

УДК 59.13.15

ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОЗДАНИИ ПОКРЫТИЙ

В. И. Иванов

Московский государственный институт радиотехники, электроники
и автоматики, Москва, Россия

Рассмотрены методы создания покрытий с высокой адгезией. Экспериментально подтверждено использование процесса ионного перемешивания при получении покрытий с высокой адгезией из несмешивающихся материалов. Дано описание лазерно-имплантационного метода получения покрытий и приведены экспериментальные результаты по созданию перемешанного слоя.

В производстве изделий электронной техники, в том числе в производстве ЭВП-процессами, широко применяются технологические процессы получения различных покрытий. Ограничения в получении покрытий всегда определялись влиянием поверхностей и границ раздела покрытий на их параметры и отклонением последних от характеристик материала подложки. Существующие методы зачастую не обеспечивают прочной связи покрытий с подложкой, особенно для плохо растворимых и нерастворимых материалов в равновесных условиях (например, медь—воль-

фрам). В связи с этим необходимы методы, позволяющие преодолевать термодинамические ограничения на смешивание. Один из возможных методов — создание широкого перемешанного слоя, в котором присутствуют атомы покрытия и подложки. Такой слой обеспечивает необходимую механическую прочность связи покрытия с подложкой.

Для создания перемешанного слоя можно использовать несколько методов с применением высокоинтенсивной имплантации (ВИИ):

диффузия, которая может быть интенсифицирована воздействием ВИИ. Данный метод может найти применение только для растворимых в равновесных условиях материалов;

имплантация высокоэнергетичных ионов одного вещества в другое, что приводит к лучшему схватыванию вследствие образования дефектов внедрения и компенсации объемной диффузии. Однако данный метод обладает большими ограничениями, связанными с трудностью получения ускоренных ионов многих веществ, сложностью технической реализации, повышенными материальными затратами;

ионное перемешивание, заключающееся в динамическом массопереносе выбитыми атомами в результате ионного облучения за счет смещающих и замещающих атомных столкновений, что позволяет образовывать однородные смеси веществ, не растворимых в равновесных условиях [1—4].

Процесс ионного перемешивания проводится следующим образом. На поверхность подложки одним из указанных способов осаждают тонкую пленку из вещества, предназначенного для внедрения. Осаждение пленки можно осуществлять до или в процессе перемешивания. Пленку подвергают бомбардировке ионами инертного газа или ионами осаждаемого вещества. Ионы, соударяясь с атомами пленки, передают им энергию и импульс в направлении к поверхности подложки. В материал подложки внедряют атомы пленки. Возможные схемы реализации процесса ионного перемешивания с использованием ионов инертных газов приведены на рис. 1, а, б.

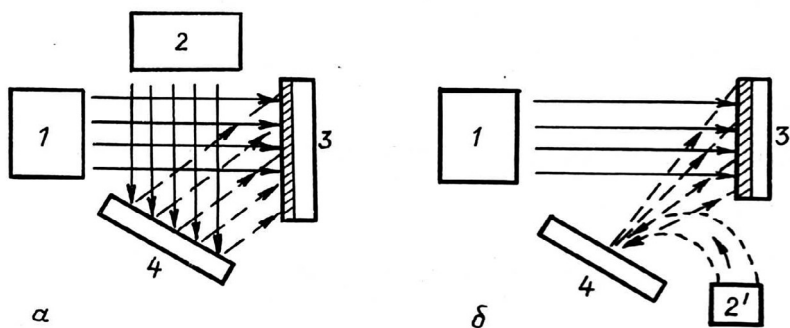


Рис. 1. Схемы процесса ионного перемешивания (а, б):

1 — ионный источник для перемешивания ($E \approx 30$ кэВ, $I = 10$ мкА/см²);
 2 — ионный источник для распыления ($E = 1$ кэВ; $I = 1$ мА/см²); 2' — электро-
 нно-лучевой источник для распыления; 3 — подложка; 4 — мишень для
 распыления

Ионное перемешивание обладает перед имплантацией очевидными преимуществами: возможность использования ионов инертных газов; относительно невысокая (до 50 кэВ) требуемая энергия ионов, которую получают на простых ионных источниках.

Технологически оптимальное решение может быть достигнуто при совмещении в одном цикле процесса ионного перемешивания и осаждения покрытия, если ато-

мы осаждающего покрытия и ионы для перемешивания извлекаются из одного вещества. Это достигается лазерно-имплантационным методом (ЛИМ) нанесения покрытий. Более того, ЛИМ позволяет совместить в одной операции процессы имплантации, ионного перемешивания с процессом напыления (рис. 2). ЛИМ является дальнейшим развитием лазерного напыления в вакууме.

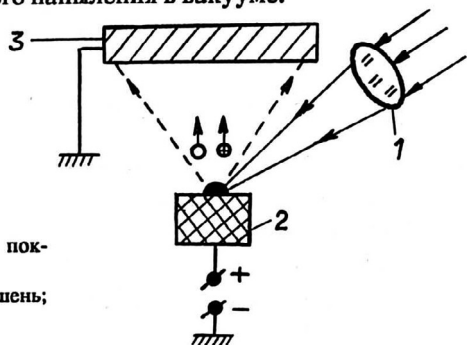


Рис. 2. Схема ЛИМ нанесения покрытий:
1 — оптическая система; 2 — мишень;
3 — подложка

Ионное перемешивание. Многие вопросы, касающиеся физики процесса ионного перемешивания, продолжают быть предметом дискуссии. Разработанная модель динамического переноса массы за счет смещающих и замещающих атомных столкновений [1—4] позволяет обеспечить обоснованный выбор условий и прогнозировать результаты ионного воздействия на композицию из металлов с ограниченной растворимостью или с отсутствием растворимости. Данная модель получила экспериментальное подтверждение на системе W-Cu [5]. На подложки из Cu методом ионного напыления наносим покрытие W толщиной 100—200 Å. Композиции облучали ионами аргона с энергиями 100 и 200 кэВ при интенсивности ионного потока около 1 мкА/см². Профиль распределения компонентов анализировали методом Оже-электронной спектроскопии на комплексной установке РН1-549А (США). Полученные результаты позволяют рассчитать толщину перемешанного слоя в зависимости от энергии ионов и дозы облучения. Однако использование в технологии ионов высокой энергии (сотни кэВ) затрудняет техническое осуществление процесса и повышает материальные затраты. Кроме того, толщина заранее нанесенного покрытия заведомо ограничена пробегами ионов. В этой связи перспективным представляется использование ионно-атомного осаждения покрытий, т. е. их вакуумное напыление с одновременным облучением потоком ионов с энергиями 1—50 кэВ. При этом даже первые единичные атомы элемента покрытия, попадающие на подложку, внедряются в нее за счет ион-атомных и атом-атомных столкновений, происходящих в приповерхностном слое.

Коэффициент ионного перемешивания записывается в виде [5]:

$$D_m = \frac{\bar{R}_v^2 \sigma \varphi}{6},$$

где \bar{R}_v^2 — среднеквадратный векторный пробег выбитых атомов;

σ — сечение образования смещенного атома;

φ — плотность ионного потока, ион/см²·с.

Эффективный коэффициент ионного перемешивания можно найти из усреднения соответствующих коэффициентов покрытия (D_{m_1}) и подложки (D_{m_2}):

$$\bar{D}_m = \frac{1}{2} (D_{m_1} + D_{m_2}).$$

Конкурирующим с ионным перемешиванием процессом самопереноса является радиационно-усиленная диффузия, контролируемая миграцией вакансий. Этот

процесс подчиняется законам термодинамики и стремится вызвать распад метастабильного твердого раствора несмешиваемых компонентов, т. е. расслоение покрытия и подложки. Коэффициент радиационно-усиленной диффузии равен [6]:

$$D_r = \frac{\sqrt{D_0} d}{8\pi} \sqrt{\sigma \varphi} \cdot \exp\left(-\frac{E_m^V}{2KT}\right),$$

где D_0 — предэкспоненциальный член термодинамической диффузии;

d — межатомное расстояние;

E_m^V — энергия активации миграции вакансий;

K — постоянная Больцмана;

T — температура подложки.

Распад будет происходить в первую очередь в металле с меньшей величиной E_m^V . Это, как правило, и более легкоплавкий металл. Для обеспечения образования перемешанного слоя необходимо соблюдение условия $\bar{D}_m > D_r$. Такое условие можно выполнить, изменяя:

энергию ионов (E_n), определяющую пробеги выбитых атомов, т. е. \bar{R}_v^2 , и сечение образования атомных смещений (σ);

интенсивность ионного потока (φ), от которой \bar{D}_m и D_r зависят в разной степени;

температуру подложки (T), определяющую радиационно-усиленную диффузию.

Экспериментальная проверка осуществлялась исследованием пленок тантала на медной подложке, нанесенных при облучении ионами аргона с различными значениями интенсивности и энергии ионного пучка. Схема эксперимента приведена на рис. 1, б. Режимы напыления и результаты исследования отслоения пленок, проведенные методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия осаждения и качество покрытий

E_n , кэВ	φ , ион/см ² ·с	\bar{D}_m , см ² /с	D_r , см ² /с	$\bar{D}_m - D_r$, 10 ⁻¹⁷ см ² /с	Отслаивание покрытия
3	$7,5 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$	-1,0	Есть
3	$1,3 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$	$2,7 \cdot 10^{-17}$	-1,0	"
3	$2,6 \cdot 10^{13}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$3,8 \cdot 10^{-17}$	-0,4	"
6	$3,7 \cdot 10^{13}$	$6,7 \cdot 10^{-17}$	$4,9 \cdot 10^{-17}$	+1,8	Нет
6	$7,4 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$6,9 \cdot 10^{-17}$	+6,1	"
6	$1,3 \cdot 10^{14}$	$2,3 \cdot 10^{-16}$	$9,0 \cdot 10^{-17}$	+14	"

Полученные результаты позволяют оценить максимальную температуру подложки, при которой обеспечивается адгезия тантала, осажденного на медь при одновременном облучении ионами аргона. В табл. 2 приведены эти температуры в абсолютных значениях. Подобные оценки можно легко провести и для других наборов ион-покрытие-подложка.

На основании полученных данных можно предложить несколько направлений использования ионно-атомного осаждения. Тантал обладает высокой стойкостью в различных агрессивных средах, что дает возможность использовать такие покрытия в качестве коррозионной защиты. Они могут успешно применяться и как защита высоконагруженных потоками частиц узлов электронных вакуумных приборов. Данный способ позволяет создать условия для проведения диффузионной сварки. В

отличие от традиционных методов в данном случае обеспечиваются спайность переходного слоя и его высокая эффективность, способствующая проведению сварки при более низких температурах и давлении.

Таблица 2

Наибольшие температуры,
при которых обеспечивается адгезия покрытия
и подложки

$I, \text{мкА/см}^2$	$E_n, \text{кэВ}$			
	1	3	6	10
1	385	401	406	411
10	414	433	439	445
100	448	470	477	484
1000	488	515	523	531

Лазерно-имплантационный метод. Образование напыляемого покрытия на подложке происходит следующим образом. При взаимодействии в вакууме импульса сфокусированного лазерного излучения с плотностью мощности на поверхности мишени не менее 10^9 Вт/см^2 образуется сгусток лазерной плазмы из материала мишени с высокой (до 40—70 %, а при более высоких плотностях мощности — до 100 %) степенью ионизации и средней энергией частиц 200 эВ [7]. Располагая поверхность мишени точно в фокусе оптической системы или смещая ее относительно этого положения вдоль оптической оси, можно регулировать величины плотности мощности на мишени и, следовательно, процентное содержание ионов в образующейся лазерной плазме. Ионная составляющая образовавшейся плазмы ускоряется приложенным напряжением и приходит на подложку с энергией nU (где n — кратность заряда иона; U — ускоряющее напряжение). При киловольтных ускоряющих напряжениях энергия ионов оказывается достаточной для имплантации в подложку на глубину от долей до единиц микрона в зависимости от материалов подложки и покрытия. При меньших напряжениях создание перемешанного слоя осуществляется за счет процесса ионного перемешивания. Нейтральная компонента лазерной плазмы не ускоряется и приходит на подложку с энергиями в десятки-сотни электрон-вольт, обеспечивая режим напыления. Так как такой процесс повторяется при каждом импульсе лазерного излучения, то по мере роста покрытия возрастает скорость имплантации, увеличивая при этом скорость роста покрытия и концентрацию имплантированных в подложку атомов. Кроме того, в процессе бомбардировки ионами подложки и уже напыленного слоя происходит их очистка от осевших молекул остаточной газовой атмосферы в камере.

Режимы нанесения покрытия приведены в табл. 3. В качестве источника лазерного излучения использовался твердотельный лазер типа ЛТИ-406 с длиной волны 1,06 мкм. Наносилось вольфрамовое покрытие на медную подложку. Соотношение концентраций элементов по поверхности и глубине подложки исследовалось методом Оже-электронной спектроскопии. Для получения распределения concentra-

Таблица 3

Режимы нанесения покрытий при плотности
мощности лазерного излучения 10^9 — 10^{10} Вт/см^2

Номер образца	Давление в камере, Па	Импульсное ускоряющее напряжение, кВ	Количество импульсов	Расстояние мишень-подложка, мм
1	$7,4 \cdot 10^{-7}$	—	200	50
2	$6,3 \cdot 10^{-7}$	3	200	50
3	$6,5 \cdot 10^{-7}$	13	200	50

ции элементов покрытия по глубине, его стравливали пучком ионов аргона с энергией 2 кэВ и в процессе травления повторяли Оже-анализы.

На рис. 3 приведено распределение концентраций W и Cu по глубине образцов, при этом на рис. 3, б, в, заметна резкая асимметрия этого распределения и значительно большая глубина проникновения W в Cu, это объясняется процессом ионного перемешивания.

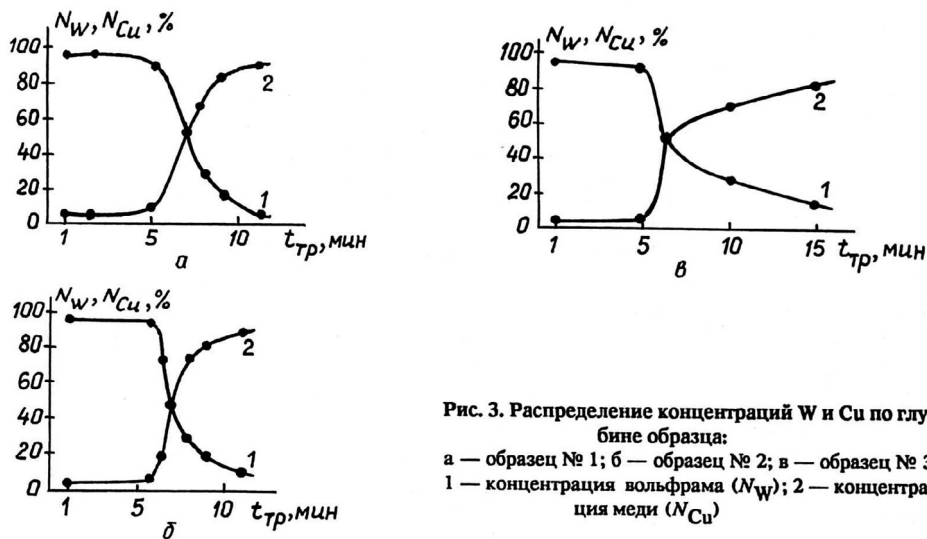


Рис. 3. Распределение концентраций W и Cu по глубине образца:

а — образец № 1; б — образец № 2; в — образец № 3;
1 — концентрация вольфрама (N_W); 2 — концентрация меди (N_{Cu})

Полученные экспериментальные результаты позволяют утверждать, что при наличии напряжения между мишенью и подложкой наблюдается процесс ионного перемешивания имплантации ионов W в медную подложку. Это увеличивает толщину переходного слоя “медь-вольфрам” и обеспечивает лучшую адгезию нанесенного покрытия.

ЛИМ позволяет в едином вакуумном цикле комбинировать процессы формирования покрытия:

- ионное травление (очистка) подложки и образующегося покрытия;
- ионное легирование атомов покрытия в подложку и в образующееся покрытие;
- ионное перемешивание атомов покрытия и подложки;
- термическое осаждение атомов покрытия;
- отжиг дефектов покрытия.

Это дает возможность реализовать достоинства каждого процесса и получать высокие чистоту и адгезию покрытий; сплошные покрытия, толщина которых регулируется с точностью до монослоя; покрытия из сложных соединений, содержащие тугоплавкие материалы.

Таким образом, перспективность ЛИМ нанесения покрытий определяется совокупностью таких качеств, как:

- принципиальная возможность использования непрерывных лазеров, что существенно повышает скорость роста покрытия;
- достоинства лазерного напыления и эпитаксии в вакууме;
- высокая адгезия покрытия даже из нерастворимых материалов;
- возможность получения тонких покрытий на внутренних поверхностях цилиндрических подложек, например, катодов или анодов;
- нахождение источника лазерного излучения вне вакуумной камеры;
- возможность работы установки в режимах ЛИМ напыления и лазерного напыления в вакууме;

возможность легкой автоматизации процесса путем введения в вакуумную камеру подложкодержателей карусельного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабаев В. П., Гуров К. П., Заболотный В. Т.* Радиационное перемешивание видимых слоистых металлических систем// Физика и химия обработки материалов. 1985. № 2. С. 8—12.
2. *Заболотный В. Г., Бабаев В. П., Гуров К. П.* Радиационное перемешивание и его влияние на структуру твердых тел// Там же. № 6. С. 3—7.
3. *Обов Ю. Г., Иванов Л. И., Заболотный В. Г.* Динамические процессы при облучении твердых тел (результаты науч.-техн. сотрудничества ИТЭФ и ИМЕТ АН СССР): Препринт № 87. — М., ИТЭФ, 1985.
4. *Заболотный В. Т., Гуров К. П., Бабаев В. П.* Динамический период каскада атомных смещений// Физика и химия обработки материалов. 1987. № 2. С. 8—12.
5. *Бабаев В. П., Заболотный В. Т., Вальднер В. О., Иванов В. И.* Ионное перемешивание вольфрама и меди// Там же. 1989. № 3. С. 5—8.
6. *Быстров Л. Н., Иванов Л. И., Устиновичков В. М.* Диффузионное воздействие радиации на свойства материалов первой стенки термоядерного реактора// Там же. 1977. № 6. С. 25—29.
7. *Гапонов С. В., Салащенко Н. Н.* Вакуумное напыление пленок с помощью импульсных лазеров// Электронная пром-сть. 1978. № 1. С. 11—20.

HIGH INTENSIVE TECHNOLOGIES FOR COVERING OBTAINING

V. I. Ivanov

Moscow Institute of Radio Engineering, Electronic
and Automation, Moscow Russia

The methods of covering formation with high adhesion are observed. The possibility of using ionic mixing in processes of covering formation are experimentally suggested.

Laser-implantation method of covering obtaining is proposed. Experimental data obtained for mixed layers production are presented.