поверхности уменьшается незначительно по сравнению с исходной.

При травлении под углом 15 градусов (Рис. 1б) преимущественно происходит распыление пиков неровностей, так как ионы инертного газа проникают в поверхностный слой на небольшую глубину и вызывают каскад столкновений атомов материала. Когда атомы обрабатываемой поверхности обретают достаточную энергию, превышающую энергию связи атомов на поверхности, и, если вектор импульса направлен не вглубь материала, происходит распыление атомов с поверхности, причем впадины распыляются медленнее, чем выступы, за счет того, что происходит их затенение. Также можно предположить, что отдельные распыленные частицы с выступов заполняют впадины. Следовательно, при травлении под углом 15 градусов происходит значительное уменьшение шероховатости поверхности.

При травлении под углами 75 и 90 градусов (Рис. 1в, г) наблюдается преимущественно распыление впадин поверхности и как следствие увеличение шероховатости образца. Об этом говорит высокая неравномерность коэффициента распыления. Также можно предположить, что вектор импульса ускоренных ионов, попадающих в поверхностный слой образца, направлен вглубь материала. При этом происходит перераспределение энергии частиц внутри материала, а частицы на поверхности при каскадном соударении не получают достаточно энергии для того, чтобы разорвать энергию связи атомов. При таком травлении поверхность образцов будет становиться более развитой, а шероховатость значительно увеличиваться.

Измерение шероховатости при обработке под углами от 15 до 75 градусов, времени бомбардировки поверхности от 5 до 20 минут и потоках 2 и 4 сссм (Рис. 2) показало, что при уменьшении угла падения ионов среднее значение шероховатости также уменьшается с 120 нм до 39 нм. При увеличении времени обработки (от 5 до 20 минут) шероховатость увеличивается до 107–366 нм. Влияния потока рабочего газа аргона на шероховатость в выбранном диапазоне варьирования не выявлено.

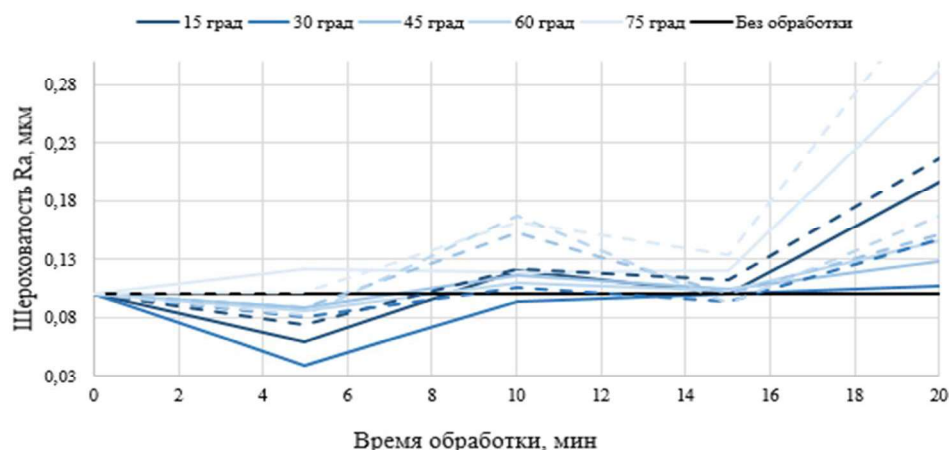


Рис.2. Зависимость параметра шероховатости от времени обработки и угла падения ионного луча при потоке 2 сссм (сплошная линия) и 4 сссм (пунктирная линия)

На приведенных зависимостях видно, что значение параметра шероховатости то увеличивается, то уменьшается при более длительной обработке. Данную закономерность можно объяснить травлением различных слоев поверхности: при обработке в течение 5 минут происходит уменьшение пиков и сглаживание поверхности, что приводит к уменьшению параметра шероховатости. При обработке в течение 10 минут происходит обработка более глубоких слоев поверхности и увеличение впадин, поэтому шероховатость увеличивается. При дальнейшей обработке происходит травление более глубоких неполированных слоев, где присутствуют различные дефекты поверхности и дислокации, поэтому при травлении таких слоев поверхности значение шероховатости увеличивается по сравнению с начальной, но наблюдается тенденция к снижению в сравнении с предыдущим значением.

По результатам исследования влияния параметров ионной обработки на шероховатость металлической поверхности можно сделать вывод о том, что наименьшее значение шероховатости ($R_a = 39$ нм) возможно получить при обработке под углом 30 градусов в течение 5 минут. Составленные уравнения регрессии (для всего диапазона варьирования параметрами: $Y=0,184+0,084X_1+0,048X_2$; для диапазона параметров, при котором наблюдается уменьшение шероховатости: $Y=0,115+0,052X_1-0,022X_2$, где Y – параметр шероховатости R_a , мкм; X_1 – время обработки; X_2 – угол падения ионного луча) показывают, что поток рабочего газа не влияет на шероховатость поверхности при диапазоне варьирования от 2 до 4 сссм. Но, заметим, что шероховатость так же уменьшалась при обработке под углами 15–45 градусов в течение 5–15 минут, поэтому было принято решение о исследовании влияния ионного травления при данном диапазоне варьирования входными факторами на угол смачивания образцов. Полученные результаты представлены на рисунке 3.

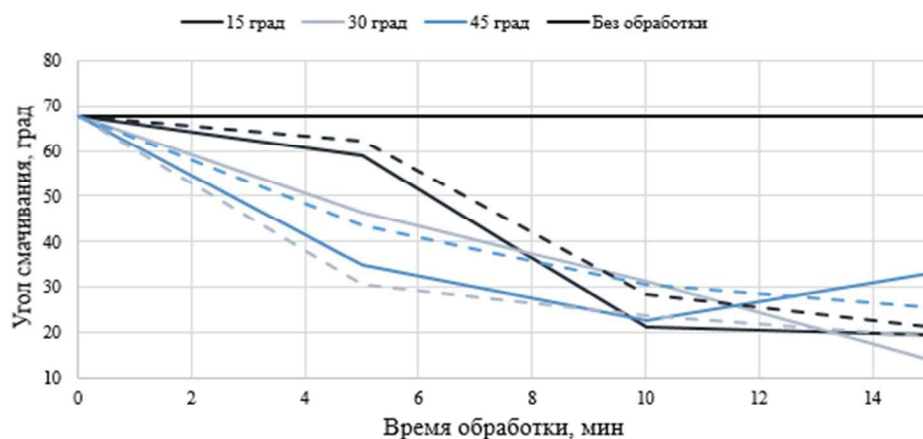


Рис. 3. Зависимость параметра угла смачивания от времени обработки и угла падения ионного луча при потоке 2 сссм (сплошная линия) и 4 сссм (пунктирная линия)

При исследовании полученных экспериментальных данных выявлено, что угол смачивания образцов уменьшается (с 68 градусов до 14–59 градусов) на всем выбранном диапазоне исследования. Следовательно, ионное травление также положительно влияет на адгезию и качество наносимого покрытия и увеличивает гидрофильные свойства поверхности.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНОЙ ПОДЛОЖКИ

Эластомер изготавливается из силикона, отвердителя силикона и частиц. В данной работе рассматриваются эластомеры с частицами кварца (имеет серый цвет) и титаната бария (белого цвета). Сами частицы достаточно большие (микрометрового размера), что образует высокую шероховатость. Три основных свойства эластичных материалов – высокая энергоёмкость, малая жесткость и большое внутреннее трение – являются определяющими для применения их в качестве материалов для активных элементов устройств. Эластомеры применяются в качестве передающей усилие среды в устройствах, аналогичных по принципу действия гидравлическим. Одним из особенных применений эластомеров являются актуаторы. Актуаторы из диэлектрического эластомера были изучены для различных устройств: растягиваемые светоизлучающие устройства, тихие актуаторы, датчики и сборщики энергии, электронные устройства, такие как транзисторы. Для обеспечения возможности подвода управляющего напряжения на поверхности элементов из диэлектрических эластомеров необходимо сформировать электроды [7]. Очевидно, что морфология поверхности эластичного материала будет влиять на качество наносимого сверху слоя металлизации, а значит, и на функциональные свойства устройства.

Первоначально исследование шероховатости образцов после ионной обработки проводили на профилометре. Было обнаружена проблема: игла профилометра «цепляет» за поверхность эластичного материала и проводить измерение образца без покрытия было проблематично. Поэтому было предложено сформировать такое тонкопленочное покрытие, чтобы обеспечить покрытие и вершин, и впадин поверхности эластомера, но не сильно повлиять на значение шероховатости. Для оценки толщины покрытия одновременно с образцами эластомера было сформировано покрытие на образце-свидетеле (ситалле) и измерена его толщина. По результатам измерений на микроскопе МИИ-4М толщина покрытия

составила около 1 мкм. Изображения на микроскопе получены с помощью дополнительной камеры и имеют общее увеличение снимков $\times 1000$.

Нанесение тонкопленочного покрытия было предложено осуществить методом магнетронного распыления с предварительной ионной обработкой поверхности эластомера для улучшения адгезии проводящего слоя к поверхности эластичного материала.

Визуальная оценка поверхности нанесенного металлического покрытия на эластомере с помощью МИИ-4М показала, что покрытие образца, не подвергающегося ионной обработке, имеет больше трещин по сравнению с образцом после ионной обработки (Рис. 4).



а) – с ионной обработкой; б) – без ионной обработки

Рис. 4. Изображения эластомера с медным покрытием на микроскопе МИИ-4М (увеличение $\times 1000$)

Волнообразную развитость эластомера после ионной обработки на большой глубине можно заметить на МИИ-4М. Было обнаружено, что при фокусе на одном из участков области другие участки были размыты (Рис. 5). Это позволяет судить о различии высоты тонкопленочного покрытия в различных точках эластомера.



Рис. 5. Изображение одной и той же области эластомера с медным покрытием при разном фокусе на микроскопе МИИ-4М (увеличение $\times 1000$)

Топологию поверхности эластомера удалось оценить на атомно-силовом микроскопе.

Следует отметить, что сканирование образца эластомера без медного покрытия на АСМ полуконтактным методом затруднено: зонд деформирует поверхность, «продавливая» места, в которые попадает, при этом мы получаем искаженный скан и уходящее за предел значение коэффициента усиления цепи обратной связи. При достаточно большой величине этого коэффициента режим работы системы обратной связи становится неустойчивым. Тем не менее, качественное сканирование возможно при долгой настройке микроскопа.

Результаты сканирования и их анализ представлены на рисунках 6-8.

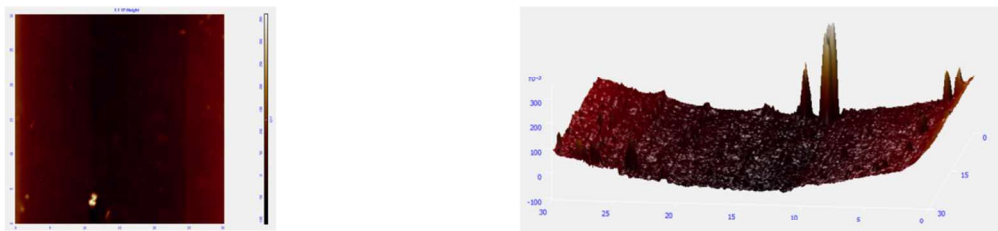


Рис. 6. Изображение топологии эластомера без медного покрытия (до ионной обработки), полученные с помощью АСМ



Рис. 7. Изображение топологии эластомера с медным покрытием (после ионной обработки), полученные с помощью АСМ

Поверхность необработанного ионным лучом эластомера имеет структуру с точечными выступами. После обработки поверхность становится более развитой: увеличивается шероховатость (до обработки – 0,45 мкм, после – 3,2 мкм), сглаживаются точечные выступы, рельеф становится волнообразным, регулярным. Появляются глубокие впадины, в чем можно убедиться при обработке сканов. При обработке сканов образца чистого эластомера наблюдаем точечные выступы (возвышенности), которые не сильно сказываются на общей шероховатости, но могут являться результатом агломерации частиц-включений при формировании эластомера.

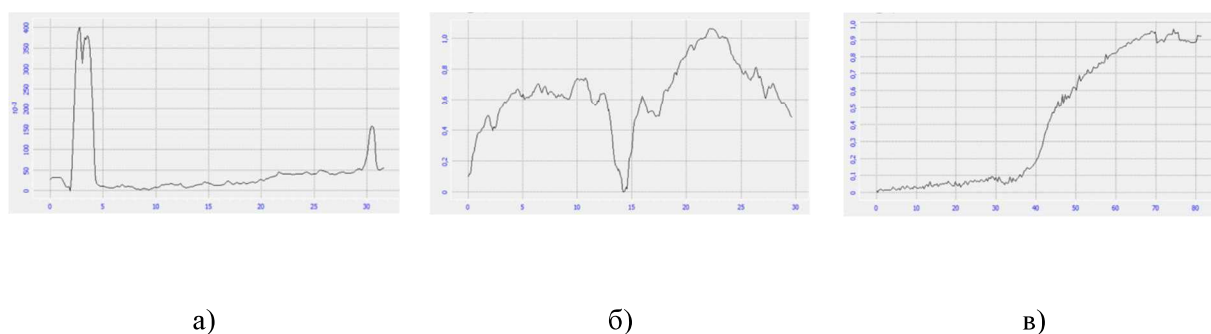


Рис. 8. Профили поверхности эластомера без медного покрытия (до ионной обработки) (а), с медным покрытием (после ионной обработки) (б) и профиль «ступеньки» покрытия, полученной на ситалловом образце-свидетеле (в)

Объяснить такое поведение поверхности эластомера можно его составом. Эластомер – полимер, обладающий эластичными свойствами и вязкостью. При бомбардировке ионами с его поверхности выбиваются не отдельные атомы, а сразу группы атомов, входящие в состав мономера, из которых, в свою очередь, состоит сам полимер. Так структура изменяется не равномерно, а сразу на достаточно большую глубину и ширину, образуя волнообразную поверхность.

Анализируя полученные результаты исследования топологии эластомера можно сделать вывод, что ионная обработка эластомера под углом 90 градусов увеличивает шероховатость поверхности, делает ее более развитой. Ионная обработка может показать себя более эффективной при потоке ионов менее 90 градусов. Для исследования поверхности эластичных материалов больше подходит атомно-силовая микроскопия бесконтактным или полуконтактным методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение предварительной ионной обработки подложки из различных материалов перед формированием покрытия безусловно целесообразно, так как: очищается поверхность от органических и неорганических загрязнений, активизируется поверхность, уменьшается угол смачивания и увеличивается шероховатость поверхности. За счет активации поверхности и ее чистоты формирование медной пленки на эластичной подложке происходит таким образом, что дальнейшее механическое воздействие на подложку не приводит к разрушению и растрескиванию тонкопленочного покрытия. При этом необходимо формировать покрытие толщиной от десятых долей микрометров до единиц, поскольку поверхность эластичных материалов подвергается поверхностной деструкции за счет разрыва связей не только между отдельными частицами, но также и целыми кластерами мономера.

Концептуальные вопросы о напряженном состоянии подложек и функциональных слоев на них остаются открытыми и всегда будут предметом исследования многих исследователей. Для продолжения работы планируется провести анализ моделей минимизации остаточных напряжений, апробировав подходящие из них для существующих задач, проведя экспериментальные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шугуров А. Р. Влияние кривизны границы раздела пленка/подложка на закономерности деформации и разрушения тонких металлических пленок и керамических покрытий при внешних воздействиях: дис. – Ин-т физики прочности и материаловедения СО РАН, 2016.
2. Gorbunov, Ruslan & Bochkareva, N. & Latyshev, Philipp & Lelikov, Yu & Zubrilov, Andrey & Tsyuk, Alexander & Shreter, Yuri. (2010). Влияние параметров роста на механические напряжения в пленках *gan* выращенных методом *hvre*. 10.13140/RG.2.2.29901.49129.
3. Nix W. D., Clemens B. M. Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films //Journal of materials research. – 1999. – Т. 14. – №. 8. – С. 3467-3473.
4. Плазменные покрытия (свойства и применение): учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 136 с.
5. Л. А. Митлина, А. Е. Лёвин, М. К. Валюженич, Механизмы релаксации напряжений при гетероэпитаксии феррошпинелей, Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки, 2000, выпуск 9, 77–88 DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu33>
6. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Ионное травление и модифицирование поверхности ответственных деталей машин в вакуумно-дуговой плазме. М.: Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. "Машиностроение", 2011.

7. Y. R. Lee, H. Kwon, D. H. Lee and B. Y. Lee, *Soft Matter*. Highly flexible and transparent dielectric elastomer actuators using silver nanowire and carbon nanotube hybrid electrodes// *Soft Matter*. – 2017. – Issue 37. – P. 1-6. DOI: 10.1039/C7SM01329A

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

А.Д. Купцов – аспирант 1-го года аспирантуры кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва; e-mail: alex-kouptsov@yandex.ru

С.И. Егорова – студентка 2-го года магистратуры кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва.

А.А. Фельде - студент 4 курса бакалавриата кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва.

В.С. Щербакова – студентка 2-го года магистратуры кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва.

А.М. Базиненков – кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва.