

离子束增强附着效应

裘元勋 汤家鏞

(复旦大学)

摘要: 薄膜与基体材料的粘结性能是一个十分重要的技术问题,自发现 MeV 离子束轰击可显著增强界面附着力以来,探讨其机理和应用的研究工作已取得不少进展;关于高能离子束引入的电子激发过程是增强附着效应的主要起因的观点已逐步证实,但伴随强烈的电子激发在界面产生的微观过程及其与附着效应的关系还远未弄清。近年来的机理研究重点可归纳为:(1)界面化学——包括离子束感生的新化学键的形成及氧化层等界面杂质的影响;(2)界面和基体表面应力及粗糙度等机械性能的影响。近二年出现了对绝缘基体表面在镀膜前作离子束处理的方法研究,初步试验表明这不仅可从另一侧面揭示增强效应的机理而且可能是一种与离子束后处理可比拟但更具实用价值的技术,值得深入研究。

一、引言

对于许多近代技术应用,薄膜对材料的附着性能常常是至关重要的,如抗腐蚀的保护镀层、光学薄膜、高功率激光反射镜的涂层及半导体微电子器件等。在很多情况下往往需要将彼此之间几乎没有化学亲和力的两种材料结合在一起(如:铜和氧化铝陶瓷),并能耐受机械损伤和热处理。由于这类材料的界面上没有化学键存在,膜和基体之间的附着力是较弱的。自从 1981 年发现 MeV 离子

束增强附着效应以来,许多实验已经证实,利用高能离子束轰击薄膜/基体可在这些没有化学亲和力的材料之间产生强劲和稳定的附着力^{[1]-[6]}。由于这一增强效应的普遍性及其潜在的应用前景,关于其机理和应用的研究兴趣一直持续到现在。但总的来说对这一效应的物理图象仍不完全清晰,而且随着研究的深入,人们发现附着效应的内涵远比原先想像的复杂。图 1 形象地显示了影响一层薄膜从基体材料剥离时的附着性能的诸多因素^[7]:包括界面化学、杂质或吸附层、附加的活化层、界面粗糙度、热膨胀性的差异及薄膜本身的内应力和塑性形变等。本文将介绍近年来在机制研究方面的一些实验进展以及最近关于采用基体表面用离子束作前处理的研究动态,重点为金属/绝缘体体系。

二、主要实验进展

虽然仍有一些实验试图证明核碰撞过程对于离子束增强附着效应有重要作用,而且检验机制较为有效的剂量阈随能损变化的实验工作十分有限(如:迄今没有关于金属/绝缘体体系的数据),但关于电子激发过程是离子束增强附着效应中的主要因素的观点已被多数人接受。

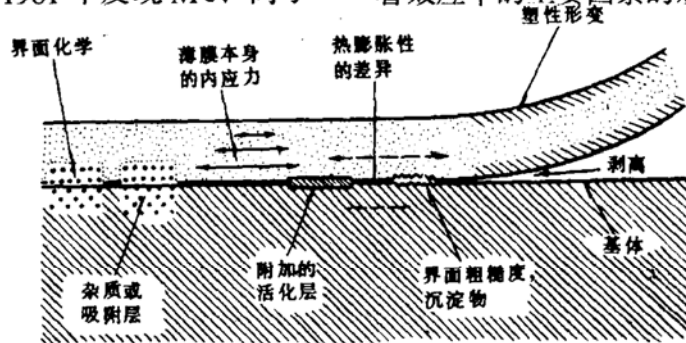


图1 影响薄膜附着性能的一些重要因素示意图

由于至今没有在界面观察到如同通常的 keV 离子束轰击下的原子混合^[7,16],但人们自然推断离子束的轰击破坏了原有的电子组态并形成了新的跨越界面的化学键。

1. 界面化学过程

已经有不少实验证实新的界面键在离子束轰击下的产生。但实验全部是在金属/半导体、金属/绝缘体体系进行的,迄今还没有关于金属/金属界面化学键形成的研究报告。在一些实验中对某些样品的辐照采用了电子束。

Dallaporta 等^[9]在 UHV 超高真空条件下研究了金-硅界面在 1-3 keV 电子束辐照下的增强附着效应,用 AES 测量发现增强效应的发生与硅的化学键变化相对应。而且这一过程的必要条件是存在一层极薄的天然氧化层。

Sofield 等^[10]用电子束及 γ 射线辐照 PTFE (聚四氟乙稀),用 ESCA 方法发现薄膜附着的增强与氟的释放量及新的自由基产生相联系。

Carbucicchio 等^[11]采用深度灵敏的内转换 Mössbauer 谱 (CEMS) 研究铁膜在玻璃和融溶石英上的附着效应,发现在 100 keV 质子轰击下 Fe 和 Al 及 O 均形成化学键并观察到铁膜磁各向异性伴随界面应力的变化与附着性能的关联,但对于两种基体的结果是相反的。

Ingemarsson 等^[12]用 16MeV 硫离子轰击 PTFE 和 PVC 上的铁膜样品,CEMS 测得了铁和基体原子成键,但发现并不与附着性能的增强有对应关系(对于 Fe/PTFE 体系)。

Baglin 等^[13]用 200 keV 的 He 离子束和 250 keV 的 Ne 离子束分别轰击 Cu/PTFE 和 Cu/Al₂O₃ 样品,发现界面附着力确实随离子剂量而上升。实验中发现进行适当的热处理后附着强度有大幅度的提高。对于经 He 注入的样品和 Ne 注入样品经 450 °C ~ 小时的热处理后附着强度分别提高 20 倍和 2 倍,并与照射的剂量有关(图 2)。

Chen 等^[14]用 6MeV Si 离子轰击 Cu/SiO₂ 样品,以 XPS 方法测得了 Cu 的价态变化,表明在界面有可能形成了新的化学键。

以上的实验中均采用了各种表面和界面分析手段以证实在高能离子束的强烈电子激发过程中,界面上是否形成了新的化学键。从这些实验结果来分析,很可能在 1-2 个原子层内存在稳定的界面相(不一定存在体的化合物相),从而导致了大为改善的附着性能,关于这一论点尚需进一步的实验证实。

界面化学过程的另一方面还包括界面存在的杂质层对于附着效应的影响研究。离子束轰击方法表现出了有可能克服薄层杂质而仍能使薄膜和基体“缝合”的能力。Baglin 等^[13]用 200 keV 的 Ne 或 He 离子辐照具有天然氧化层 (~ 20Å) 的 Cr 的铜膜,发现 5×10^{15} Ne/cm² 的轰击可使附着层的剥离强度增大 250 倍。而当氧化层厚度达到 80Å 以上时,则 6×10^{15} Ne/cm² 的辐照却仅使剥离强度增加 5 倍(见表 1)。但情况并非如此简单,如对于 OH 或 C-H 沾污,对于 Cu/Al₂O₃ 体系表现出对增强附着效应的阻碍作用^[9],而在 Fe/PTFE 体系中 CH 的存在却并不影响增强附着。这表明,对于界面杂质元素对界面化学过程的影响亦是一个值得研究的方面。

2. 界面的粗糙度及应力等对附着的影响

近年的实验显示,界面特别是基体表面粗糙度对附着效应有很大影响,Daudin 等用 1MeV 的 N 离子轰击 Au/Al₂O₃ 样品的实验表明^[15]基体表面的粗糙度对于剂量阈的测量有很大影响。很显然,一个粗糙的不规则的表面将比平滑的界面更容易把内部或外部的应力散布掉,而且阻碍任何已经发生的界面开裂的迅速传播。因此,为了使不同的实验之间的剂量阈有可比性,控制样品的表面粗糙度是十分必要的。这也正是同一个体系的样品在不同实验中得到了不同的增强附着效应的一个重要原因。

界面的应力情况对附着力也有较大影响;

一方面薄膜材料本身就有不均匀的内应力,另一方面,因为热膨胀性的差异,沉积膜和基体间有附加的应力(张应力或压应力)。在离子束轰击下这些应力均有可能发生变化而改善或减弱附着力。

由于上述的机械因素与界面化学过程往往在离子束作用下同时产生对附着力的影响,除非能区分各自的作用,否则难以从机理实验中提取有用的信息。

3. 离子束“前”辐照处理方法

近二年来出现了研究在镀膜“前”对基体表面作离子束处理的方法,它亦可使薄膜/基体的附着性能显著的增强,效果往往可与前述的先镀膜“后”轰击的离子束增强方法相比。虽然目前还只在个别的金属/绝缘体系统中得到成功,但由于这一方法简单可行而且可从另一侧面揭开界面化学、物理过程与

附着增强效应的关联,值得我们注意研究。图3给出了文献[16]中关于用500eV的Ar⁺离子(用Kaufman源产生)对蓝宝石样品先作不同剂量的处理,然后再沉积铜膜的附着性能变化。可以看到存在一个最佳剂量值,而且需作热退火处理。从机理上说这类低能离子的预处理不仅仅是溅射清洗了沾染层,而且同时因择优溅射而改变了表面成份和有序结构,新的悬挂键也会产生从而有利于沉积薄膜后界面化学键的形成。我们在金属钼片上的初步试验表明,这一处理对金属/金属体系也是有效的。采用低能量的离子束作前处理的另一个效果可能与改变表面粗糙度有关,Chang等^[17]用Ar⁺离子对PTFE作前处理后发现随后镀上的金属薄膜有很强的粘附性能,而显微照片显示基体已具有深约1000Å量级的均匀粗糙度。

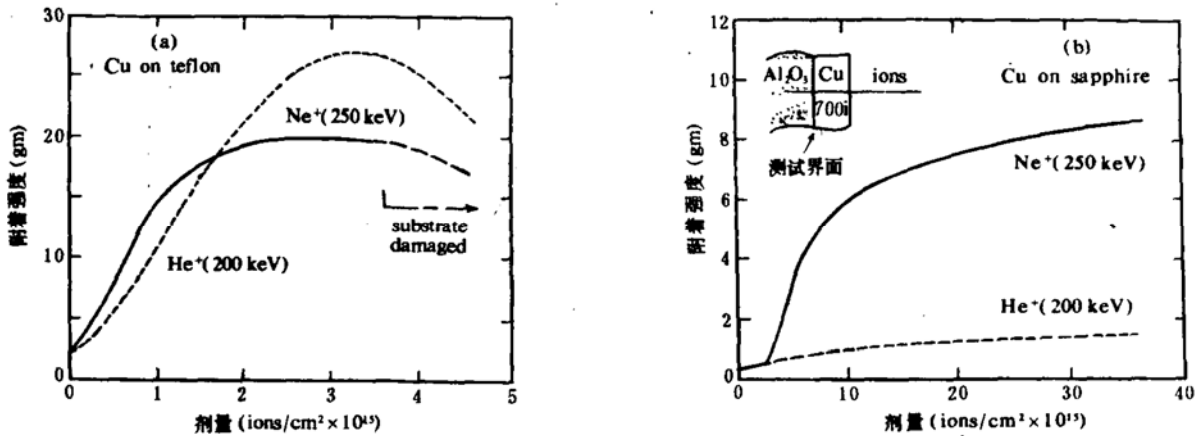


图2 Cu/Teflon(a)和Cu/Al₂O₃(b)样品经200keV He⁺和250keV Ne⁺辐照和热退火后铜膜的附着性能随注入剂量的变化

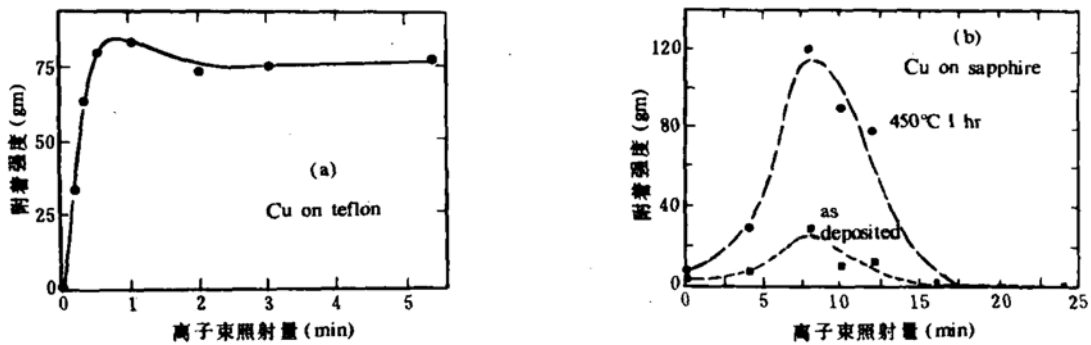


图3 Teflon(a)和Al₂O₃(b)样品表面500eV的Ar⁺作溅射处理后再沉积的铜膜的附着性能随溅射时间(50μA/cm²)和热处理的变化

三、小 结

参考文献

实验已经证实,利用离子束处理方法能够在两种互相不具有化学亲和力的材料之间产生强劲而稳定的附着,虽然对于离子束引起的增强附着效应我们至今远没有一个可靠而明确的理论解释,但利用离子束(或其它射线)引入的电子激发确实可以在界面化学过程和物理应力方面进行一定调整以增强附着力,而我们对于这些微观过程机理的了解深度将决定这一效应的实际应用前景。高能重离子束对界面的缝合效果目前仍是最好的,但低能离子束的前处理方法看来对某些体系有希望进入实用,应积极开展这一方面的研究。需要强调指出的是,由于各种影响薄膜和基体间的附着性能的因素在离子束的轰击下常常是同时发生变化,且难以孤立的对某一个因素加以观察,这正是增强附着效应机理研究的难点。许多实验已经表明,仅仅用增强附着剂量阈值一个物理量将难以完全给定一个特征的薄膜/基体体系在离子束轰击下的界面物理和化学变化过程。我们必须扩展我们观察和研究的手段,除离子束分析方法外,要运用各种分析手段如 AES、ESCA、XPS、XTEM、CEMS 等等,以便获得更多的表面和界面成份、结构变化的信息,并分析其与附着力增强的关联。

[表 1] 铜与不同厚度氧化铬的附着性能随注入离子和剂量的变化^[12]

Substrate surface	Ion beam	Peel strength (g/mm)
Cr with native oxide(-20Å)	no ions	<0.1
	$5 \times 10^{15} \text{Ne}^+/\text{cm}^2$	>25.0
	$5 \times 10^{15} \text{He}^+/\text{cm}^2$	0.4
	$6 \times 10^{16} \text{He}^+/\text{cm}^2$	2.0
Cr with grown oxide(-80Å)	no ions	<0.1
	$6 \times 10^{16} \text{Ne}^+/\text{cm}^2$	0.5

- [1] J. E. Griffith. Yuanxun Qiu (袁元勋) & T. A. Tombrello. Nucl. Instr. & Meth., 198 (1982) 607
- [2] B. T. Werner et. al., Thin Solid Films, 104 (1983) 163
- [3] I.V. Mitchell et. al., Appl. Phys. Lett., 44(1984) 193
Appl. Phys. Lett., 45 (1984) 137
- [4] T. A. Tombrello. Pro. Mater. Res. Soc., 25(1984) 173
- [5] 袁元勋, 核技术, 7(1986)1
- [6] 汤家镛, 物理学进展, 8(1988)29
- [7] J. E. E. Baglin. Nucl. Instr. & Meth., B39(1989)764
- [8] J. E. E. Baglin & G. J. Clark. Nucl. Instr. & Meth., B7/8(1985)881
- [9] H. Dallaporta & A. Gros, Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 1357
- [10] C. J. Sofield et., al., Proc. Mat. Res. Soc. Symp., 25(1984) 197
- [11] M. Carbuicchio et. al., Rad. Eff., 98(1986)21
- [12] P. A. Ingemarsson et. al., Proc. of 12th Int. Symp. of Hosei Univ. on Application of Ion Beams in Materials Science (Tokyo, Sept. 2-4, 1987)
- [13] J. E. E. Baglin G. J. Clark & J. Bottiger, Proc. Mat. Res. Soc. Symp., 25(1984) 179
- [14] Zhengyuan Chen & Jiarui Liu, Nucl. Instr. & Meth., B36(1989)173
- [15] B. Daudin & P. Martin, Nucl. Instr. & Meth., B39 (1989)680
- [16] J. E. E. Baglin et. al., Nucl. Instr. & Meth., B19/20 (1987)782
- [17] Chin - An Chang et. al., Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 103