

Priprava površine podlag pred nanosom vakuumskih tankih plasti - modifikacija površin

Med nanašanjem vakuumskih tankih plasti atomi iz izvira prispejo na površino posamično. Večina se jih na površini adsorbira in združi v nukleacijska jedra. Iz njih zrastejo kristalna zrna, ki oblikujejo tanko plast. Fizikalne lastnosti nanesene plasti (adhezija, mikrostruktura,...) so zato v veliki meri odvisne od površine podlage (t.j. od vrste podlage, čistosti in topografije površine, narave in dosega jakosti vezi med plastjo in podlago). Meja med podlago in plastjo je najpomembnejši del tankoplastnega sistema, saj v prvi vrsti določa, kakšna bo adhezija plasti. V splošnem razlikujemo pet vrst takih mej:

- a) **mehansko mejo**, ki nastane na grobi ali zelo porozni površini. V tem primeru naneseni material zalije pore oz. raze, kar daje neko stopnjo adhezije, ki je odvisna od poroznosti oz. hrapavosti podlage. Kemijskih vezi med podlago in plastjo v tem primeru ni.
- b) **spojinsko mejo**, ki nastane, kadar pride do kemijske reakcije med kondenzatom in podlago; debelina takšne meje je nekaj atomskih plasti.
- c) **ostro mejo**, ki nastane med dvema materialoma, ki nista medsebojno topna, kemijske reakcije na meji pa so šibke.
- d) **difuzijsko mejo**, ki nastane med dvema materialoma, ki sta medsebojno topna. V tem primeru se v mejni plasti zvezno spreminjata sestava in mrežni paramater. Energija, ki je potrebna za nastanek difuzijske cone med podlago in plastjo, je v splošnem 1-5 eV. To energijo moramo na nek način dovajati, npr. s segrevanjem ali z ionskim obstreljevanjem podlage. Pri naprejevanju npr. bakra na nesegrete podlage iz zlata je izvir energije, ki sproži difuzijo, toplota, ki se sprošča med samo kondenzacijo. Difuzijska plast lahko rabi kot prehodna med dvema zelo različnima materialoma in ima blagodejne učinke, npr. zmanjša termične napetosti zaradi različnih razteznostnih koeficientov.
- e) **pseudodifuzijska meja**, ki nastane, kadar atome podlage in plasti, ki niso medsebojno topni, na meji premešamo npr. z ionskim obstreljevanjem.

Na mehanizem rasti in adhezijo tankih plasti na različne podlage lahko vplivamo na več načinov. Zaporne plasti v obliki fizikalno ali kemijsko adsorbiranih plinov, spojninskih plasti in drugih kontaminantov preprečujejo neposreden stik kondenzata s podlago. Zato je prvi pogoj za dobro adhezijo odstranitev kontaminantov s površine. Adhezijo izboljšamo, če povečamo hrapavost površine, nanesemo vmesno plast, spremenimo razmere pri nanašanju tanke plasti (npr. temperaturo podlage, gostoto toka in energijo ionov na podlago). Tako npr. lahko s povišano temperaturo podlage omogočimo medsebojno difuzijo atomov kondenzata in podlage ter tako ostro mejo spremenimo v difuzijsko. Segrevanje podlag tudi poveča verjetnost za kemijsko reakcijo na meji. Difuzijo spodbudimo tudi tako, da na površini podlag naredimo (npr. z ionskim obstreljevanjem) čimveč napak (npr. točkaste napake, dislokacije). Istočasno povečamo število nukleacijskih mest. Z ionskim obstreljevanjem hkrati spodbudimo difuzijske procese, zato lahko na meji dveh materialov, ki nista topna, nastane pseudodifuzijska plast. Tudi z nanosom zelo majhne količine druge aktivne snovi na podlago lahko izboljšamo nukleacijo tanke plasti.

Da dosežemo želene lastnosti tankih plasti (npr. adhezijo), moramo površino podlag pred nanosom ne samo dobro očistiti, ampak pogosto tudi spremeniti (modificirati) njene kemijske, morfološke ali mehanske lastnosti. Tehnolog lahko vpliva na lastnosti vakuumskih tankih plasti s predobdelavo podlage, t.j. s spreminjanjem reliefa njene površine, s predhodnim pregrevanjem, s kemijskim čiščenjem oz. jedkanjem, ki povzroči spremembo njene sestave, z obdelavo v plazmi, ki zaradi adsorbiranih ionov poveča število nukleacijskih centrov, s prednukleacijo z drugo aktivno snovjo. Velik vpliv imajo tudi preostali plini v vakuumski posodi, ki s svojo navzočnostjo ovirajo tako nukleacijo kot rast plasti.

Primer kemijske modifikacije površine je npr. obdelava površine polimerov v plazmi. Uporabo plazme za aktivacijo površine polimerov sta že leta 1968 predložila Beauchamp in Buttrill. Ceneno plastiko, kot je npr. polipropilen, uporabljamo za izdelavo številnih izdelkov iz vsakdanjega življenja, ker se odlikuje z odličnimi mehanskimi lastnostmi. Njihova slaba stran pa je, da jih je težko barvati, tiskati ali lepiti, ker slabo oprijemajo barvo oz. lepila. Vzrok za to je nepopolnost površine takšnih polimerov. Problem lahko rešimo s klasičnimi metodami modifikacije površine (obdelava s plamenom, kemijska obdelava, obdelava z UV svetlobo). Medtem ko so kemijski postopki ekološko nesprejemljivi, pa druga dva postopka ne omogočata obdelave kompleksnih površin. Veliko primernejša in učinkovitejša modifikacija polimernih površin je plazemska aktivacija. Uporabimo bodisi plazmo, ki jo ustvarimo pri atmosferskem tlaku (npr. koronska plazma), ali nizkotlačno plazmo. Za delovni plin izberemo tistega, ki ne polimerizira v plazmi (kisik, dušik, dušikovi oksidi, amoniak ali inertni plini). Pri tem aktivni delci plazme sodelujejo v treh procesih:

- a) vpadli ioni odstranijo s površine adsorbirane molekule, hkrati pa razbijejo verige polimerov, pri čemer nastanejo radikali, ki bistveno spremenijo lastnosti površine polimerov. S plazemsko obdelavo nastanejo na površini večine polimerov karbonsilni (kisikova plazma) ali aminske (dušikova plazma) radikali, na katere se potem vežejo atomi nanosa. Tako se poveča gostota nukleacijskih jeder in izboljša adhezija.
- b) elektroni iz plazme povzročijo disociacijo in zamreženje polimernih verig.
- c) radikali monomerov, ki jih dodajamo v plazmo, se vežejo na površino polimerov in s tem povečajo njeno reaktivnost. S plazemskimi procesi lahko spremenimo ne le kemijsko sestavo površine, ampak tudi nekatere druge lastnosti, kot so npr. omočljivost, adhezivnost, trdoto, kemijsko inertnost, koeficient trenja, lepljivost, biokompatibilnost itd. S plazemsko obdelavo lahko aktiviramo površino večine polimerov, razen tistih na osnovi fluorogljikov.

Kemijske lastnosti površine podlage lahko spremenimo tudi tako, da dodamo vmesno plast, ki ima lahko več funkcij.

Tako npr. adhezijo kovinskih plasti (npr. bakra) na podlage iz polimera (npr. poliamid, polietilen) izboljšamo, če njeno površino najprej pojedkamo v kisikovi nizkotlačni plazmi, nato pa napršimo 0,1 do 1 μm debelo plast kroma. Pri tem se krom veže na funkcionalne kisikove skupine, kar zagotovi dobro oprijemljivost na polimerno podlago. Na kromovo plast nato nanesemo poljubno kovinsko plast.

Z vmesno plastjo lahko zgladimo površino. Tako npr. pred nanosom dekorativne prevleke na grobo površino kovine nanese plast polimera, ki izboljša gladkost le-te. Tudi površino reflektorjev za avtomobilске žaromete pred nanosom Al odbojne plasti najprej izravnamo s 30-100 μm debelo plastjo laka. Tak postopek uporabljajo v tovarni Saturnus Avtooprema, d.d., v Ljubljani. Lak nanesejo na površino reflektorjev z elektrostatičnim pršenjem, nato pa ga toplotno obdelajo.

Z vmesno plastjo lahko tudi preprečimo difuzijo materiala iz podlage v plast. Primer so mikroelektronska vezja z veliko gostoto elementov (VLSI), kjer reakcijo med metalizacijsko plastjo na osnovi aluminija ali volframa s silicijem preprečimo tako, da nanese vmesno zaporno plast TiN ali TiW. Drug primer je nanos epoksidne vmesne plasti na površino polimera, s čimer preprečimo difuzijo atomov podlage v plast.

Vmesna plast lahko v nekaterih primerih zagotovi dobro adhezijo funkcionalne plasti na podlago. Tako npr. adhezijo zlata ali srebra na oksidne podlage (npr. steklo) izboljšamo, če na podlago najprej nanese tanko plast kroma. Dobra adhezija kroma na oksidni podlagi je posledica oksidacije kroma. Na meji krom-zlato pa pride do nastanka difuzijske plasti, ki zagotovi dobro adhezijo med obema. Na podoben način izboljšamo adhezijo nparjene plasti aluminija na stekleno podlago. Vmesna plast je v tem primeru lahko nikelj ali krom.

Adhezijo trdih zaščitnih prevlek TiN na orodna jekla izboljšamo tako, da na vroče podlage ($T=450^{\circ}\text{C}$) najprej nanese tanko plast čistega titana. Titan tvori z ogljikom iz jekla zrna TiC, ki potem delujejo kot nukleacijska jedra pri nanosu prevleke TiN. Naslednji mehanizem, ki vodi do izboljšanja adhezije TiN prevlek, je tvorba intermetalnih zlitin titana in železa v mejni plasti. Sestava titanove vmesne plasti je lahko konstantna, lahko pa se spreminja zvezno od čistega titana do TiN.

Adhezijo plasti lahko izboljšamo tudi tako, da podlage obdelujemo z ioni iz plazme. Pri tem so podlage na negativnem potencialu -50 do -200V, ki pospeši ionizirane atome tarče. Uporabo tega potenciala (»bias«) pri nanašanju tankih plasti je prvi predložil Berghaus že v tridesetih letih. Pravilno je ugotovil, da lahko na tak način izboljšamo mikrostrukturo in adhezijo plasti. Ionsko obstrlejevanje podlage pred nanosom plasti ima več pomenov. Ker povzroči nastanek točkastih defektov in napetostnih gradientov, poveča difuzijo in s tem topnost atomov nanosa. Ioni z energijo 50 do 200 eV se vgradijo nekaj atomskih plasti globoko in tako oblikujejo psevdodifuzijsko plast, ki bistveno izboljša adhezijo plasti. Psevdodifuzijska plast nastane kot posledica atomskega mešanja. Le-tega sproži vpadli ion, katerega energija se po velikem številu trkov prenese na veliko število atomov podlage. Psevdodifuzijska plast zato lahko nastane tudi, kadar atomi podlage in nanosa medsebojno niso topni. Zaradi obstrlejevanja površine z »visokoenergijskimi« ioni inertnega in reaktivnega plina (npr. dušik) ter ioniziranimi atomi nanosa se hkrati bistveno poveča njihova površinska difuzija. Zato lahko zasedejo tista mesta na površini, ki so energijsko manj ugodna. Tehniko nanašanja tankih plasti s prednapetostjo (»bias«) uporabljamo na Institutu Jožef Stefan pri nanašanju trdih zaščitnih prevlek za zaščito orodij in strojnih delov. Kadar nanašamo tanke plasti na podlage, ki so električni izolatorji, jih obstrleujemo z nevtralnimi atomi iz posebnih izvirov s širokim curkom (premer 10 do 50 cm) »visokoenergijskih« (100-500 eV) delcev. To tehniko uporabljajo v podjetju Fotona za izboljšanje adhezije in gostote optičnih tankih plasti na steklene podlage. Tako izboljšajo adhezijo, gostoto plasti in lomni količnik.

Z vmesno plastjo, ki ima majhne notranje napetosti (npr. zlitina TiCr (75/25)), lahko v nekaterih primerih zmanjšamo notranje napetosti v mejni plasti. Preostale napetosti v njej namreč poslabšajo adhezijo.

Adhezijo tankih plasti lahko povečamo tudi tako, da zvečamo hrapavost površine podlage. Ta vpliva tako na rast plasti, kot na njene lastnosti, zato je eden kritičnih parametrov za doseg ponovljivih lastnosti plasti. Napake in hrapavost podlage ovirajo difuzijo nparjenih oz. nparšenih atomov tarče po površini in učinkujejo kot nukleacijski centri, ki večajo število klic in otkov. Hrapavost površine lahko povečamo z mehansko abrazijo (npr. brušenje, poliranje, peskanje) ter s kemijskim ali elektrolitskim jedkanjem. Pri tem se hrapavost površine spreminja z jedkanjem mej med zrni oz. jedkanjem zrn.

Mehanske lastnosti površine lahko spremenimo, ne da bi pri tem spremenili njihovo kemijsko sestavo. V številnih primerih trdnost površine povečamo, če z nje odstranimo razpoke. Zato krhke materiale (npr. keramiko) po strojni obdelavi kemijsko jedkamo, da zaobljimo razpoke, ki so med obdelavo nastale na površini. Če teh razpok ne odstranimo pred nanosom plasti, se razširijo v plast, kar poslabša njeno oprijemljivost na podlago. Tudi poroznost površin zmanjšuje adhezijo tankih plasti, saj močno zmanjša stično površino. Poroznost lahko odpravimo z impregnacijo s primernim materialom.

Mehanske lastnosti površin lahko spremenimo tudi tako, da plazmi spremenimo kemijsko sestavo. Primer je plazemsko nitiranje površine orodnih jekel ali titanovih zlitin. Med tem poteka na površini podlag več procesov:

- a) desorpcija nečistoč
- b) razprševanje površine oksidne plasti
- c) nastajanje napak v kristalni strukturi, ki pospešijo difuzijo
- d) lokalno povečanje temperature
- e) implantacija dušikovih in ogljikovih ionov
- f) nastanek spojinske cone
- g) adsorpcija nevtrálnih delcev
- h) difuzija atomov dušika s površine v notranjost.

Pri tem nastaneta tanka spojinska ($\sim 5 \mu\text{m}$) in difuzijska plast (50-1000 μm). Medtem ko je spojinska cona krhka, ima difuzijska plast boljše mehanske lastnosti kot originalna površina. Zgled je plazemsko nitiranje jekel. Če na nitirano površino nanese keramično prevleko, ji dodatno izboljšamo obrabno odpornost. Govorimo o t.i. prevlekah duplex.

Poseben primer modifikacije površine je odstranitev naravne oksidne plasti, ki nastane npr. na silicijevih rezinah ali podlagah iz aluminija, ki so izpostavljene atmosferskim vplivom. 5 do 10 nm debelo plast silicijevega oksida odstranimo v razredčeni fluorovodikovi kislini. Čas jedkanja izberemo tako, da odstranimo le oksidno plast. Predolgi časi jedkanja niso priporočljivi, ker se poveča hrapavost silicijeve rezine. Po tej operaciji moramo podlage najpozneje v 30 minutah uporabiti, sicer ponovno zraste oksidna plast.

Primer modifikacije površin je plazemska oksidacija, ki se že dolgo časa uporablja v mikroelektroniki. S plazemsko oksidacijo silicija pripravimo pasivacijske plasti SiO₂. Ta postopek oksidacije poteka pri bistveno nižji temperaturi (300-500°C) kot termična oksidacija (1000-1200°C), s čimer se izognemo številnim nevesočnostim, kot je npr. difuzija težkih kovin v silicij.

Dr. Peter Panjan,
Institut "Jožef Stefan",
Jamova 39, 1000 Ljubljana