

MERJENJE ADHEZIJE TANKIH PLASTI

Miha Čekada, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana

Measurement of Thin Film Adhesion

ABSTRACT

A short summary on the physical background of thin film adhesion is given. In the second part, ten methods of adhesion measurement are briefly described with short comments on their applicability.

POVZETEK

Podan je kratek opis fizikalnih osnov adhezije (oprijemljivosti) tanke plasti na podlago. V drugem delu pa je na kratko opisanih deset metod merjenja adhezije s kratkimi komentarji uporabnosti.

1 Uvod

Adhezija (oprijemljivost) je definirana kot stanje, v katerem se dve površini držita skupaj zaradi kemijskih vezi ali mehanske prepletenosti /1/. Nasprotno od kohezije, kjer gre za povezavo v enem materialu, je adhezija vez med dvema različnima materialoma. Čeprav je adhezija eden najpomembnejših parametrov sistema podlaga-tanki plast, pa je še vedno slabo poznana, zato ji pogosto posvečajo premalo pozornosti. Dejstvo pa je, da še tako dobre lastnosti tanke plasti (mehanske, električne, optične) izgubijo vso veljavo, če je adhezija slaba, torej, če se začne plast luščiti.

Adhezija ni elementarna fizikalna količina, temveč skupen več lastnosti. Na atomskem nivoju je sicer dobro definirana, toda povezava z makroskopsko adhezijo, torej tisto tehnološko zanimivo, je še precej meglena. Zato nekateri avtorji razlikujejo dva pojma: "osnovna adhezija" na atomskem nivoju in bolj fenomenološka "praktična adhezija" /2/.

2 Fizikalno-kemijsko ozadje adhezije

S termodinamskega stališča je odločilno delo W_a (adhezijsko delo), ki je potrebno, da ločimo dve fazi v stiku. Omejili se bomo na sistem podlaga-plast:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_f - \gamma_{fs}$$

kjer sta γ_s in γ_f specifični površinski energiji podlage in plasti, γ_{fs} pa energija meje. Če je delo pozitivno, se podlaga in plast privlačita (adhezija), če je negativno, pa odbijata (dehezija). Veliko adhezijo, tj. veliko adhezijsko delo, bomo dosegli, če sta v stiku dva materiala z visoko specifično površinsko energijo, npr. dve kovini z visokim tališčem. Enakomerna rast tanke plasti z velikim številom nukleacijskih centrov kaže na močne kemijske vezi med podlago ter plastjo in adhezija nastalega sistema bo dobra. Nasprotno pa pri otočkasti rasti pričakujemo slab stik in morebiti še nastanek por na meji, adhezija pa bo slaba /3/.

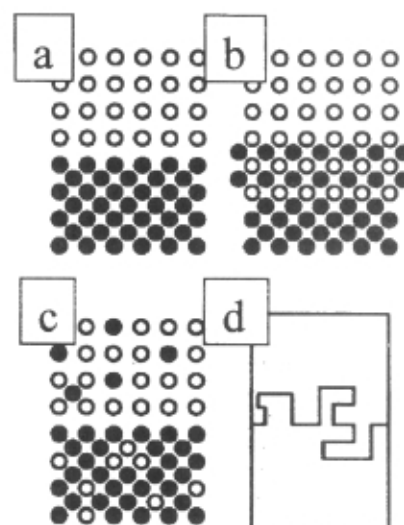
Ključnega pomena je, kakšen je prehod med podlago in plastjo. Razlikujemo štiri tipe mej (slika 1):

- Za ostro mejo je značilen jasen prehod med podlago in plastjo, širok eno ali dve atomski plasti. Tak prehod je posledica šibkih interakcij med atomi podlage in plasti. Zaradi ostrega prehoda so na-

pake omejene na ozko področje meje, gradienti napetosti so veliki, zato je adhezija slaba. Poboljšamo jo lahko, če povečamo hrapavost podlage.

- Spojinska meja nastane, kadar pride med podlago in plastjo do kemijske reakcije in tvorbe spojine na meji. Nastanek vmesne plasti sicer v splošnem izboljša adhezijo, če je ta plast dovolj tanka. Pogosto pa nastanek vmesne plasti spremljajo volumske spremembe, kar močno poveča notranje napetosti in poslabša adhezijo.
- Do difuzijske meje pride, če sta materiala podlage in plasti medsebojno topna. Prehod iz podlage v plast je zvezen in adhezija takega sistema je dobra. Toda pogosto je temperatura nanosa tanke plasti prenizka, da bi prišlo do zaznavne difuzije. Lahko pa z ionskim obstreljevanjem pripravimo t.i. psevdodifuzijsko plast, ki ima podobne lastnosti.
- O mehanski meji govorimo, kadar je površina podlage groba, tako da se plast preplete preko površinskih nepravilnosti, ki tako delujejo kot nekakšna mehanska sidra. Adhezija ni toliko odvisna od kemijske kompatibilnosti materialov, temveč od geometrije. Tak spoj je trden.

Stanje površine pred nanosom tanke plasti močno vpliva na adhezijo. Poleg mehanskega in kemičnega čiščenja je pri vakuumskih postopkih potrebno še ionsko očistiti površino. Kot rečeno, lahko neravnine in defekti na površini poboljšajo adhezijo zaradi mehanskega zamreženja plasti v podlago. Po drugi strani pa se lahko na raznih defektih lokalno močno povečajo napetosti. Če je omakanje slabo, nastanejo pore, ki



Slika 1: Štiri tipi meje med podlago in plastjo:

- ostra
- spojinska
- difuzijska
- mehanska

lahko pri obremenitvah rastejo. Tudi nečistoče in meje med zrnji lahko olajšajo nastanek razpok. Vse to poslabša adhezijo. Če se podlaga in plast močno razlikujeta v mrežnem parametru, kristalni strukturi, termičnem raztežku ipd., to slabo vpliva na adhezijo. V tem primeru je bolje pripraviti vmesno (psevdo)difuzijsko plast ali celo posebno plast nekega tretjega materiala, npr. pred nanašanjem TiN na jeklo nanese še tanko plast čistega titana.

3 Nukleacijske metode merjenja

Odlučenje plasti od podlage si lahko predstavljamo kot pretrganje vseh vezi med atomi plasti in podlage. Tako lahko vsaj v principu določimo adhezijo iz meritve adsorpcijske energije atoma plasti na podlagi. Take meritve so zahtevne in za industrijsko uporabo neprimerne, saj merimo v uvodu omenjeno "osnovno adhezijo". Na razpolago je več metod, kjer merimo hitrost nukleacije, gostoto otočkov, kritično kondenzacijo in čas, ki ga atom prebije na površini /4/. Adhezijsko energijo lahko določimo tudi termično, z merjenjem sproščene toplote pri kemični ločitvi plasti od podlage, vendar so take meritve že na meji ločljivosti mikrokolorimetrov in zato za praktično delo neuporabne /5/.

4 Mehanske metode merjenja

Mehanske metode merjenja so primerjalnega značaja. Zasedujemo, pri kakšnih razmerah se zgodi neka značilna poškodba plasti (pogosto kar odlučenje), in rezultat primerjamo z že znanimi za referenčne plasti. Čeprav ima rezultat meritve pri nekaterih metodah enoto MPa, nas to ne sme zavesti, češ da smo izmerili neko absolutno trdnost spoja. Izmerili smo adhezijsko trdnost v danih razmerah preskusa. Rezultat meritve pri pravokotnem potegu se lahko bistveno razlikuje od tistega pri strižnem. Mehanske metode merjenja adhezije so večinoma destruktivne ter orientirane v čim lažjo praktično uporabo in ne v fizikalno ozadje; merimo torej "praktično adhezijo". V grobem jih lahko delimo v dve skupini, in sicer lahko plast obremenimo pravokotno (metode 4.1 - 4.4) in prečno na podlago (metode 4.5 - 4.10).

4.1 Pravokotni poteg (*direct pull-off*)

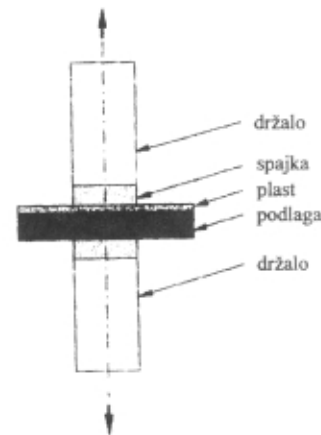
Najbolj direkten način merjenja adhezije je, da poskušamo pravokotno razkleniti podlago in plast. V ta namen na podlago prispajkamo držalo, posebej pa še na plast, in merimo silo, pri kateri plast odtrgamo (slika 2). Kljub enostavnosti na prvi pogled je metoda omejena s trdnostjo spajke (do največ 100 MPa), nevarnostjo, da spajka poškoduje mejo med plastjo in podlago, poskrbeti pa je treba za čim bolj vzporedno obremenitev. Namesto večje površine lahko nanjo prispajkamo le žico (*wire-pull test*).

4.2 Preskus z ultracentrifugo

Pri tej metodi vzorec vrtimo pri zelo visokih obratih (do 100.000/min) v vakuumu. Pri dovolj velikem številu obratov je centrifugalna sila večja od adhezijske in plast odstopi. Tako lahko adhezijsko trdnost direktno izmerimo:

$$\sigma_a = 4\pi^2 n^2 r \rho t$$

kjer je n frekvenca (število vrtljajev na sekundo), r oddaljenost vzorca od osi vrtenja ter ρ in t gostota oz. debelina plasti. Metoda nima široke uporabe.



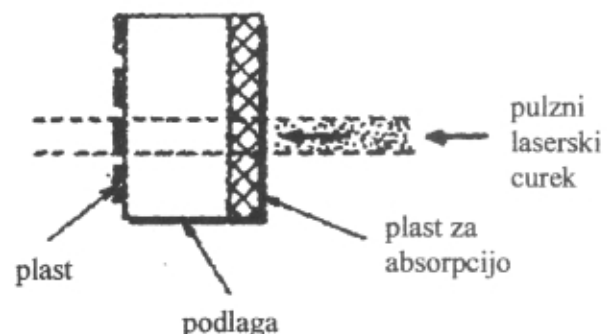
Slika 2: Pravokotni poteg

4.3 Ultrazvočni (kavitacijski) preskus

Uporaba ultrazvočne kopeli je ena standardnih metod čiščenja površin, s katero odstranimo adsorbirane nečistoče. Isti princip lahko uporabimo za merjenje adhezije, le da so sile, ki vežejo plast na podlago, večje. Zaradi hitrih sprememb smeri pri ultrazvočnih frekvencah pride do močnih sil, pravokotno na površino vzorca. Plast se začne gubati, nastajajo mehurčki, ki rastejo in ko dosežejo kritično velikost, počijo. Stanje površine po takem preskusu nam da informacijo o adheziji.

4.4 Metoda udarnih valov

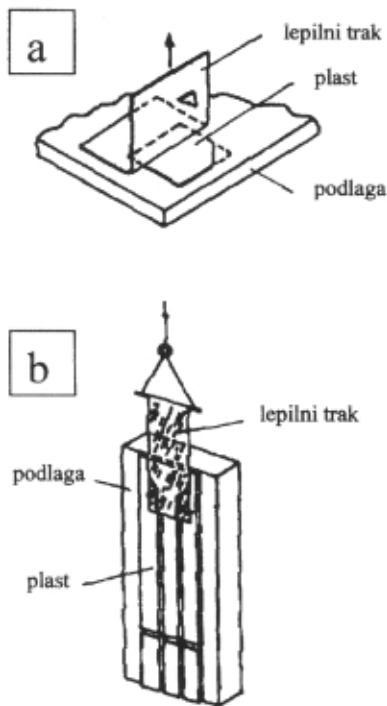
Pri tej metodi z močnim laserskim snopom posvetimo na vzorec od zadaj, to je na podlago. Tanek sloj na površini podlage v trenutku odpari in nastane udarni val (slika 3). Le-ta se širi po vzorcu in se na drugi strani, kjer je tanka plast, odbije. Če so pri tem natezne napetosti dovolj velike, se plast odluči. Meritev poteka tako, da moč laserja počasi večamo (delovati mora pulzno) in opazujemo, pri kateri moči se začne plast luščiti, kar je mera za adhezijo. Namesto laserja lahko uporabimo tudi elektronski curek ali mehanski sunek.



Slika 3: Metoda udarnih valov. Če je podlaga prozorna, je treba na zadnjo stran podlage nanesti še plast, ki absorbira svetlobo.

4.5 Metoda lepilnega traku (*Scotch-tape method*)

Eden najstarejših in najenostavnejših načinov preizkušanja adhezije je z lepilnim trakom. Prilepimo ga na plast in sunkovito potegnemo. Čeprav je metoda zelo primitivna, lahko na ta način, če se plast odtrga, takoj izločimo defektni vzorec. Metoda je tudi standardizirana, kjer je poleg lepila določena še geometrija in dinamika preskusa (slika 4). Uporabna je za slabše oprijemljive plasti z adhezijsko trdnostjo do 10 MPa.



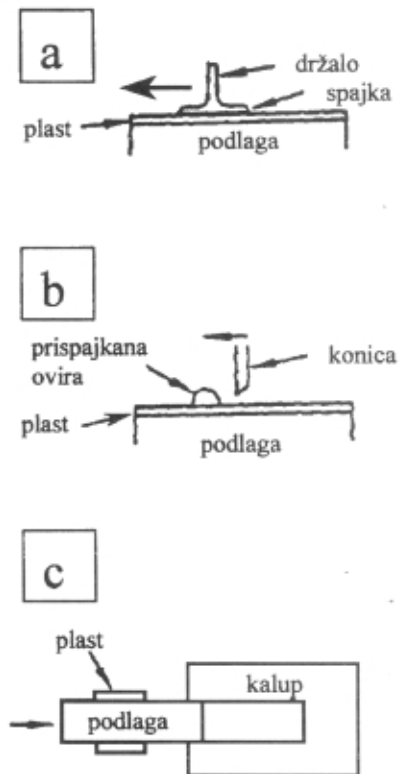
Slika 4: Metoda lepilnega traku:
a) princip delovanja
b) standardizirana izvedba - plast je narezana na segmente

4.6 Strižni preskusi

Pri strižnih preskusi sistem obremenimo prečno na podlago (strižno) in merimo obremenitev, pri kateri plast odstopi. Obstajajo tri izvedbe, ki so podobne metodi direktnega potega, le da je obremenitev namesto natezne strižna (slika 5): (a) na plast prispajkamo držalo in ga vlečemo v smeri, vzporedno s podlago; (b) na plast prispajkamo oviro in jo poskusimo odtrgati s konico, obremenjeno vzporedno s podlago; (c) plast nanese na del podlage in jo poskusimo odlučiti s konico, ki drsi po podlagi (primerno za debelejšje plasti).

4.7 Preskus razenja (*scratch test*)

Preskus razenja je verjetno najbolj razširjena metoda za merjenje adhezije tankih plasti. Razlog je preprosta uporaba, ki ne zahteva nobene posebne predpriprave, in relativno dobra ponovljivost. Na tržišču je veliko avtomatiziranih naprav, ki omogočajo enostavno izvedbo tega preskusa.



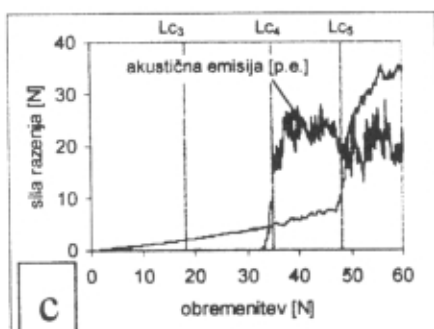
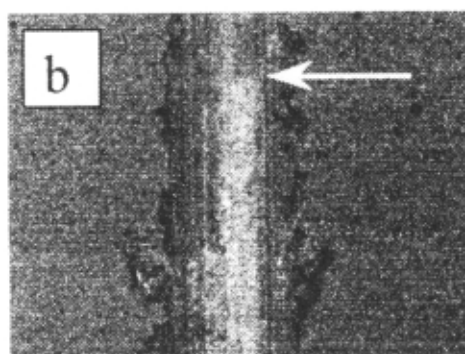
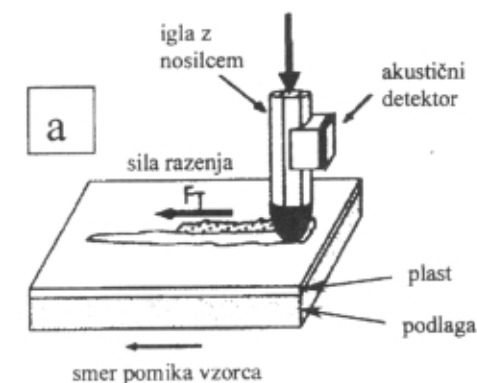
Slika 5: Strižne metode

Z iglo (ponavadi diamantno) predpisanih dimenzij razimo po površini plasti (slika 6). Večina naprav omogoča linearno povečevanje obremenitve, pravokotno na podlago, v nekaterih primerih pa je obremenitev konstantna in moramo narediti več raz pri različnih obremenitvah. Adhezijo izrazimo s kritičnimi silami (obremenitvami), pri katerih se zgodijo značilne poškodbe oz. dogodki. Prva poškodba je nastajanje razpok v razi, ki jo ponavadi spremlja akustična emisija ultrazvočnega valovanja. Nadalje se začne ob robovih raze plast luščiti, medtem ko je v sami razi plast še cela. Pri dovolj veliki sili pa igla predre plast v celoti in govorimo o totalni delaminaciji (odluščenju) plasti. Te značilne poškodbe lahko identificiramo pod optičnim mikroskopom, z merjenjem akustične emisije in z merjenjem sile razenja (tangencialna sila, pri majhnih obremenitvah je ekvivalentna sili trenja). Pri totalni delaminaciji namreč sila razenja doživi izrazit skok. Kritična sila za totalno delaminacijo L_{c5} je povezana z adhezijskim delom na dolžinsko enoto W_a :

$$L_{c5} = \frac{A}{v_t \mu} \sqrt{\frac{2E_t W_a}{t}}$$

kjer je A presek raze, E_t in v_t Youngov modul in Poissonovo razmerje plasti, μ koeficient razenja in t debelina plasti /6/; ta zveza se redko uporablja.

Preskus razenja ima primerjalno vrednost. Kritične sile različnih sistemov podlaga-plast, dobljene pri enakih pogojih razenja, primerjamo med seboj. Redkeje se uporablja tudi pojem delo razenja - $\int F_{\text{razenja}} dx$ ter število akustičnih signalov.



Slika 6: Preskus razenja:

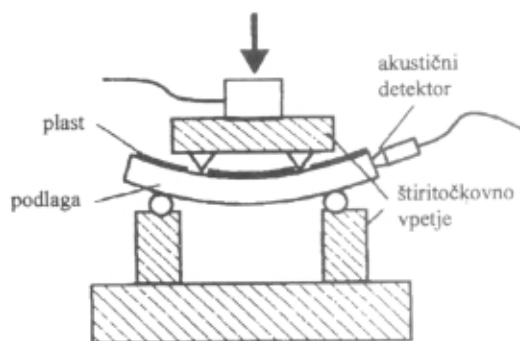
- princip delovanja
- slika raze pod optičnim mikroskopom (puščica prikazuje mesto, kjer je prišlo do totalne delaminacije plasti)
- sila razenja in akustična emisija pri rastoči obremenitvi; optično identificirane poškodbe (Lc) se dobro ujemajo z obema krivuljama

4.8 Upogibni preskus (bend test)

Vzorec obremenimo štiritočkovno (slika 7). Pri enostavnejši verziji preskusa vzorec obremenimo z dano silo in optično pregledamo površino. Namesto tega lahko zapisujemo karakteristiko obremenitev-upogib ali spremljamo akustično emisijo. Tako kot pri preskusu razenja lahko študiramo kritične sile. Primeren je za plasti z dobro adhezijo (>100 MPa).

4.9 Metoda odtisa

Gre za enak postopek kot pri merjenju trdote, le da namesto dimenzij odtisa opazujemo nastanek razpok.



Slika 7: Upogibni preskus

Naredimo več odtisov pri različnih obremenitvah in kot merilo adhezije uporabimo tisto, pri kateri se prvič pojavijo razpoke. Metoda ni zanesljiva, saj je nastanek razpok odvisen tudi od zlomne žilavosti plasti ter od trdote.

4.10 Metoda mehurčkov

Pri tej metodi med plast in podlago injiciramo kapljevino ali plin. Povečujemo hidrostatski tlak in opazujemo karakteristiko tlak-volumen. Dehezijo opazimo po skokih na krivulji. Metoda je uporabna le za debelejšje plasti s slabšo adhezijo.

5 Nedestruktivne metode

Nekatere v prejšnjem poglavju opisane metode (št. 4.1, 4.4, 4.6) so nedestruktivne, če jih delamo tako, da še ne pride do poškodb. Tako lahko preskusimo izdelke in zavržemo slabe. Z že po naravi nedestruktivnimi metodami pa na adhezijo sklepamo indirektno, npr. z meritvijo Youngovega modula in notranjih napetosti. Naj jih naštejemo nekaj: lasersko-akustična metoda, akustična spektroskopija /2/, vrstična termična spektroskopija /3/, uklon rentgenskih žarkov, elektrokemijska meritve /5/.

6 Sklep

Univerzalne metode za merjenje adhezije ni. Med opisanimi desetimi metodami bo zainteresirani uporabnik našel tisto, ki ustreza njegovemu sistemu podlaga-plast in napravam, ki jih ima na razpolago. Posebej pa je treba poudariti, da ima merjenje adhezije primerjalno vrednost, zato so primerljive le meritve, opravljene z enako metodo in pri enakih pogojih.

7 Literatura

- /1/ M. Ohring, The Material Science of Thin Films, Academic Press Inc., Boston, 1992, 439-450
- /2/ H. Ollendorf, D. Schneider, Surf. Coat. Technol. 113, 1999, 86-102
- /3/ D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, Westwood, 1998, 588-635
- /4/ L.I. Maissel, R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York, 1970, 12.6-12.21
- /5/ B. Bhushan, B.K. Gupta, Handbook of Tribology, McGraw-Hill, New York, 1991, 15.45-15.58
- /6/ K. Holmberg, A. Matthews, Coatings Tribology, Elsevier, Amsterdam, 1994, 274-283