13

# Улучшение адгезии оксида кремния к поверхности золота с помощью тонких адгезионных слоев металлов

© Н.П. Рыбкина,[1,2] А.А. Козырев,[1,2,3] А.А. Гуляев,[2] В.А. Панарин,[2] И.В. Галушка[2]

[1] Саратовский национальный исследовательский государственный университет,
410012 Саратов, Россия
[2] ООО „НПП „Инжект“,
410033 Саратов, Россия
[3] Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия
e-mail: vip.n.ry@mail.ru

*Поступило в Редакцию 29 декабря 2025 г.*
*В окончательной редакции 16 марта 2026 г.*
*Принято к публикации 14 апреля 2026 г.*

Представлено исследование влияния тонких адгезионных слоев химически активных металлов, таких как Ti, Cr, Al, на адгезию пленки оксида кремния к поверхности золота. В ходе проведения исследования было показано, что адгезионный подслой из титана толщиной 1 nm незначительно (не более 1%) снижает коэффициент отражения золотого зеркала с защитным покрытием оксида кремния и при этом улучшает среднеинтегральное значение усилия отслаивания с 0.01 по 1.25 kgf. Кроме этого, образец с подслоем Ti = 1 nm выдержал кипячение в деионизованной воде в течение 1 h и царапание алмазным резцом без отслоения защитного покрытия. Полученные результаты применяются в планарном цикле производства линеек лазерных диодов и в производстве защитных покрытий для зеркал на основе золота.

**Ключевые слова:** адгезия, золото, оксид кремния, адгезионный подслой, зеркальное покрытие.

DOI: 10.61011/JTF.2026.07.63136.355-25

## Введение

Золото широко используется в производстве лазеров — как в лазерной оптике для производства зеркал для инфракрасного диапазона ($800\,\text{nm}-20\,\mu\text{m}$) [1], так и в производственном цикле лазерных диодов. Коэффициент отражения зеркал на основе золота, как и у всех металлических зеркал, практически не зависит от угла падения. Широкий спектр отражения и независимость коэффициента отражения от угла падения излучения делает зеркала на основе золота широко востребованными в лазерной оптике, особенно для $CO_2$-лазеров [2]. При этом, поскольку золото — это довольно мягкий металл, его поверхность необходимо защищать от механических воздействий. В качестве защитных покрытий наиболее часто применяются такие диэлектрики как $SiO_2$, $Al_2O_3$, $HfO_2$ и др. [2].

В планарном цикле производства лазерных диодов золото используется для создания омического контакта к $p$-GaAs [3] и наносится на поверхность мезы. Диэлектрик, в свою очередь, используется для диэлектрической изоляции канавок мезаполосковой гетероструктуры [4] для того, чтобы не происходило короткого замыкания и шунтирования $p$- и $n$-слоев. Схематическое изображение полупроводниковой структуры со сформированной мезой и разделительной канавкой, защищенной диэлектриком, представлено на рис. 1. Слой диэлектрика после проведения операции фотолитографии остается как на поверхности полупроводника внутри травленной канавки, так и на краях золотых контактных площадок, нанесенных поверх мезы. При этом на поверхности металлизации диэлектрик находится вынужденно, так как технологически очень сложно с помощью фотолитографии сделать окна в диэлектрике, полностью совпадающие с размером мезы [5]. Соответственно окно будет либо больше мезы, что приведет к тому, что появятся участки арсенида галлия, не защищенные диэлектриком, либо окно будет меньше мезы, как в рассматриваемом случае, тогда диэлектрик будет экранировать небольшие участки металлизации. Если меза достаточно широкая (более $10\,\mu\text{m}$), то площадь экранирования металлизации не превышает нескольких процентов, поэтому второй

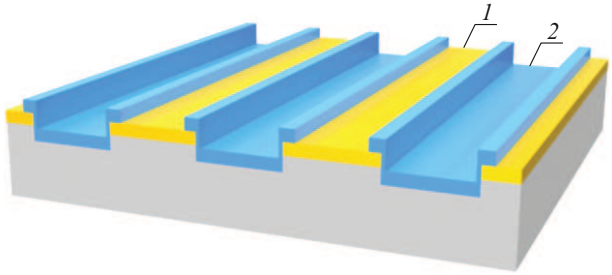



**Рис. 1.** Схематическое изображение полупроводниковой структуры с сформированной мезой с металлизацией (*1*) и разделительной канавкой, защищенной диэлектриком (*2*).

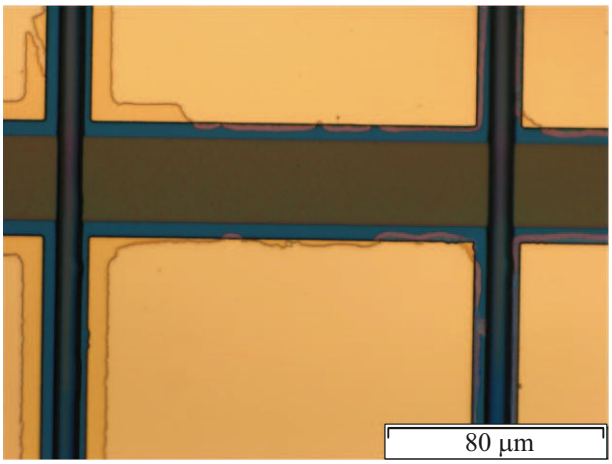



**Рис. 2.** Оптическая светлопольная микроскопия мезаполосковой структуры с диэлектриком.

вариант никак не влияет на работу прибора и часто используется в планарном цикле производства лазерных диодов (рис. 2).

Хорошо известно [2,6,7], что адгезия золота к поверхности стекла, или оксида кремния, является очень слабой. Для улучшения адгезии золота к оксиду кремния применяются различные способы, например, обработка озоном поверхности подложки перед осаждением $SiO_2$ [8] или использование аминосиланов в качестве связующего слоя [9]. Однако наиболее распространенный способ улучшения адгезии золота к подложке из стекла — это использование адгезионного подслоя из химически активных металлов, таких как титан или хром [2,10,11]. Слабая адгезия между золотом и диэлектриком является симметричным свойством: она одинаково низка как при нанесении золота на диэлектрическую подложку, так и при напылении диэлектрика на золото. Поэтому нанесение защитного диэлектрического покрытия на поверхность золота требует каких-то технологических решений для улучшения адгезии. Методы, применяемые для улучшения адгезии золота к оксиду кремния, потенциально могут быть эффективны и в обратной конфигурации ($SiO_2$ на Au), однако их применимость требует экспериментальной проверки, поскольку механизмы адгезии могут быть асимметричны.

Целью настоящей работы является исследование возможности использования химически активных металлов, таких как Ti, Cr, Al, в качестве адгезионных слоев для улучшения адгезии оксида кремния к поверхности золота без ухудшения отражательных оптических характеристик золотого зеркала и электрических параметров линеек лазерных диодов (ЛЛД).

## 1. Объекты исследований

Структура, приведенная на рис. 1, была воспроизведена экспериментально и опробована на ЛЛД с мощностью 80 W на длине волны 808 nm. Для этого на подложку GaAs была нанесена металлизация Ti/Au, с помощью фотолитографии была сформирована мезаполосковая структура, нанесен оксид кремния и с помощью фотолитографии удален с поверхности золота. Изображение полученной структуры приведено на рис. 2. Анализ представленного изображения показывает, что адгезия оксида кремния к арсениду галлия является достаточной, поскольку пленка выглядит однородной по цвету и не содержит каких-либо дефектов. В то же время на поверхности золота наблюдается локальное отслоение пленки и местами ее полное отсутствие, что свидетельствует о ее низкой адгезии. Низкая адгезия диэлектрика к золоту приводит к загрязнению поверхности пластины его отслоившимися кусками и другим нежелательным эффектам. Например, из-за плохой адгезии происходит подтрав диэлектрика на подложке GaAs, который можно заметить на рис. 2 в виде неравномерных полос вдоль протравленных канавок. Поэтому проблема адгезии оксида кремния к золоту является актуальной технологической задачей. Наиболее простой способ ее решения — это использование тонких адгезионных слоев химически активных металлов, однако использование дополнительного слоя в технологии планарного цикла может образовать электрически проводящий слой между металлизированной поверхностью мезы и поверхностью полупроводника на дне канавки. В этом случае подслой фактически выполняет роль бокового шунта $p-n$-перехода, что приводит к появлению токов утечки. Поэтому адгезионный подслой должен быть достаточно тонким, чтобы не происходило шунтирования $p-n$-перехода, с одной стороны, с другой стороны адгезия оксида кремния к золоту должна быть достаточной для того, чтобы покрытие оставалось на поверхности металлизации без отслоения во время прохождения пластины через планарный цикл и после него.

Для исследования влияния толщины адгезионного слоя и его состава на адгезию оксида кремния к поверхности золота были подготовлены образцы из стекла К8 диаметром 32 mm с нанесенной металлизацией Ti/Au методом резистивного испарения в вакууме. Толщина Au составила при этом 200 nm, Ti — 100 nm. Толщина золота и титана определялась гравиметрическим методом с помощью подготовки навески заданной массы с ее последующим полным испарением. Далее на каждый образец наносился диэлектрик методом электронно-лучевого испарения (ЭЛИ) с ионным ассистированием ионами кислорода, согласно таблице. Адгезионный слой также наносился с помощью ЭЛИ, но без ионного ассистирования.

Для напыления адгезионных пленок разной толщины были подготовлены образцы из стекла марки К8. Спектральная характеристика чистого образца была измерена на спектрофотометре Photon RT в режиме пропускания под углом 0° и приведена под *1* на рис. 3. Затем на отдельные образцы стекол были нанесены адгезионные пленки из титана толщиной 1 и 5 nm соответственно,

Экспериментальные данные

| № образца | Адгезионный слой | Слой диэлектрика | $d$, nm | $d$ подслоя, nm | Кипячение | Царапание | Адгезиметр, $A_{med}$ (среднеинтегральное значение усилия отслаивания), kgf | Отслоение $SiO_2$ после отрыва клейкой ленты |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | – | $SiO_2$ | 300 | | Не выдержал | Не выдержал | 0.01 | Да |
| 2 | Ti | | | 1 | Выдержал | Выдержал | 1.25 | Нет |
| 3 | Ti | | | 5 | Выдержал | Выдержал | 1.22 | Нет |
| 4 | Al | | | 1 | Не выдержал | Выдержал | 0.42 | Да |
| 5 | Al | | | 5 | Не выдержал | Выдержал | 1.07 | Нет |
| 6 | Cr | | | 1 | Не выдержал | Выдержал | 0.70 | Да |
| 7 | Cr | | | 5 | Выдержал | Выдержал | 1.48 | Нет |

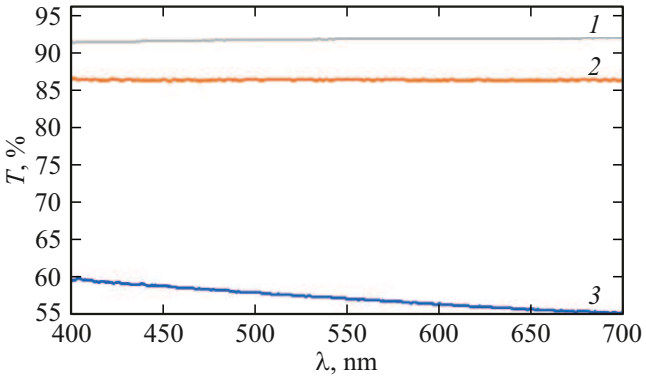



**Рис. 3.** Спектры пропускания стекла марки К8 (*1*), адгезионного слоя титана толщиной 1 (*2*) и 5 nm (*3*).

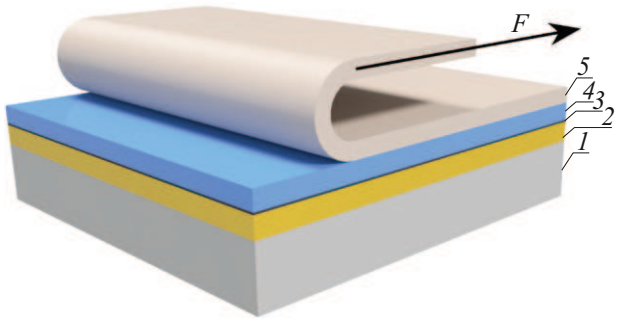



**Рис. 4.** Схематическое изображение измерения адгезии. Подложка (*1*), золотая металлизация (*2*), адгезионный подслой (*3*), диэлектрик $SiO_2$ (*4*), лента для оценки адгезии TQC Sheen SP3209 (*5*).

методом ЭЛИ при давлении $10^{-4}$ Pa и скорости напыления 2 Å/s. Толщина адгезионного подслоя контролировалась с помощью измерения спектра пропускания контрольного образца *in situ* системой спектрального оптического контроля. Значение физической толщины адгезионного слоя рассчитывалось из измеренного спектра пропускания и известных значений показателя преломления $n$ и экстинкции $k$ материалов и подложки с помощью ПО Optilayer. Спектры пропускания образцов с нанесенными адгезионными слоями титана толщиной 1 nm (спектр *2*) и 5 nm (спектр *3*) приведены на рис. 3.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для оценки адгезии осажденного диэлектрика к поверхности золотой пленки использовалось три метода. Первый — кипячение: подложки подвергались кипячению в деионизованной воде в течение 1 h, после чего оценивалось наличие и качество покрытия с помощью оптической микроскопии. Второй — царапание или скрайбирование [12,13]: образец царапался на скрайбере с помощью алмазного резца с усилием 1 g и углом наклона к поверхности 34°, после чего качество насечки оценивалось визуально с помощью оптической микроскопии в темнопольном и светлопольном режиме. Третий — отрыв клейкой ленты [14] с применением адгезиметра АМЦ2-50: на поверхность образца наклеивалась клейкая лента с оставлением свободного края для фиксации в адгезиметре (рис. 4). В адгезиметре задавались необходимые параметры: tn — установка времени преобразования и ПОР — установка порога срабатывания. Далее проводилось измерение адгезии, после чего был проведен визуальный контроль поверхности образца при помощи оптической микроскопии. Полученные результаты оценки адгезии представлены в таблице.

Метод царапания показал, что след от алмазного резца получается ровным и однородным по длине на всех образцах, кроме первого, — т.е. образца без адгезионного подслоя. На рис. 5 представлены изобра-

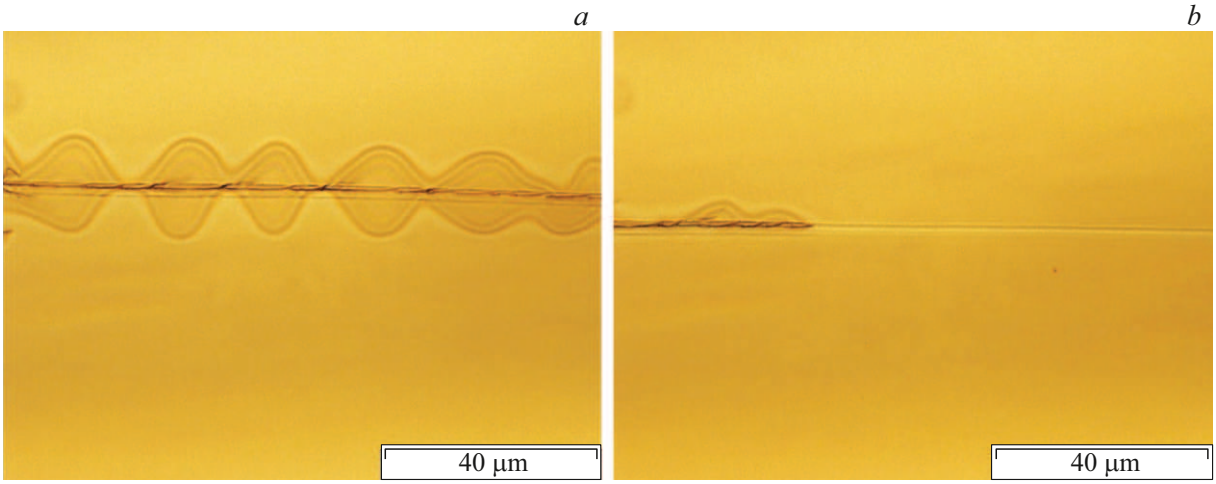



**Рис. 5.** Оптическая светлопольная микроскопия следа от алмазного резца образца: *a* — без адгезионного подслоя (пленка $SiO_2$ отслаивается от Au); *b* — образца с подслоем Ti толщиной 1 nm (ровная линия, без отслоений покрытия по краям).

жения следа реза образца без подслоя и с адгезионным подслоем титана толщиной 1 nm. Согласно результатам, приведенным на рис. 5, *a*, на образце без подслоя пленка оксида кремния вокруг реза начинает отслаиваться от золота. При этом сам рез выглядит более темным, что свидетельствует о его большой глубине. При этом на образце с адгезионным подслоем (рис. 5, *b*) наблюдается ровная линия реза без отслоений покрытия по ее краям. Также на образце с покрытием приведена область первоначального касания алмазного резца: в этой области нагрузка превышает номинальное значение из-за инерционного увеличения давления, что приводит к более глубокому повреждению поверхности и локальному отслоению $SiO_2$, данный эффект связан с особенностями метода и не отражает реальную адгезию покрытия. Тестирование покрытия с помощью адгезиметра показало, что слой оксида кремния полностью отслаивается после отрыва клейкой ленты (рис. 6, *a*), усилие отслаивания при этом составляет 0.01 kgf. В то же время образец с адгезионным подслоем титана толщиной 1 nm (рис. 6, *d*), демонстрирует усилие отслаивания 1.25 kgf без отслоения слоя оксида кремния. Таким образом, добавление адгезионного подслоя существенно увеличивает стойкость покрытия к царапанию и улучшает адгезию оксида кремния к золоту.

Кипячение образцов в течение 1 h в деионизованной воде показало, что оксид кремния полностью удаляется с поверхности золота, если отсутствует адгезионный подслой. Если адгезионный подслой составляет 1 nm, то в случае с титаном покрытие успешно выдерживает кипячение, а в случае с алюминием и хромом наблюдается частичное или полное удаление покрытия. На рис. 7 приведено изображение образца оксида кремния на золоте с подслоем Al толщиной 1 nm после кипячения. Анализ рис. 7 показывает, что в целом пленка оксида кремния осталась на поверхности золота, но по краю наблюдается ее локальное отслоение и вспучивание, что свидетельствует о недостаточно хорошей адгезии. Тестирование покрытий с помощью адгезиметра показало, что образец с адгезионным подслоем хрома толщиной 1 nm демонстрирует среднеинтегральное значение усилия отслаивания 0.70 kgf с последующим отслоением слоя оксида кремния (рис. 6, *b*). Таким образом, использование адгезионных слоев хрома и алюминия толщиной 1 nm не обеспечивает достаточной адгезии оксида кремния к золоту, в отличие от адгезионного слоя титана.

Как следует из таблицы, увеличение адгезионного слоя металла до 5 nm обеспечивает достаточный уровень адгезии: все образцы с толстым адгезионным подслоем выдерживают кипячение и царапание, а уровень среднеинтегрального значения усилия отслаивания превышает 1.07 kgf. Однако толстый адгезионный подслой не всегда возможно использовать. Во-первых, как было сказано выше, толстый подслой металла может шунтировать $p-n$-переход в случае применения этого способа в планарном цикле производства ЛЛД. Во-вторых, если золото используется в качестве зеркала, а оксид кремния в качестве защитного покрытия от механических повреждений, то толстый адгезионный подслой будет снижать коэффициент отражения. На рис. 6, *c* видно, что цвет поверхности образца с адгезионным подслоем из хрома толщиной 5 nm заметно темнее, чем у образца без нанесенного подслоя (рис. 6, *a*), что обусловлено снижением коэффициента отражения. При этом цвет поверхности с тонким адгезионным подслоем титана (рис. 6, *d*) сравним по яркости с образцом без подслоя (рис. 6, *a*).

На рис. 8 приведены спектры отражения образцов стекол с металлизацией Ti/Au и защитной пленкой оксида кремния с подслоем титана 1, 5 nm и без подслоя титана. Спектральные характеристики образцов были измерены на спектрофотометре Photon RT в режиме

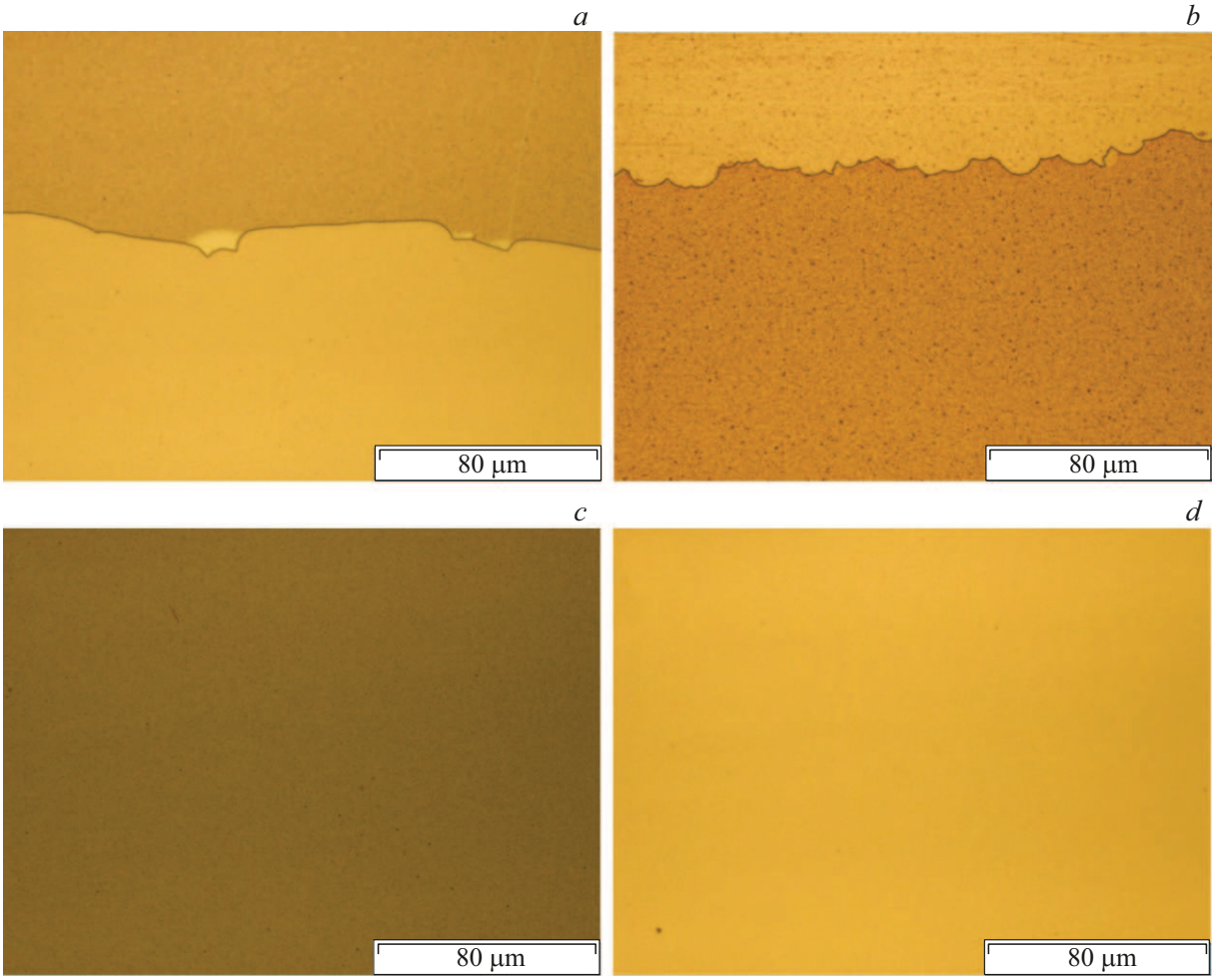



**Рис. 6.** Поверхность образцов после удаления ленты для оценки адгезии: *a* — без нанесенного подслоя (наблюдается отслоение $SiO_2$ от Au); *b* — с адгезионным подслоем Cr толщиной 1 nm (наблюдается отслоение $SiO_2$ от Au); *c* — с адгезионным подслоем Cr толщиной 5 nm (поверхность заметно темнее, чем у образца без посдслоя); *d* — с адгезионным подслоем Ti толщиной 1 nm (цвет поверхности сравним по яркости с образцом без подслоя).

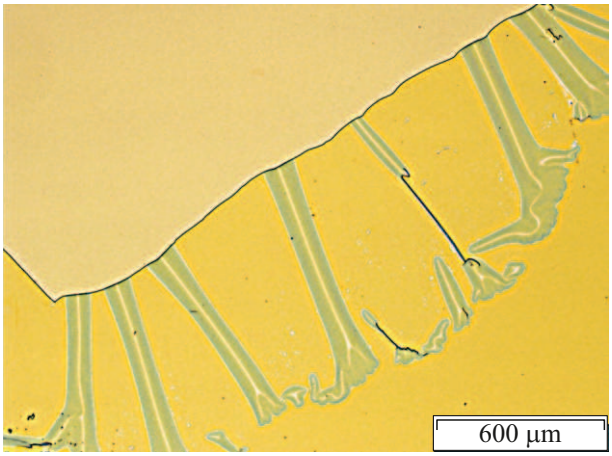



**Рис. 7.** Оптическая светлопольная микроскопия образца с адгезионным подслоем Al толщиной 1 nm после кипячения (наблюдается локальное отслоение и вспучивание).

отражения под углом 8° к нормали. Сопоставление спектров отражения образцов (рис. 8) свидетельствует о том, что наличие адгезионного слоя титана толщиной 1 nm незначительно (не более 1 %) снижает коэффициент отражения золотого зеркала с защитным покрытием оксида кремния, в то время как увеличение толщины адгезионного подслоя до 5 nm приводит к существенному снижению коэффициента отражения. Таким образом, тонкий адгезионный слой оксида титана толщиной 1 nm может применяться для улучшения адгезии не только в планарном цикле производства ЛЛД, но и в производстве защитных покрытий для зеркал на основе золота. При этом адгезионный слой титана толщиной 5 nm использовать нецелесообразно.

## Заключение

В результате исследований было показано, что использование химически активных металлов, таких как Ti,

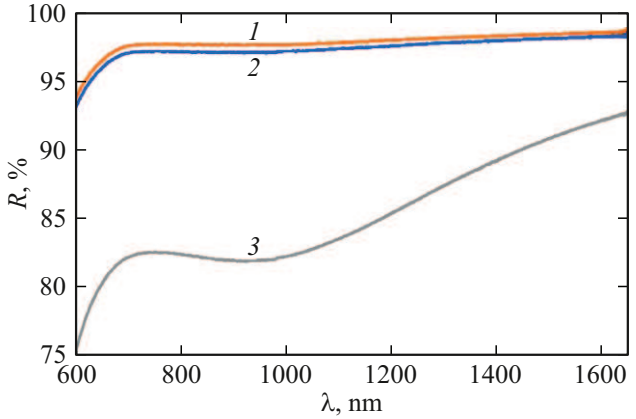



**Рис. 8.** Спектры отражения образцов: золота с защитным слоем оксида кремния (*1*), золота с оксидом кремния и адгезионным подслоем титана толщиной 1 nm (*2*), золота с оксидом кремния и адгезионным подслоем титана толщиной 5 nm (*3*).

Cr, Al, толщиной 5 nm позволяет значительно улучшить адгезию оксида кремния к золоту. При этом уменьшение толщины адгезионного слоя титана до 1 nm также обеспечивает необходимый уровень адгезии, позволяющий образцу с пленкой золота, покрытой оксидом кремния, выдерживать кипячение в течение 1 h в деионизованной воде и царапание алмазным резцом без отслоения защитного покрытия по периметру царапины. В то же время адгезионные подслои Al и Cr толщиной 1 nm оказываются недостаточно эффективными, так как наблюдается частичное или полное отслаивании покрытия после кипячения и метода царапания или скрайбирования. Также была показана возможность применения тонкого адгезионного слоя Ti толщиной 1 nm как в планарном цикле производства ЛЛД, так и в формировании защитных покрытий для зеркал на основе золота. Полученные результаты находят прямое применение в производстве работающих в непрерывном режиме ЛЛД, используемых в медицине и металлообработке, где предъявляются повышенные требования к технологической точности и воспроизводимости процессов.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (договор № 02.a03.21.0005).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] F.H. Alsultany, B. Salam Abdalhadi, G. Hade-Seood. Mater. Today: Proceed., **61**, 627 (2022). DOI: 10.1016/j.matpr.2021.08.108

[2] C.-C. Lee, Y.-H. Lay, J.C. Hsu. Rev. Laser Engineer., **24** (1), 81 (1996). DOI: 10.2184/lsj.24.81

[3] A.G. Baca, F. Ren, J.C. Zolper, R.D. Briggs, S.J. Pearton. Thin Solid Films, **308**–**309**, 599 (1997). DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00439-2

[4] А.А. Козырев, Д.А. Горин, И.Д. Кособудский, Л.И. Субботина, М.Я. Гойхман. Вестник СГТУ, **2**, 61 (2011).

[5] L. Redaelli. *Design and fabrication of GaN-based laser diodes for single-mode and narrow-linewidth applications*. PhD Thesis, Lausanne, EPFL (2013), DOI: 10.14279/depositonce-3879

[6] P. Benjamin, C. Weaver. Proceed. Royal Society of London. Series A, **254** (1277), 177 (1960). DOI: 10.1098/rspa.1960.0013

[7] В.С. Жигарьков, Н.В. Минаев, В.И. Юсупов. Письма в ЖТФ, **47** (12) 10 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51059.18575

[8] H. Le-The, P. Berini, L. Ramunno. ACS Nano, **13** (6), 6782 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.9b01403

[9] L. Leandro, R. Malureanu, N. Rozlosnik, A.V. Lavrinenko. ACS Appl. Mater. Interfaces, **7** (10), 5797 (2015).

[10] M. Todeschini, A. Bastos da Silva Fanta, F. Jensen, J.B. Wagner, A. Han. ACS Appl. Mater. Interfaces, **9** (42), 37374 (2017). DOI: 10.1021/acsami.7b10136

[11] W.M. Abbott, Ch.P. Murray, S. Ní Lochlainn, F. Bello, Ch. Zhong, Ch. Smith, E.K. McCarthy, C. Downing, D. Daly, A.K. Petford-Long, C. McGuinness, I.I. Chunin, J.F. Donegan, D. McCloskey. ACS Appl. Mater. Interfaces, **12** (11), 13503 (2020). DOI: 10.1021/acsami.9b22279

[12] A.A. Volinsky, W.W. Gerberich, J.W. Hutchinson. Comprehensive Structural Integrity, **8**, 453 (2003). DOI: 10.1016/B978-0-12-822944-6.00157-2

[13] P. Lu, X. Xiao, M. Lukitsch, K. Komvopoulos. *Micro-scratch testing and simulations for adhesion characterization of diamond-coated tools*. Proceedings of NAMRI/SME (2011)

[14] ГОСТ Р ИСО 9211-4-2016 Оптика и оптические приборы. Покрытия оптические. Часть 4. Специальные методы испытаний: национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 сентября 2016 г. № 1127-ст: введен впервые: дата введения: 2017–09-01 / разработан Акционерным обществом „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“ совместно с рабочей группой ПК 3 „Оптические материалы и детали“ Технического комитета ТК 296 „Оптика и оптические приборы“ на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта (Стандартиформ, М., 2016)