

07; 11

ПРОФИЛИ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК, НАПЫЛЯЕМЫХ ИЗ ЛАЗЕРНОЙ ЭРОЗИОННОЙ ПЛАЗМЫ

А. А. Горбунов, В. И. Конов

Рассмотрены профили толщины пленок, напыляемых на подложки конденсацией эрозионной плазмы, создаваемой при воздействии излучения ХеСl лазера ($\lambda=308$ мкм, $\tau=20$ нс) на графит и металлы в вакууме. Установлено, что угловое распределение эрозионного потока слабо зависит от лазерной интенсивности и материала мишени, а его ось нормальна к поверхности мишени. Если толщина пленки напыляемой за один лазерный импульс превышает 1 микрон, то возможно образование потока конденсирующихся частиц вдоль подложки, приводящего к расширению профиля толщины пленки. Показана возможность эффективного лазерно-плазменного напыления в остаточном газе при расстояниях от мишени до подложки, превышающих 10 длин свободного пробега.

Введение

В настоящее время метод напыления из лазерной эрозионной плазмы является мощным инструментом для синтеза тонкопленочных материалов и структур с уникальными свойствами, многие из которых не могут быть получены иными способами. Это обусловлено отличительными особенностями данного метода: высокой локализацией и концентрацией лазерной энергии на мишени, конгруэнтностью испарения сложных веществ, возможностью контролируемого нанесения сверхтонких слоев, высокой скоростью напыления до 10^6 Å/с при энергетике частиц конденсата до 1 кэВ и выше [1].

Вместе с тем профиль толщины пленки, напыленной из лазерной эрозионной плазмы, получается неравномерным. При этом он также может значительно отличаться от теоретического при обычном термическом испарении [2]. Однако вопросы формирования профиля толщины пленок при лазерном испарении практически нигде не обсуждаются.¹

В настоящей работе впервые исследуются процессы формирования профиля толщины пленок из лазерной эрозионной плазмы при различных условиях напыления: лазерной интенсивности, давления остаточного газа, расстоянии до подложки, материале мишени.

Экспериментальная установка

Опыты проводились на экспериментальной установке, подробно описанной в [4]. Использовался импульсно-периодический ТЕА лазер модель 170 [5], работавший с частотой 10 Гц. Длительность импульса генерации по полувысоте 20 нс. При помощи оптической системы проекционного типа на мишенях формировалось лазерное пятно с резкими краями и практически однородным распределением плотности лазерной энергии. Площадь пятна облучения ≈ 0.1 мм².

¹ Недавно появилась работа [3], где приведен профиль толщины напыленных эксимерным лазером пленок из сверхпроводящей керамики. При использовании неравномерного пятна облучения найдено, что профиль получаемых пленок состоит из периферийной части, обусловленной термическим испарением поверхности мишени и остронаправленной центральной части, которая сосредоточена в пределах $\pm 20^\circ$ от нормали к поверхности мишени.

Мишени устанавливались в вакуумную камеру с предельным разряжением 10^{-2} Па под углом 45° к оси лазерного пучка. В направлении нормали к поверхности мишени на расстоянии $L=10-40$ мм устанавливались подложки из плавного кварца, кремния, NaCl, ZnSe. В ряде экспериментов вблизи подложек располагался электростатический коллектор ионов [4].

Напылялись пленки толщиной до 2 мкм при комнатной температуре подложки. Толщина пленок измерялась на микроинтерферометре Линника МИИ-4. Для этого либо с помощью специального экрана при напылении, либо после напыления скальпелем в пленке создавалась резкая канавка до подложки.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены типичные профили толщины полученных пленок $f(x) = D(x)/D(0)$ в зависимости от параметра x/L ($D(x)$ — толщина пленки в точке с координатой x вдоль подложки, отсчитываемой от нормали к поверхности мишени, восстановленной из пятна облучения; L — расстояние мишень—подложка). Как видно, данные профили являются симметричными относительно

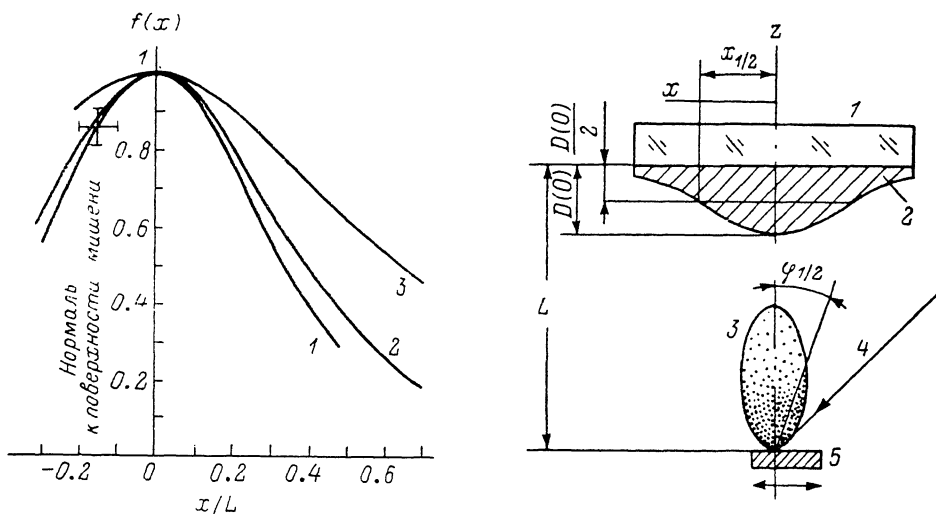


Рис. 1. Профили нормированной толщины пленок, напыляемых при $q=0.7$ ГВт/см².
 L , мм: 1 — ≥ 25 , 2 — 25, 3 — 11.5; 1, 3 — углерод; 2 — золото.

Рис. 2. Схема процесса напыления пленок из лазерной эрозионной плазмы.

1 — подложка, 2 — пленка, 3 — плазма, 4 — лазерное излучение, 5 — мишень.

нормали к поверхности мишени. Отсюда следует, что в наших экспериментальных условиях нормаль к поверхности мишени является осью разлета эрозионной плазмы. Такой характер движения плазмы является результатом ее относительной прозрачности и слабым взаимодействием с лазерным УФ излучением [6]. Напротив, при воздействии на мишени более длинноволнового излучения при интенсивности $q \sim 500$ МВт/см² наблюдается сильное взаимодействие лазерного излучения с плазмой (ее оптическая толщина ≥ 1 [4, 7, 8]). Поэтому при использовании ИК и рубинового лазеров ось разлета плазмы отклоняется от нормали к поверхности мишени, а профиль напыляемой пленки приобретает вид серпа [2, 9].

Неоднородные профили толщины пленок, представленные на рис. 1, можно охарактеризовать двумя параметрами: эффективной скоростью напыления за один лазерный импульс $d = D(0)/N$, где $D(0)$ — толщина пленки, полученная за N лазерных импульсов в точке на подложке с координатой $x=0$ (т. е. самом толстом месте), и безразмерной шириной $\Delta = x_{1/2}/L$, где $x_{1/2}$ — координата точки, где толщина пленки уменьшается вдвое по сравнению с максимальной (рис. 2).

Рассмотрим, как зависят эти параметры от условий напыления. Некоторые типичные данные приведены в таблице.

Параметры профиля толщины пленок в различных условиях
напыления при $L = 25$ мм

№ образца	Мишень	q , ГВт/см ²	P , Па	d , Å/имп.	Δ
1	графит	0.3	10^{-2}	0.27	0.35
2	»	0.7	10^{-2}	0.92	0.37
3	»	0.7	10	0.31	0.86
4	золото	0.7	10^{-2}	0.23	0.4

Лазерная интенсивность q . Все опытные данные свидетельствуют о том, что с повышением q величина d монотонно увеличивается (ср. образцы 1 и 2). Это происходит благодаря слабой экранировке мишени эрозивной плазмой в рассматриваемом диапазоне q до 1 ГВт/см².

Давление в камере P . Экспериментально установлено, что при $L=25$ мм остаточный газ в камере начинает оказывать заметное влияние на профиль толщины пленки лишь при $P > 3$ Па.

Оценки дают, что при таком давлении L на порядок величины превышает длину свободного пробега молекул в газе λ . При этом пленка становится тоньше, но шире (ср. образцы 2 и 3).

Расстояние до подложки L . На рис. 3 представлены зависимости d и Δ от расстояния от мишени до подложки L при $q = 700$ МВт/см². Видно, что при больших L , когда $d \ll 1$ монослой/имп. ≈ 1 Å/имп., хорошо выполняется зависимость $d \sim 1/L^2$, что характерно для точечного источника испаряемого вещества; Δ в этом случае практически постоянна и равна 0.35—0.37.

Если же L достаточно мала и $d > 1$ Å/имп., то d заметно ниже теоретически ожидаемой величины, а ширина пленки Δ возрастает до 0.66. Это также хорошо видно из рис. 1, где приведены профили рассматриваемых пленок: при больших L профили пленок подобны и в использованных относительных единицах совпадают, а при $L=11.5$ мм пленка становится шире.

Импульсная скорость напыления. На рис. 4 представлены типичные осциллограммы зондовых сигналов. По времени задержки сигнала t_3 относительно лазерного импульса можно определить скорость движения фронта плазмы ≈ 20 км/с, а длительность сигнала представляет собой характерное время t_n процесса напыления — несколько микросекунд. Заметим, что по величине t_n можно оценить импульсную скорость напыления

$$\frac{\partial d}{\partial t} \sim \frac{d}{t_n} \sim 10^5 - 10^6 \frac{\text{Å}}{\text{с}}. \quad (1)$$

Угол разлета плазмы. Важным результатом, вытекающим из измерения профиля пленок при

$$d < 1 \frac{\text{Å}}{\text{имп.}}, \quad L \ll \lambda, \quad (2)$$

является слабая зависимость $\Delta = 0.35 - 0.4$ от q и материала мишени (ср. образцы 1, 2 и 4).

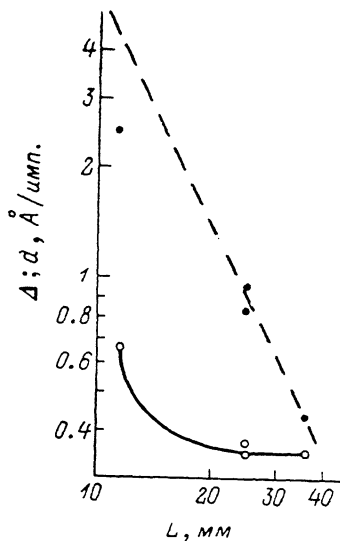


Рис. 3. Зависимости ширины углеродных пленок Δ (светлые кружки) и эффективной скорости напыления d (черные кружки) от расстояния до подложки L при $q=0.7$ ГВт/см². Штриховая линия — зависимость $d \sim L^{-2}$.

При выполнении условий (2) отсутствуют соударения частиц плазмы между собой (в области свободномолекулярного разлета и подложки) и с молекулами остаточного газа. Тогда профиль толщины пленок здесь будет определяться лишь начальной геометрией эрозионного потока (диффузией атомов по поверхности подложки при комнатной температуре можно пренебречь [10]). Отсюда следует слабая зависимость ширины (угла) диаграммы разлета эрозионной плазмы от q и материала мишени.

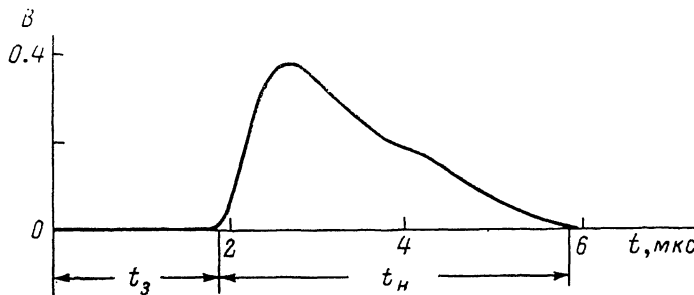


Рис. 4. Типичная осциллограмма сигнала с электростатического зонда.
Мишень — графит, $L=40$ мм.

Обсуждение результатов

Угловое распределение плазменной струи $F(\varphi)$. Будем рассматривать результаты, полученные при выполнении условий (2). Угловое распределение плотности плазменной струи определяется функцией $F(\varphi) = \Phi(\varphi)/\Phi(0)$, где $\Phi(\varphi)$ — плотность потока плазменной струи в направлении, задаваемом углом φ , который отсчитывается от нормали к поверхности мишени. Согласно [11],

$$F(\varphi) = \frac{f(\varphi)}{\cos^3 \varphi}, \quad (3)$$

где $f(\varphi) = d(\varphi)/d(0)$ — функция углового распределения толщины пленки по подложке.

Обработка результатов, представленных на рис. 1 (кривые 1, 2), показывает, что $f(\varphi)$ может быть в пределах экспериментальной ошибки аппроксимирована зависимостью

$$f(\varphi) = \cos^n \varphi, \quad (4)$$

где $n=11$.

Подставив (4) в (3), получим $F(\varphi) = \cos^8 \varphi$. Заметим, что при облучении меди излучением KrF лазера (длина волны 248 нм) с $q=0.45$ ГВт/см² получена аналогичная зависимость $F(\varphi)$ [12].

Ширину углового распределения $F(\varphi)$ удобно характеризовать эффективным углом разлета плазмы $\varphi_{1/2}$, в пределах которого F падает в два раза. Этот угол определяется из условия

$$F(\varphi_{1/2}) = 0.5 \quad (5)$$

и равен 23.5° практически независимо от лазерной интенсивности и материала мишени. Сходный результат получен и при использовании излучения неодимового лазера [1].

Полученная зависимость $F(\varphi) = \cos^8 \varphi$ значительно отличается от той, что характерна для обычно реализуемого свободномолекулярного режима испарения материала [11], а также лазерной десорбции [13]. Наоборот, теоретический анализ [14] показывает, что при интенсивном лазерном испарении мишени течение пара соответствует режиму течения сплошной среды. При этом в тонком «кнудсеновском» слое у испаряющейся поверхности вследствие столкновений формируется изотропное максвелловское распределение частиц пара по скоростям (в системе центра масс пара), а нормальный к поверхности компонент ско-

рости частиц V_z получает постоянную составляющую «от поверхности», которая близка к начальной скорости звука в паре с.

С другой стороны, при неограниченном расширении газа в пустоту скорость его центра масс достигает своего предельного значения $V_\infty = \sqrt{2}/(\gamma-1) c$. Тогда можно записать систему уравнений, определяющих средний угол разлета плазмы $\bar{\varphi}$,

$$V_z = V_x + c, \quad V_x^2 + V_y^2 = V_\infty^2 = \frac{2}{\gamma-1} c^2, \quad \bar{\varphi} = \arctg \frac{V_x}{V_z}, \quad (6)$$

где V_x — тангенциальный компонент скорости частиц газа.

Решая (6), получим

$$\bar{\varphi} = \arctg \frac{\sqrt{5-\gamma} - \sqrt{\gamma-1}}{\sqrt{5-\gamma} + \sqrt{\gamma-1}}. \quad (7)$$

Как видно из (7), $\bar{\varphi}$ явно зависит только от показателя адиабаты γ , который в свою очередь определяется в основном температурой газа.

В рассматриваемом диапазоне q начальная температура плазмы не превышает 2 эВ [6], так что γ при расширении плазмы меняется от 1.25 до 1.66 [15]. Согласно (7), это задает возможный диапазон $21 < \bar{\varphi} < 31^\circ$. Взяв эффективное значение $\gamma = 1.45$, получим $\bar{\varphi} = 25.4^\circ$, что близко к экспериментально регистрируемому нами $\varphi_{1/2} = 23.5^\circ$.

Скорость поступления вещества конденсата. Введем критическую плотность плазменного потока $\Phi_1 = 1/a^2 t_n$, при которой за время напыления t_n подложка покрывается 1 монослоем конденсата со средним расстоянием между атомами a при условии, что коэффициент прилипания или конденсации $\beta = 1$. Это справедливо, если массы атомов поверхности подложки равны (что имеет место при напылении пленок) и кинетическая энергия налетающих частиц не более чем в 25 раз превосходит энергию десорбции (несколько электрон-вольт [16]).

Если L достаточно велико и у подложки $\Phi < \Phi_1$, то при конденсации на подложку столкновений между частицами не происходит и какой-либо механизм макроскопического перераспределения вещества конденсата по подложке отсутствует. Естественно, что при этом Δ определяется $\varphi_{1/2}$

$$\Delta = \operatorname{tg} \left[\arccos \left(\cos \varphi_{1/2} \right)^{\frac{n-3}{n}} \right], \quad (8)$$

что следует из определения Δ и (3), (4), (5), а эффективная скорость осаждения

$$d = \beta \frac{\Phi}{\Phi_1} a = \beta \Phi t_n a^3. \quad (9)$$

Полагая, что разлет плазмы происходит внутри конуса с углом раскрытия $2\varphi_{1/2}$, из (9) получим

$$d \sim \beta \frac{a^3 N_m}{L^2 \operatorname{tg}^2 \varphi_{1/2}} \approx \beta \frac{N_m m}{\rho L^2 \operatorname{tg}^2 \varphi_{1/2}}, \quad (10)$$

где N_m — число испаренных частиц массой m за один лазерный импульс, ρ — плотность вещества пленки.

Если же у подложки $\Phi > \Phi_1$ (малые L), то d здесь будет превышать 1 монослой за импульс и в данную точку могут упасть несколько атомов. Тогда по мере конденсации у поверхности подложки возможны столкновения «передних» и «задних» частиц конденсирующегося вещества, что может привести к формированию газового потока вдоль подложки от центра к периферии и к соответствующему расширению профиля Δ . Об этом свидетельствует хорошо различимая вспышка свечения газа вблизи подложки в момент импульса напыления при $L = 11.5$ мм. Естественно, что в данных условиях Δ будет шире, чем предсказывает (8).

Распространение струи в остаточном газе. Рассмотрим зависимость d от P . Элементарная теория дает, что если свободномолекуляр-

ная струя с начальной плотностью Φ_0 распространяется в газе с длиной свободного пробега λ , то на расстоянии L вследствие столкновений с молекулами газа плотность струи упадет до $\Phi = \Phi_0 e^{-L/\lambda}$, т. е. струя затухает уже при $L \sim \lambda$. Однако данный вывод справедлив только в том случае, когда плотность и энергия частиц в струе малы настолько, что она не оказывает влияния на движение молекул остаточного газа, т. е. происходит как бы взаимное проникновение струи и газа друг в друга.

Если же струя достаточно плотная и ее можно рассматривать как сплошную среду, то условием ее распространения в газе будет

$$P_c > P, \quad (11)$$

где P_c — давление в струе.

В общем случае при расширении в газе плазменной струи, образованной при воздействии мощного лазерного излучения с твердой мишенью, реализуется переходный процесс от режима распространения сплошной среды к свободно-молекулярному.

Однако, если поперечный размер эрозионной струи не слишком велик по сравнению с λ , даже при свободномолекулярном режиме распространения струи может реализоваться специфический случай, когда молекулы газа выталкиваются частицами струи со своего пути, что эквивалентно увеличению λ по мере распространения струи в газе. Такая ситуация обусловлена тем, что энергии частиц эрозионных плазм намного превышают среднюю энергию теплового движения молекул газа $\varepsilon_T \approx 0.04$ эВ [1, 4]. Действительно, средняя энергия частиц газа с начальной температурой $T \sim 2$ эВ при его неограниченном расширении в пустоту

$$\varepsilon = \frac{mV_\infty^2}{2} = \frac{\gamma}{\gamma-1} kT = 5-10 \text{ эВ} \gg \varepsilon_T, \quad (12)$$

где $\gamma = 1.25-1.66$.

Считая молекулы остаточного газа неподвижными, найдем [17], что усредненный по всевозможным прицельным параметрам угол выталкивания молекулы при соударении ее с частицей струи будет $\approx 45^\circ$, а средняя энергия, которая получит молекула,

$$\delta\varepsilon = \frac{2mM}{m+M} \varepsilon \approx 0.5\varepsilon, \quad (13)$$

где m и M — соответственно массы частицы струи и молекулы остаточного газа.

При соударении частица струи в среднем также получает значительный боковой импульс. Поэтому в результате обе частицы m и M могут покинуть область распространения струи. Тогда предельное расстояние L , на которое может проникнуть струя при действии данного механизма ее ослабления, будет определяться из условия

$$N_m = N_M, \quad (14)$$

где N_M — общее число молекул газа в объеме, равном объему струи.

Для конусообразной струи с углом раскрытия $2\varphi_{1/2}$, нетрудно получить

$$N_M = \frac{\pi L^2 \lg^2 \varphi_{1/2}}{3\sigma} \frac{L}{\lambda}, \quad (15)$$

где $\sigma \sim 10^{-15}$ см² — газодинамическое сечение столкновения.

Оценки по выносу массы из мишеней (~ 1 мкг/ммп.), а также по толщине напыляемых пленок дают $N_m \sim 10^{16}$. Тогда, взяв $\varphi_{1/2} = 23.5^\circ$ для $L = 25$ мм, из (14) и (15) получим $L/\lambda \sim 10$, что по порядку величины совпадает с нашими измерениями.

Выводы

1. При плазмообразовании вблизи твердых мишеней в вакууме под действием излучения ХеСl лазера образуется эрозионный поток, ось которого направлена вдоль нормали к поверхности мишени, а его угловое распределение

слабо зависит от лазерной интенсивности и материала мишени и может быть аппроксимировано зависимостью $F(\varphi) = \cos^8 \varphi$.

2. При конденсации этого потока на подложку образуются пленки, имеющие симметричный относительно нормали к поверхности мишени профиль толщины, что благоприятствует использованию эксимерных лазеров в технологии напыления пленок.

3. Скорости напыления пленок достигают $10^6 \text{ \AA}/\text{с}$.

4. Если эффективная скорость осаждения d меньше, чем 1 монослой за импульс, то ширина пленок определяется лишь геометрией эрозионного потока. Если d больше, чем 1 монослой за импульс, то вследствие столкновений конденсирующихся частиц образуется поток газа вдоль подложки, приводящий к расширению профиля пленки.

5. Показана возможность эффективного лазерно-плазменного напыления при разлете эрозионной струи в остаточный газ при расстояниях от мишени до подложки, превышающих 10 длин свободного пробега частиц, в газе.

Список литературы

- [1] Гапонов С. В. // Вестн. АН СССР. 1984. Вып. 12. С. 3—10.
- [2] Гапонов С. В., Стриковский М. Д. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 9. С. 1838—1842.
- [3] Venkatesan T., Wu X. D., Inam A., Wachman J. B. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 52. N 4. P. 1193—1195.
- [4] Агеев В. П., Ахсазаян А. Д., Гапонов С. В. и др. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 5. С. 930—935.
- [5] Реклама. Квантовая электроника. 1986. Т. 13. Вып. 8. С. 1744.
- [6] Агеев В. П., Горбунов А. А., Конов В. И., Прохоров А. М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. Вып. 4. С. 732—737.
- [7] Дымшиц Ю. И., Невгос В. Г. // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 1. С. 174—182.
- [8] Ursu I., Apostol I., Barbulescu D. et al. // Opt. Commun. 1981. Vol. 39. N 3. P. 180—185.
- [9] Fruchtenicht J. F., Uitterback N. G., Valles J. R. // Rev. Sci. Instrum. 1976. Vol. 47. N 12. P. 1489—1495.
- [10] Осаждение из газовой фазы / Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. Блочера. М.: Атомиздат, 1970. 472 с.
- [11] Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М.: Сов. радио, 1977. Т. 1. 664 с.
- [12] Viswanathan R., Hussla I. // JOSA B. 1986. Vol. 3. N 5. P. 796—800.
- [13] Рэди Дж. Действие мощного лазерного излучения. М.: Мир, 1974. 468 с.
- [14] Анисимов С. И., Имас Я. А., Романов Г. С., Ходыко Ю. В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
- [15] Замышляев Б. В., Ступицкий Е. Л., Гуаь А. Г., Жуков В. Н. Состав и термодинамические функции плазмы. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1984. 143 с.
- [16] Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках. М.: Мир, 1972. 436 с.
- [17] Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах. М., 1967. 831 с.

Институт общей физики АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
29 августа 1988 г.