



Guías Educativas de Tecnología de Deposición al Vacío

Caracterización de Película y Superficie: Adhesión y “Desprendimiento” de la Película

La adhesión es la fuerza mecánica que une dos objetos o materiales diferentes y es un requerimiento fundamental para muchos sistemas de deposición de películas delgadas. La “adhesión aparente” es la adhesión determinada al aplicar una carga mecánica externa. La falla en adhesión o “Desprendimiento” se puede producir debido a fallas mecánicas por fractura o deformación, causas químicas como corrosión, disolución o procesos de difusión, como la difusión de material hacia o desde la interface película-substrato. Una pobre adhesión puede ser localizada a través de la presencia de fallas locales y orificios. En los procesos de PVD la adhesión está íntimamente ligada con la nucleación, la formación de la interface, el crecimiento de la película y el recubrimiento de la superficie; así como las propiedades de los materiales en contacto y las cargas presentes en el ambiente (mecánicas, químicas, térmicas, de fatiga) al que está expuesto el sistema.

Una buena adhesión es promovida por una alta resistencia a la fractura de la interface y el material cercano a ella, por la ausencia de núcleos de iniciación de fracturas, por la presencia de fracture romas y rasgos de deflexión, de esfuerzos residuales bajos en la película, y por la no-operación de mecanismos de degradación de la adhesión, tales como la difusión o la corrosión. Una pobre adhesión puede ser atribuida a un bajo grado de enlace químico, a un pobre contacto interfacial, a una baja resistencia a la fractura del material de la interface o el cercano a ella, a esfuerzos residuales altos en la película, a focos de iniciación de fracturas y/o a la operación de mecanismos de degradación de la adhesión. En muchos sistemas donde la adhesión de la película es difícil de mantener, se introduce un material intermedio en la región de la interface con el fin de enlazar el substrato y el material de la película. Por ejemplo, en el proceso de metalización de óxidos usando oro una capa de un material de oxígeno activo como el titanio, el cual se caracteriza por su solubilidad en sólido con el oro, es usada en la región interfacial para que reaccione químicamente con la superficie del óxido y para que se alee con la película de oro deseada.

La densidad de nucleación de los átomos depositados es un indicador de buena o mala adhesión. Una alta densidad de nucleación indica una fuerte interacción química entre los átomos depositados y la superficie del substrato, lo cual es deseable para una buena adhesión. Una baja densidad de nucleación indica una mala interacción y un pobre desarrollo del contacto interfacial, además de que propicia la formación de imperfecciones en la interface, lo cual conduce a una pobre adhesión.

La naturaleza de la región interfacial es importante para desarrollar un material con resistencia a la fractura en la interface. Una región interfacial de tipo difusivo o compuesto puede ser buena para la adhesión, bajo la condición de que una difusión y reacción excesivas no introduzcan vacíos, esfuerzos y fracturas en la interface. La rugosidad del substrato puede mejorar o degradar la adhesión dependiendo de la habilidad de la técnica de deposición para recubrir la superficie rugosa y generar la morfología deseada en la película.

Un factor importante en la adhesión aparente son los esfuerzos residuales en la película. Invariablemente, las películas producidas con PVD tienen esfuerzos residuales que pueden ser de tensión o compresión y se pueden aproximar al límite de resistencia a la fractura de los materiales involucrados. Estos esfuerzos son consecuencia de diferencias en el coeficiente de expansión térmica de la película y el substrato a altas temperaturas de deposición, además de los gradientes térmicos formados y/o los esfuerzos debido al crecimiento de la película. En algunos casos el nivel de esfuerzos puede cambiar con el espesor de la película. El esfuerzo total que aparece en la interface a partir de los esfuerzos residuales dependerá del espesor y el material de la película. Materiales con alto módulo de elasticidad como el tungsteno, cromo y materiales compuestos generan los esfuerzos más altos. Estos se adicionan a los esfuerzos aplicados y son capaces de causar una desprendimiento espontáneo de la película.

Los altos esfuerzos residuales en la película pueden causar el ampollamiento de la película desde su superficie en el caso de esfuerzos compresivos, o microfrazuras y desprendimientos en el caso de esfuerzos de tensión. Si los esfuerzos compresivos son isotrópicos, el ampollamiento se producirá en forma de “huellas de oruga” (wormtracks); y si los esfuerzos de tensión son igualmente isotrópicos las microfrazuras aparecerán en la forma como se ven en “barro seco llano” (dried-mudflat) siguiendo un patrón de ruptura en el que los ejes de fractura a menudo se “arrollan” lejos del substrato. Si la adhesión de la película es alta o la resistencia a la fractura de la superficie es baja, entonces la trayectoria natural de la fractura ocurre en el substrato y no en la interface. Las regiones con altos esfuerzos intrínsecos pueden ser encontradas en las películas debido a discontinuidades en el crecimiento. Las áreas sometidas a esfuerzo pueden llevar a fallas de adhesión localizadas dando lugar a micro orificios.

Si se generan altos esfuerzos residuales a menudo estos pueden ser limitados restringiendo el espesor de la película, cambiando su material, modificando la estructura de la película o cambiando la técnica y los parámetros de deposición. Por ejemplo, en la deposición de una capa de cromo eléctricamente conductiva sobre vidrio, a menudo se observa que cuando el espesor del cromo excede varios miles de Angstroms los esfuerzos residuales de la película arrancarán una capa de vidrio. Para eliminar este problema el espesor de la película de cromo puede ser limitado a menos de 500 angstroms, manteniéndose la conductividad eléctrica usando una capa superior de oro o cobre, los cuales no desarrollan esfuerzos residuales altos debido a su bajo esfuerzo de fluencia. Si esto no se hace, los esfuerzos en las capas de cromo depositadas más gruesas deben ser controlados cuidadosamente. Otro problema comúnmente encontrado es la presencia de altos esfuerzos compresivos, los cuales pueden desarrollarse a bajas presiones de deposición donde partículas neutras de alta energía reflejadas desde el blanco del “espurreo” bombardean la película en crecimiento. Los esfuerzos compresivos pueden ser rebajados incrementando la presión de deposición, de tal forma que las

partículas neutras de alta energía reflejadas se “termalicen” antes de que alcancen la superficie de la película en crecimiento.

La composición de la película y la morfología del crecimiento también pueden ser importantes para la adhesión. Generalmente se desea una película densa, sin embargo, tal característica hará que la película transmita el esfuerzo más fácilmente que una película menos densa o porosa. En algunos casos una película porosa formada por una morfología de crecimiento columnar puede ser usada como una película o capa “complaciente” en la película de la estructura. En casos donde hay una gran diferencia entre las propiedades físicas y mecánicas de la película y el sustrato puede ser ventajoso nivelar las propiedades a través de la región interfacial, en lugar de tener una abrupta discontinuidad en las ellas. Por ejemplo, en el recubrimiento de herramientas de acero con TiN puede ser conveniente depositar primero una delgada capa de titanio sobre el acero y luego nivelar al composición de Ti-N gradualmente hasta alcanzar la composición estequiométrica TiN. Esto puede ser posible controlando la disponibilidad de nitrógeno en el plasma durante la deposición.

La adhesión puede disminuir con el tiempo si existen procesos de degradación en operación. Por ejemplo, en la metalización de cromo con oro el cromo se difundirá a través del oro y reaccionará con el oxígeno para formar un óxido si el sistema está expuesto a una temperatura mayor que 200°C. En casos extremos todo el cromo se difundirá lejos de la interface produciendo inadhesión. En la metalización de titanio con oro el Ti-Au forma un par de corrosión galvánica haciendo que la interface se corroa si un electrolito está presente. Para prevenir la corrosión una capa de paladio es adicionada para formar una estructura de la película con Ti-Pd-Au. Cuando existen esfuerzos residuales altos en la película, la “fatiga estática” puede permitir la propagación de una fractura con el tiempo, resultando en una falla a largo plazo sin la aplicación de cargas externas.

Existen muchas pruebas para chequear la adhesión de la película, algunas de las más comunes son la prueba de la cinta, la prueba stud-pull y el test de rasgado. En general las pruebas de adhesión son usadas como pruebas comparativas y de ellas no se obtienen valores absolutos de resistencia a la adhesión. La adhesión de la película es generalmente chequeada inmediatamente después de la deposición, sin embargo, debido a la posibilidad de la influencia del tiempo y el medio ambiente en la degradación de la adhesión, debe diseñarse un programa de pruebas de adhesión para poder exponer el sistema a una subsecuente fabricación, almacenamiento y mantenimiento, procesos afectados por el tiempo y el medio ambiente. Por ejemplo, en la metalización de aluminio con oro, si el sistema se expone prolongadamente a una temperatura por encima de 200°C durante el servicio, se producirá una difusión interfacial progresiva, se formarán poros, fracturas y una fase intermetálica Al-Au en la región interfacial. La región interfacial degradada se fracturará fácilmente y exhibirá el color púrpura de la fase intermetálica (AuAl₂), este tipo de falla es conocido como la “plaga púrpura”.

Si la adhesión de la película es problemática, se deben considerar especialmente los siguientes aspectos:

- Los materiales tienen el suficiente contacto químicamente reactivo para formar enlaces químicos fuertes?
- Existen capas contaminantes que evitan el contacto íntimo?
- La superficie del sustrato es lo suficientemente fuerte mecánicamente y libre de defectos para que la fractura no ocurra en una región débil de la superficie del sustrato?
- Existe una alta densidad de nucleación de los átomos de adición en la superficie del sustrato?

- Tienen la región interfacial el material interfacial una alta resistencia a la fractura?
- Existen esfuerzos residuales altos en la película?
- Existen mecanismos de degradación en operación?

En muchos casos, los problemas de adhesión que ocurren en la producción se deben a superficies variables del sustrato, pobre preparación de la superficie o parámetros de deposición no controlados.

Referencia:

“Residual Stress, Fracture and Adhesion in Sputter-Deposited Molybdenum Films”, D.M. Mattox and R.E. Cuthrell, MRS Proceedings Volume 119, p. 141, Adhesion in Solids, edito by D.M. Mattox, J.E.E. Baglin, R.J. Gottschall and C.D. Batich, 1988

La edición 2002 de Guías Educativas de Tecnología de Deposición al Vacío contiene más de 100 guías independientes, de dos páginas, respecto a distintos aspectos de equipos y tecnología asociada con el revestimiento al vapor. Ud. puede mandar a pedir el juego completo de Guías de la Society of Vacuum Coaters por \$50 (más el costo de embarque y manejo del embarque por correo aéreo a lugares fuera de los Estados Unidos). Favor de comunicar con SVC a svcinfo@svc.org o llame al 505-856-7188.

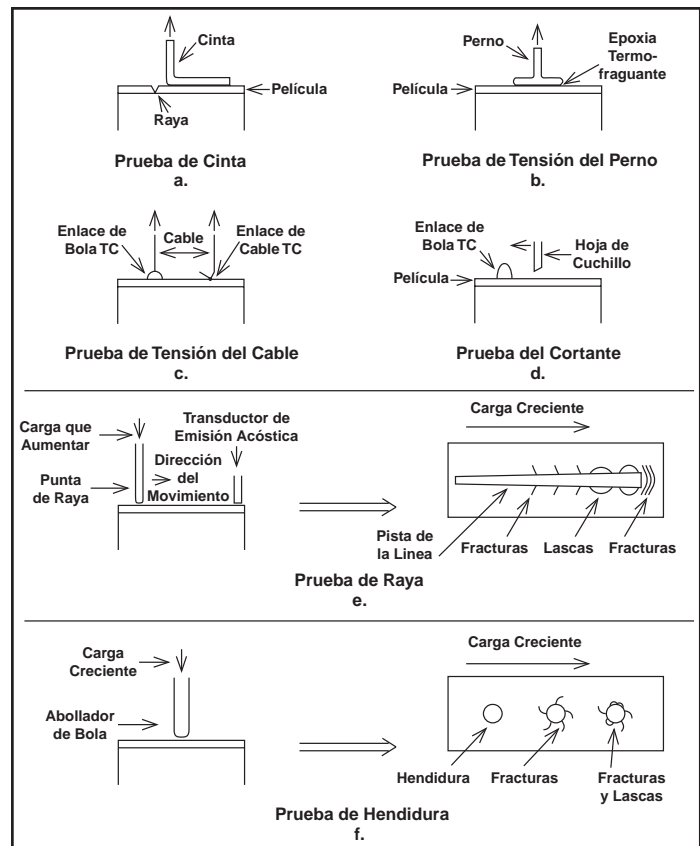


Figura 1: Existen muchas pruebas para chequear la adhesión de la película.