

05;08

Влияние ультразвука на адгезию металлических покрытий к цветным металлам

© Н.Н. Заверюхина

Физико-технический институт НПО „Физика–Солнце“, Ташкент,
Узбекистан
E-mail: Catherine.zav@rambler.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2010 г.

Рассмотрено влияние ультразвука на адгезию металлических покрытий к цветным металлам. Обнаружено, что облучение ультразвуком металлических покрытий цветных металлов приводит к повышению их адгезионной прочности. Это объясняется тем, что при облучении атомы покрытий приобретают импульс, достаточный для их миграции на определенное расстояние с поверхности цветного металла в его глубь.

Металлические покрытия (адгезивы) твердых тел (субстратов) традиционно используются в полупроводниковой электронике, машиностроении, электротехнике и т.д. Существуют различные методы нанесения металлических покрытий (пленок) на металлы, например: а) напыление, б) электрический, в) применение внешнего физического фактора — лазерное оплавление металла покрытий [1]. Однако эти методы имеют те или иные недостатки. Например, металлические покрытия, нанесенные методом напыления на не подогретый субстрат, имеют высокую истираемость. При нагревании же субстрата в нем появляются термодфекты, что крайне нежелательно. Одним из недостатков электролитического метода является то, что нанесенная металлическая пленка может быть рыхлой и отслаиваться от поверхности металла. Применение лазерного луча приводит к появлению термодфектов (газовые поры и проплавленные участки) металлического покрытия, что снижает его микротвердость и адгезионную прочность (P) [1].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения иного физического фактора (ультразвука) для: а) низкотемпературного повышения адгезионной прочности металлических пленок на цветных металлах без образования термодфектов, б) низ-

котемпературного внедрения материала металлической пленки в глубь металла (субстрат). В этом аспекте ультразвук может применяться для изготовления электрических медных контактов с серебряными покрытиями вместо электрических контактов из сплавов серебра и меди, а также для изготовления многослойных электрических контактов на солнечных элементах [2]. Исследованию причин закономерностей упрочнения субстрата и адгезива давно уделяется большое внимание [3,4]. В этих работах было экспериментально и теоретически изучено воздействие ультразвукового облучения на адгезию металлических покрытий к полупроводникам [3,4]. В частности, в работе [4] установлено, что под действием ультразвука происходит увеличение адгезии металлических покрытий (меди) к кремнию. Возник практический интерес провести исследования по влиянию ультразвука на адгезию металлических покрытий, сформированных на поверхности цветных металлов. Ранее такие исследования не проводились. С этой целью нами изучена адгезия различных металлических покрытий к меди (Cu), алюминию (Al) и латуни, существенно отличающихся по своему химическому составу и кристаллической структуре от полупроводников и диэлектриков. Ожидалось, что воздействие ультразвука на металлические покрытия, сформированные на цветных металлах, будет иметь такое же положительное влияние на увеличение адгезионной прочности системы металлическая пленка—цветной металл, как и на систему металлическая пленка—полупроводник.

Для исследования адгезионной прочности проводилось облучение ультразвуковыми волнами металлических пленок, нанесенных на металл методом вакуумного напыления ($\sim 10^{-5}$ mm Hg) при температуре $T = 293$ К. Нагрев полученных структур пленка—металл не проводился. Ультразвуковые волны получались от пьезопреобразователя, преобразующего электромагнитную волну высокочастотного генератора в ультразвуковую волну. Пьезопреобразователь и образцы металлов с металлическими пленками на них были акустически соединены между собой звукопроводом, представляющим собой жидкость (этиловый спирт) с малым акустическим сопротивлением [5]. В опытах исследовалось влияние ультразвуковых волн на адгезионную прочность металлических пленок, сформированных на цветных металлах: а) серебряной пленки на меди и латуни, б) медной пленки, нанесенной на алюминий. Выбранные объекты исследования до напыления пленок представляли собою отполированные пластины кристаллической меди, алюминия чистотой 99.9–99.99% и латунь — медь (87%) + цинк (13%). Квадратные образ-

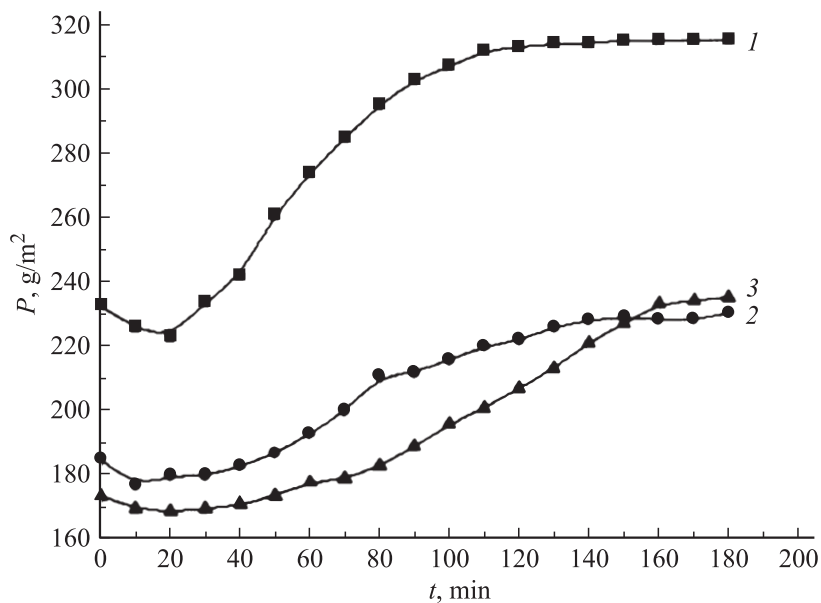
Адгезионная прочность металлических покрытий (P) к металлам до и после облучения ультразвуком

Толщина (h) металлической пленки на образце, μm	Исходная адгезионная прочность, g/mm^2	Частота ультра- звуковой волны, MHz	Интенсив- ность ультра- звуковой волны, W/cm^2	Время облу- чения, min	Адгезионная прочность после облучения, g/mm^2
Сu-образец № 1, Ag-пленка, $h = 15.0 \mu\text{m}$	235	5	5	60	303
Сu-образец № 21, Ag-пленка, $h = 15.0 \mu\text{m}$	241	10	10	75	310
Сu-образец № 27, Ag-пленка, $h = 15.0 \mu\text{m}$	236	15	15	90	318
Латунный образец № 13, Ag-пленка, $h = 15.0 \mu\text{m}$	192	5	5	60	228
Латунный образец № 33, Ag-пленка, $h = 15.0 \mu\text{m}$	182	10	10	75	234
Латунный образец № 23, Ag-пленка, $h = 15.0 \mu\text{m}$	178	15	15	90	249
Al-образец № 12, Cu-пленка, $h = 15.0 \mu\text{m}$	165	5	5	60	224

Продолжение таблицы

Толщина (h) металлической пленки на образце, μm	Исходная адгезионная прочность, g/mm^2	Частота ультра- звуковой волны, MHz	Интенсив- ность ультра- звуковой волны, W/cm^2	Время облу- чения, min	Адгезионная прочность после облучения, g/mm^2
Al-образец № 41, Cu-пленка, $h = 15.0 \mu\text{m}$	183	10	10	75	230
Al-образец № 22, Cu-пленка, $h = 15.0 \mu\text{m}$	173	15	15	90	242

цы имели следующие геометрические размеры: $S = 1 \text{ cm}^2$ и толщина $d = 2.5 \text{ mm}$. Толщина Ag-слоя (h) на медных и латунных образцах, а также Cu-слоя (h) на алюминиевых образцах варьировалась от 5.0 до $15.0 \mu\text{m}$. Адгезия, как и в работе [4], изучалась по методу отрыва металлических пленок от образцов. Точность измерений составляла 1.0–1.5%. Адгезионная прочность исходных образцов с металлическими пленками серебра и меди измерялась непосредственно до и после ультразвукового облучения при температуре $T = 293 \text{ K}$. Облучение проводилось ультразвуковыми волнами интенсивностью $I = 5–10 \text{ W}/\text{cm}^2$ и частотой $f = 5–15 \text{ MHz}$ в течение времени $t = 5–90 \text{ min}$. Исследовалась зависимость адгезии металлических пленок на металлах от величины интенсивности ультразвуковых волн и времени их воздействия на образцы. Опыты повторялись неоднократно, и всего было проведено несколько сотен измерений. Оптимальные результаты суммированы, и характерные из них сведены в таблице. Наблюдения показывают, что адгезионная прочность после ультразвукового облучения заметно возрастает (см. таблицу, рисунок). Приведенные на графиках экспериментальные величины являются средними арифметическими из десяти измерений. Начальный спад адгезионной прочности в интервале $t = 0–15 \text{ min}$ (см. рисунок), по всей вероятности, можно объяснить свойствами жидкости звукопровода, проникшей через поры покрытия на границу раздела между адгезивом и субстратом. Существование



Зависимости адгезионной прочности (P) для систем Ag–Cu (кривая 1), Ag–латунь (кривая 2) и Cu–Al (кривая 3) от времени облучения ультразвуком при температуре $T = 293$ К.

на границе раздела молекул жидкости может приводить к изменению свойств поверхности субстрата и снижению адгезионной прочности, что, по-видимому, объясняется особенностями взаимодействия этих молекул с поверхностью металла. Рост адгезионной прочности в интервале $t = 15\text{--}80$ min объясняют три явления, возникшие на данном этапе ультразвукового облучения: а) разрушение ультразвуком окисных пленок на поверхности металла (субстрата), что создает условия для активного проникновения атомов пленки в приповерхностные слои металла; б) начало акустостимулированной диффузии атомов пленки в металл; в) отверждение поверхности металла и пленочного покрытия. Отверждение, вероятно, происходит в результате устранения структурных дефектов в твердом теле ультразвуком [6]. Кроме этого, было показано, что ультразвуковая обработка цветных металлов и сплавов на их основе приводит к измельчению микроструктуры кристалла (увеличение количества зерен на квадратный миллиметр площади) [7].

Это измельчение вызывает увеличение твердости и прочности в десятки раз [7], так как происходит повышение плотности упаковки атомов субстрата и атомов металлической пленки. При этом одновременно наблюдается перераспределение атомов в кристалле в ультразвуковом поле [5,8]. Следует отметить, что предварительная химическая обработка и ультразвуковое облучение не удаляют полностью весь кислород, адсорбированный на окисной пленке субстрата. Этот кислород под действием ультразвуковых волн, как и различные химические элементы в полупроводниках [5,8], диффундирует в субстрат. Уменьшение кислорода на поверхности субстрата и приводит к начальному возрастанию адгезии из-за увеличения числа контактов субстрата и адгезива на их границе раздела. Следовательно, для заметного повышения адгезии большое значение имеет длительность облучения. Эксперименты подтверждают, что при длительном облучении ($t \geq 40$ min) покрытий происходит значительное возрастание адгезии (см. рисунок), особенно с увеличением интенсивности ультразвуковых волн (см. таблицу). Такое возрастание объясняется ускорением процесса ультразвуковой диффузии атомов адгезива в приповерхностные слои субстрата воздействием более мощного ультразвука. Известно, что взаимодействие ультразвуковых волн с атомами твердого тела приводит к изменению объемных, поверхностных свойств веществ в результате возникновения различных акустостимулированных эффектов [9,10]. В частности, к появлению эффектов миграции (диффузии) собственных атомов и атомов примеси при низких (комнатных) температурах [5]. Это явление диффузии примесных атомов под воздействием ультразвуковых волн приводит к повышению адгезионной прочности системы металлическая пленка–металл. Ультразвуковые волны, падая на поверхность пленки, передают свою энергию атомами растворяемого металла (металлическая пленка). В этом процессе атомы пленки приобретают импульс, достаточный для их миграции на определенное расстояние с поверхности в глубь металла-растворителя (субстрат). Глубина проникновения атомов растворяемого металла в металл-растворитель зависит от длительности ультразвукового облучения. Наибольший рост адгезии достигался в случае увеличения мощности ультразвукового облучения и времени его воздействия, соответственно $P = 15 \text{ W/cm}^2$ и $t = 50$ min. Медленный рост адгезии при временах $t \geq 20$ min для систем Ag — латунь (кривая 2) и Cu–Al (кривая 3), по-видимому, объясняется менее высокими (по сравнению с системой Ag–Cu, кривая 1) скоростями разрушения ультразвуком окисной пленки субстрата и особенностями

ультразвуковой диффузии кислорода и атомов адгезива в приповерхностные слои субстрата. Присутствие кислорода в этих слоях замедляет проникновение атомов адгезива в глубь субстрата. Следует отметить, что интерпретация полученных результатов требует учета роли каждого явления, возникающего в образцах в процессе ультразвукового облучения. Повышение ультразвуком адгезионной прочности объясняется на основе многочисленных работ по акустостимулированным явлениям в полупроводниках, приводящим к модификации физико-химических свойств твердого тела. Эта модификация может приводить к интенсификации диффузионных процессов проникновения атомов адгезива в субстрат. Полученные результаты позволяют говорить о возможности использования ультразвуковых волн не только для низкотемпературного упрочнения металлических покрытий, но и для проведения процессов низкотемпературной диффузии в микроэлектронике.

Автор выражает благодарность В.В. Володарскому (Россия) и Б.Н. Заверюхину за помощь в работе.

Список литературы

- [1] Григорьянц А.Г. Основы лазерной обработки материалов. М.: Машиностроение, 1989. С. 279–281.
- [2] Фаренбург А., Бьюб Р. Солнечные элементы. Теория и эксперимент. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 168.
- [3] Вакилов А.Н., Мамонов М.В., Прудников В.В. // ФТТ. 1997. Т. 39. В. 6. С. 964–967.
- [4] Заверюхин Б.Н., Заверюхина Н.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 15. С. 25–27.
- [5] Заверюхина Е.Б., Заверюхина Н.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 1. С. 54–66.
- [6] Мокров А.Б., Новиков В.В. Патент RU 2124784. Способ устранения структурных дефектов в твердых телах.
- [7] Абрамов О.В. Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле. М.: Металлургия, 1972. С. 115–159.
- [8] Заверюхин Б.Н. / Диссертация. Киев, 1990. С. 145–154.
- [9] Заверюхина Е.Б., Заверюхин Б.Н., Заверюхина Н.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 6. С. 36–42.
- [10] Заверюхина Е.Б., Заверюхин Б.Н., Заверюхина Н.Н. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 9. С. 1–10.