

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

© Н.П. Рыбкина,<sup>1,2</sup> А.А. Козырев,<sup>1,2,3</sup> А.А. Гуляев,<sup>2</sup> В.А. Панарин,<sup>2</sup> И.В. Галушка<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет, 410012 Саратов, Россия

<sup>2</sup> ООО „НПП „Инжект“, 410033 Саратов, Россия

<sup>3</sup> 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 подслои 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 подслои, зеркальное покрытие.

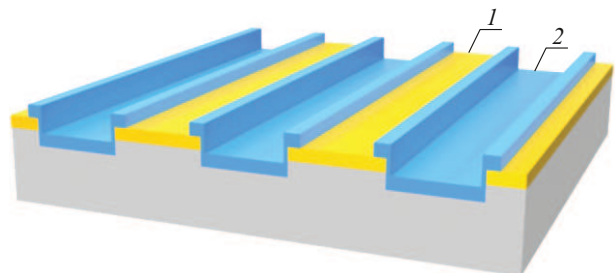
DOI: 10.61011/JTF.2026.07.63136.355-25

### Введение

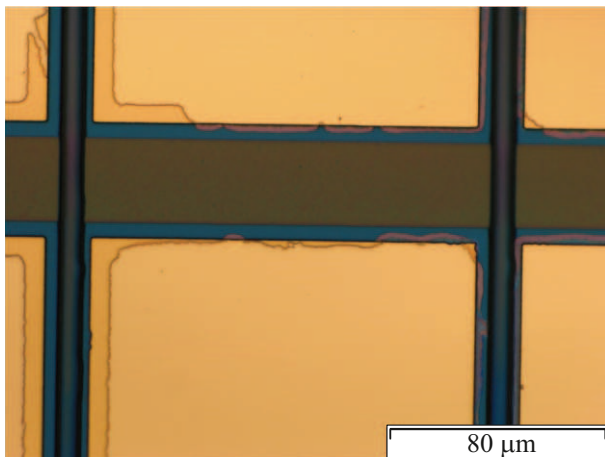
Золото широко используется в производстве лазеров — как в лазерной оптике для производства зеркал для инфракрасного диапазона (800 nm–20 μm) [1], так и в производственном цикле лазерных диодов. Коэффициент отражения зеркал на основе золота, как и у всех металлических зеркал, практически не зависит от 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<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> 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 μm), 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  $\text{SiO}_2$  [8] или использование аminosиланов 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 ( $\text{SiO}_2$  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 мощ-

ностью 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 подслоя 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  $0^\circ$  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

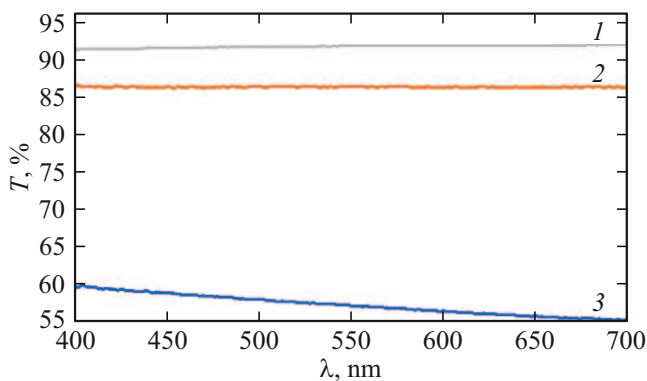


Рис. 3. Спектры пропускания стекла марки K8 (1), адгезионного слоя титана толщиной 1 (2) и 5 нм (3).

методом ЭЛИ при давлении  $10^{-4}$  Па и скорости напыления  $2 \text{ \AA/s}$ . 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 Ortilayer. Спектры пропускания образцов с нанесенными адгезионными слоями титана толщиной 1 нм (спектр 2) и 5 нм (спектр 3) приведены на рис. 3.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для оценки адгезии осажденного диэлектрика к поверхности золотой пленки использовались три метода. Первый — кипячение: подложки подвергались кипячению в деионизованной воде в течение 1 h, после чего оценивалось наличие и качество покрытия с помощью

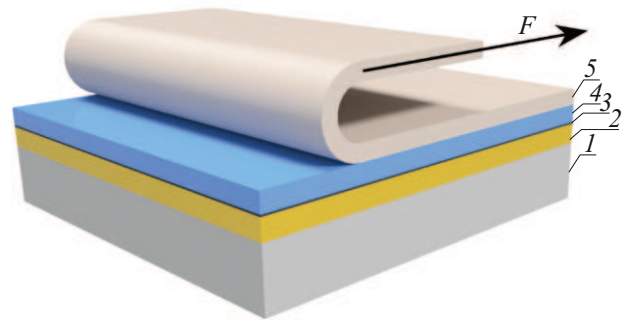
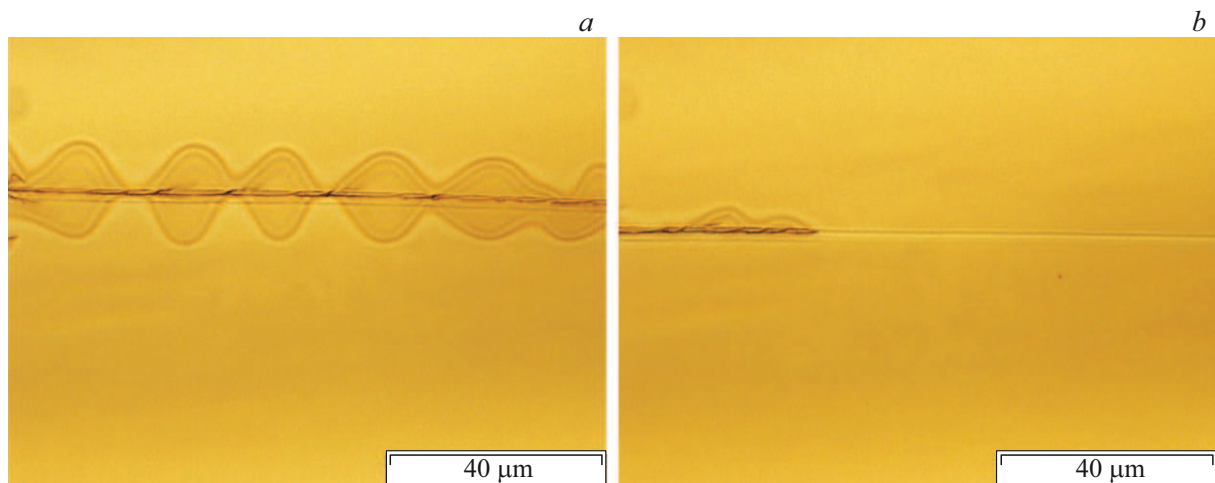


Рис. 4. Схематическое изображение измерения адгезии. Подложка (1), золотая металлизация (2), адгезионный подслой (3), диэлектрик  $SiO_2$  (4), лента для оценки адгезии TQC Sheen SP3209 (5).

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  $34^\circ$ , 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:  $t_n$  — 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  $\text{SiO}_2$  отслаивается от Au); *b* — образца с подслоем Ti толщиной 1 nm (ровная линия, без отслоений покрытия по краям).

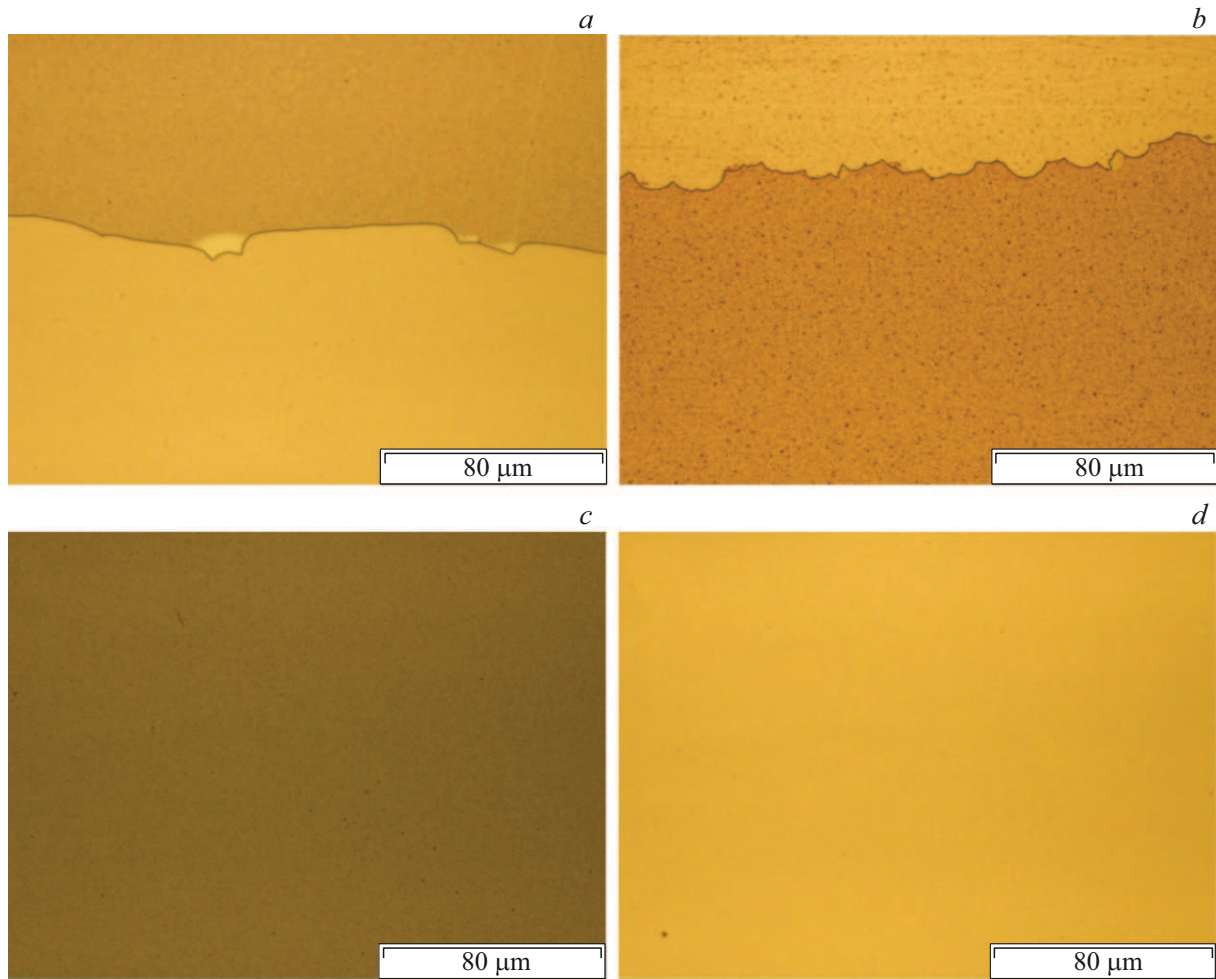
жения следа реза образца без подслоя и с адгезионным подслоем титана толщиной 1 nm. Согласно результатам, приведенным на рис. 5, *a*, на образце без подслоя пленка оксида кремния вокруг реза начинает отслаиваться от золота. При этом сам рез выглядит более темным, что свидетельствует о его большой глубине. 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  $\text{SiO}_2$ , 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

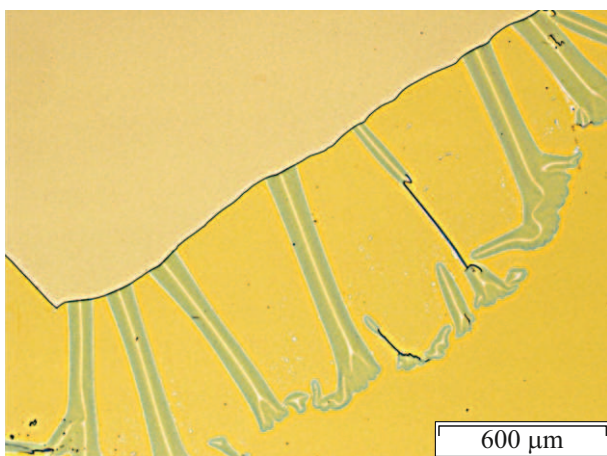
наблюдается ее локальное отслоение и вспучивание, что свидетельствует о недостаточно хорошей адгезии. Тестирование покрытий с помощью адгезиметра показало, что образец с адгезионным подслоем хрома толщиной 1 nm демонстрирует среднеинтегральное значение усилия отслаивания 0.70 kgf с последующим отслоением 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 подслои 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 стекл 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  $\text{SiO}_2$  от  $\text{Au}$ ); *b* — с адгезионным подслоем  $\text{Cr}$  толщиной 1 нм (наблюдается отслоение  $\text{SiO}_2$  от  $\text{Au}$ ); *c* — с адгезионным подслоем  $\text{Cr}$  толщиной 5 нм (поверхность заметно темнее, чем у образца без подслоя); *d* — с адгезионным подслоем  $\text{Ti}$  толщиной 1 нм (цвет поверхности сравним по яркости с образцом без подслоя).

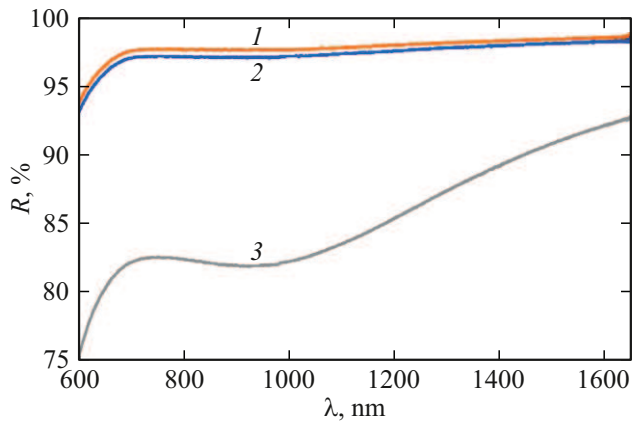


**Рис. 7.** Оптическая светлополюсная микроскопия образца с адгезионным подслоем  $\text{Al}$  толщиной 1 нм после кипячения (наблюдается локальное отслоение и вспучивание).

отражения под углом  $8^\circ$  к нормали. Сопоставление спектров отражения образцов (рис. 8) свидетельствует о том, что наличие адгезионного слоя титана толщиной 1 нм незначительно (не более 1%) снижает коэффициент отражения золотого зеркала с защитным покрытием оксида кремния, в то время как увеличение толщины адгезионного подслоя до 5 нм приводит к существенному снижению коэффициента отражения. Таким образом, тонкий адгезионный слой оксида титана толщиной 1 нм 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 нм использовать нецелесообразно.

## Заключение

В результате исследований было показано, что использование химически активных металлов, таких как  $\text{Ti}$ ,



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

Cr, Al, толщиной 5 нм позволяет значительно улучшить адгезию оксида кремния к золоту. При этом уменьшение толщины адгезионного слоя титана до 1 нм 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 нм оказываются недостаточно эффективными, так как наблюдается частичное или полное отслаивание покрытия после кипячения и метода царапания или скрайбирования. Также была показана возможность применения тонкого адгезионного слоя Ti толщиной 1 нм 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/lsej.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/acsnano.9b01403
- [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. Chudin, J.F. Donegan, D. McCloskey. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (11), 13503 (2020). DOI: 10.1021/acsnano.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 ПКЗ „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)