

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С СУБМИКРОНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

К. Ф. Ермалицкая, Е. С. Воропай

Белорусский государственный университет,
ermalitskaia@gmail.com, voropay@bsu.by

PVD (physical vapor deposition) - покрытия являются одним из наиболее распространенных способов улучшения характеристик (коррозионной стойкости, микротвердости, износостойкости, срока службы и др.) промышленных изделий [1]. В большинстве случаев данные покрытия наносятся на объекты из металлов и сплавов, однако в последнее время напыление осуществляется и на неметаллическую основу. При этом из-за хрупкости самого образца существенно снижается количество методов, которые можно использовать для исследования покрытия. Целью данной работы было исследование возможностей лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для послойного элементного анализа с субмикронным разрешением титанового PVD-покрытия кремния.

Исследования проводились на лазерном спектрометре LSS-1 (производства LOTIS-Tii, г. Минск), источник испарения вещества и возбуждения эмиссионных спектров – Nd:YAG-лазер с длиной волны 1064 нм, длительностью импульсов – 15 нс, частотой следования импульсов – 10 Гц. Все измерения проводились в атмосфере воздуха при нормальном давлении. Исследования степени деструкции поверхности с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 показали, что при воздействии лазерного импульса на поверхности образца образуется кратер диаметром 50 мкм и глубиной 3 мкм. Это означает, что данное лазерное излучение не может быть напрямую использовано для послойного анализа PVD-покрытий. Источник прямого послойного анализа тонких покрытий должен отвечать следующим требованиям [1,2]:

1. Постоянная минимальная испаряемая толщина вещества, обеспечивающая возможность проведения анализа с пространственным разрешением 0,1 толщины покрытия.
2. Равномерность испарения со всей эффективной площади эрозионного пятна – в анализируемую плазму поступает вещество, относящее только к исследуемому слою, а не к предыдущему или последующему.
3. Интенсивность аналитических спектральных линий всех компонентов покрытия должна в несколько раз превышать уровень фона.
4. Толщина испаряемого лазерными импульсами слоя определяется плотностью потока излучения q на поверхности образца:

$$q = \frac{E_{имп}}{\tau S},$$

где $E_{имп}$ – энергия импульсов, τ – их длительность, S – эффективная площадь лазерного пятна на поверхности.

Для уменьшения плотности потока излучения были предложены три метода:

1. уменьшение энергии импульса – при этом снижается температура, плотность и коэффициент поглощения излучения плазмой, что приводит к увеличению степени деструкции поверхности.

2. Использование светофильтров с различными коэффициентами поглощения лазерного излучения, однако, при достижении субмикронного разрешения аналитический сигнал оказывается на уровне фона.

3. Расфокусировка лазерного излучения относительно поверхности, в результате одновременно снижается плотность потока лазерного излучения и увеличивается эффективная площадь, с которой происходит испарение. Таким образом, удается снизить толщину испаряемого слоя с 3 до 0,1 мкм, интенсивность спектральных линий, как полупроводника, так и функционального покрытия в несколько раз превышает уровень фона. Расфокусированное лазерное излучение удовлетворяет основным требованиям к источнику возбуждения спектров для прямого послойного анализа покрытий [2].

Объектом исследования являлась кремниевая пластина, на которую наносилось покрытие из титана методом конденсации с ионной бомбардировкой. Данная система подвергалась воздействию совмещенных и одиночных плазменных потоков, формируемых в вакуумно-дуговых разрядах. Ток дуги составлял 100 А, отрицательное опорное напряжение – 120 В, толщина покрытия – 1-2 микрон. Пластина дополнительно обрабатывалась потоками азотной плазмы (КПП), сформированными в магнитно-плазменном компрессоре, с различным числом плазменных импульсов (от 1 до 5). Длительность воздействия составляла ~ 100 мкс. Эксперименты проводились в режиме «остаточной атмосферы», при котором в предварительно откаченную камеру вводили плазмообразующее вещество – азот – до давления 400 Па. Плотность мощности потока изменялась в диапазоне $(1,5 \div 3,5) \cdot 10^5$ Вт/см², что было достаточно для расплавления поверхностных слоев и легирования стали материалами покрытия и плазмообразующим веществом (азот) с возможностью образования нитридных фаз, твердых растворов и интерметаллидов. В результате была сформирована многослойная структура, толщиной 10÷15 мкм [3].

Проведенные эксперименты показали, что воздействие сдвоенных лазерных импульсов, как сфокусированных на поверхности, так и расфокусированных не приводит к разрушению кремниевой основы. Зависимости интенсивности спектральной линии титана $\lambda=390,2$ нм и кремния $\lambda=390,6$ нм от глубины залегания слоя h в PVD-покрытия кремниевой пластины до и после обработки потоками азотной плазмы приведены на рис. 1.

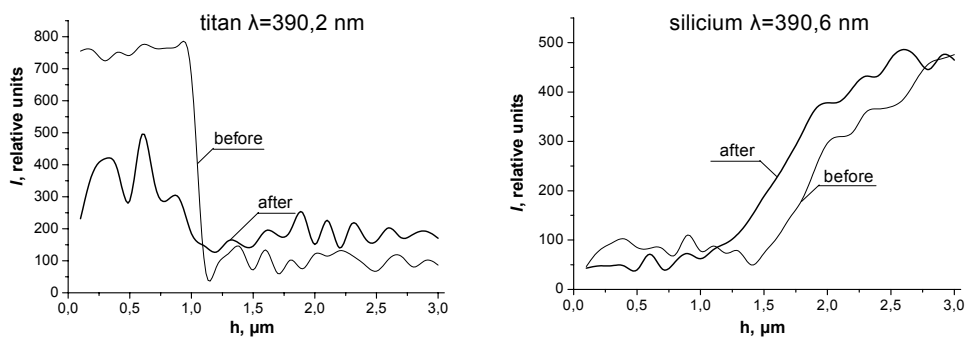


Рис. 1. Зависимость интенсивности спектральных линий титана $\lambda=390,2$ нм и кремния $\lambda=390,6$ нм от глубины залегания слоя h в PVD-покрытия кремниевой пластины до и после обработки потоками азотной плазмы

Обработка плазмой приводит к тому, что атомы однородного микронного покрытия диффундируют вглубь основы, в результате чего на поверхности образца образуется двухкомпонентная система, толщиной несколько микрометров [2,3]. Глубина проникновения титана в кремний после облучения существенно ниже, чем при аналогичной обработке стального образца с Ti-Zr-покрытием, и не превышает 5 мкм, что связано с использованием вольфрамовой маски. Распределение интенсивности спектральных линий Si $\lambda=390.6$ нм и Ti $\lambda=390.2$ нм по поверхности кремниевой пластины после обработки потоками азотной плазмы сквозь вольфрамовую маску с отверстиями диаметром 50 мкм, расположенными на расстоянии 50 мкм, приведено на рис. 2.

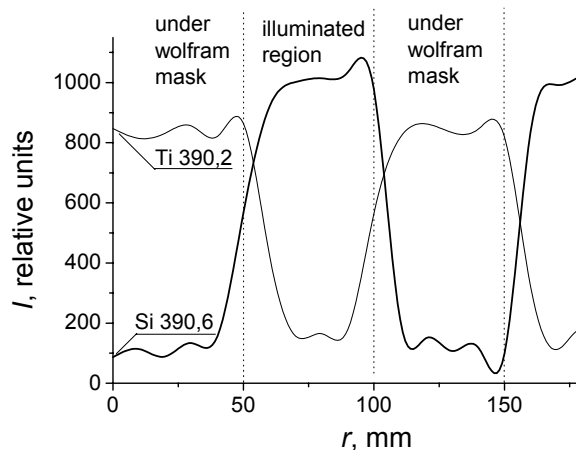


Рис. 2. Распределение интенсивности спектральных линий Si $\lambda=390.6$ нм и Ti $\lambda=390.2$ нм по поверхности кремниевой пластины после обработки потоками азотной плазмы сквозь вольфрамовую маску с отверстиями диаметром 50 мкм, расположенными на расстоянии 50 мкм

Полученные данные свидетельствуют о том, что получаемое при облучении азотной плазмой, покрытие обладает пространственной неоднородностью, однако экспериментально было обнаружено, что высокоэнергетическая обработка без вольфрамовой маски приводит к деструкции образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермалицкая, К.Ф. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия бронзовых сплавов и покрытий/ К.Ф. Ермалицкая, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин// ЖПС. 2010. Т. 77, № 2. С. 165-172.
2. Воропай, Е.С. Послойный анализ микронных покрытий сверлильного и режущего инструмента методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии/ Е.С. Воропай, Ф.А. Ермалицкий, К.Ф. Ермалицкая // Вестник БГУ. Сер. 1. 2012. № 1. С. 7-14.
3. Ермалицкая, К.Ф. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия стали, легированной титаном и цирконием/ К.Ф. Ермалицкая, Н.С. Тарасюк, Е.С. Воропай, В.В. Углов// Вестн. Бел. Гос. ун-та, Сер. 1. 2010. № 3. С. 3-7.