06

Плавление тонкой пленки алюминия на диэлектрической подложке при воздействии мощного ионного пучка

© В.С. Ковивчак, Т.В. Панова, Р.Б. Бурлаков

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077 Омск, Россия e-mail: kvs@univer.omsk.su

(Поступило в Редакцию 18 августа 2014 г.)

Исследовано воздействие мощного ионного пучка на тонкие пленки алюминия толщиной 0.3 и 1.9 µm, нанесенные на диэлектрические подложки из натрий- силикатного стекла и ситалла. Показаны основные этапы изменения поверхностной морфологии пленки, ее плавления и преобразования в массив отдельных частиц металла. Рассмотрены возможные механизмы наблюдаемых явлений.

Введение

Использование мощного ионного пучка (МИП) для поверхностной модификации металлических структур с тонкопленочными покрытиями является перспективным технологическим способом. В зависимости от режима облучения такое воздействие может сопровождаться быстрым нагревом пленки и подложки, плавлением пленки и слоя подложки, граничащего с пленкой, и последующей быстрой кристаллизацией расплавленного поверхностного слоя. На границе раздела пленки и подложки может происходить существенное перемешивание материала пленки и подложки, синтез химических соединений, что позволяет за счет выбора материала пленки и режимов облучения получить модифицированный поверхностный слой с необходимыми свойствами, а также высокую адгезию покрытия к подложке за счет создания промежуточного слоя [1]. При этом воздействие МИП на систему "тонкая металлическая пленка-подложка" может приводить к распаду (диспергированию) металлической пленки на отдельные частицы (фрагменты) [2,3], что не позволяет обеспечить однородную модификацию поверхностного слоя. Поэтому детальное исследование изменения поверхностной морфологии пленки на диэлектрической подложке под действием МИП — ее плавления, диспергирования является актуальной задачей, имеющей важное как прикладное (для оптимизации технологии поверхностной модификации различных материалов), так и фундаментальное (для физики быстрых термических процессов) значение

1. Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны тонкие пленки алюминия, нанесенные на диэлектрические (натрий-силикатное стекло, ситалл) подложки. Толщина пленок, нанесенных методом термовакуумного испарения, составляла 0.3 и 1.9 µm. Перед нанесением покрытий подложки подвергались стандартной химической очистке. Нанесение покрытий проводилось

при температуре подложки не выше 150°С. Облучение проводилось на ускорителе "Темп" протон-углеродным $(30\% H^+ + 70\% C^+)$ пучком со средней энергией 300 keV, длительностью 60 ns, в диапазоне плотностей тока 20-150 A/cm² при варьировании числа импульсов облучения от 1 до 5. Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью растровой электронной (JSM-6610LV, "JEOL" с энергодисперсионным анализатором Inca-350) и атомно-силовой микроскопии (Solver RPO NT-MDT). Интерпретацию данных энергодисперсионного анализа (ЭДА), усредненных по облучаемой поверхности, проводили с учетом особенностей такого анализа для тонких пленок на массивных подложках [4]. Структурно-фазовое состояние пленок до и после облучения исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.

2. Результаты и их обсуждение

Физические процессы, протекающие под действием МИП в системе "пленка-подложка" в значительной степени определяются пространственно-временными характеристиками распределения поглощенной энергии в такой системе. Проективный пробег ионов углерода и протонов с энергией 300 keV в алюминии составляет соответственно 0.57 и 2.76 µm [5]. С учетом соотношения этих ионов в пучке можно считать, что основная часть объемного энерговыделения обусловлена ионами углерода, а протоны обеспечивают более глубокое пространственное распределение энергии. Соотношение толщины пленки алюминия и пробега ионов используемого пучка будет определять потери энергии непосредственно в пленке и подложке и соответственно те процессы, которые будут протекать в каждой из этих частей системы "пленка-подложка". Для понимания общих закономерностей поведения тонкой металлической пленки на диэлектрической подложке при воздействии МИП целесообразно было исследовать два варианта такой системы, которые схематически изображены на рис. 1, *а*, *b*. Первый вариант соответствует приближению



Рис. 1. Схематическое изображение системы "пленкаподложка": а — "толстая пленка", b — "тонкая пленка".

"толстая" металлическая пленка на массивной подложке. В этом случае толщина пленки сравнима или больше величины проективного пробега ионов углерода в металле. Основная часть энергии пучка выделяется в пленке, вызывая плавление (части или всей) пленки и, возможно, ее частичное испарение. При этом приповерхностный слой подложки нагревается слабо. Важным параметром, влияющим на поведение расплавленного слоя пленки, является время существования расплава, которое зависит от скорости охлаждения пленки, связанной прежде всего с отводом тепла в нижележащую подложку. Для случая "толстой" пленки время существования расплавленного слоя будет минимальным, что обусловлено существенным отводом тепла в холодную массивную подложку. В этом случае эффекты, связанные с гидродинамическим движением расплава, должны наиболее сильно проявляться главным образом в верхних слоях расплава пленки. Второй вариант соответствует приближению "тонкая" металлическая пленка на массивной подложке. В этом случае толщина пленки меньше (или существенно меньше) величины проективного пробега ионов углерода в металле. В данном приближении часть энергии пучка выделяется в самой пленке, вызывая ее плавление (и, возможно, ее частичное испарение), и сопоставимая (или большая) часть энергии выделяется в приповерхностном слое подложки, вызывая ее нагрев и, возможно, даже плавление. Время существования расплава пленки в этом случае будет больше, чем в первом варианте, поскольку нижележащий поверхностный слой подложки будет нагрет сильнее. В этом случае эффекты гидродинамического движения расплава будут проявляться в большей степени.

Для исследования поведения тонкой пленки алюминия на диэлектрической подложке при однократном действии МИП было использовано неоднородное облучение пленки, что позволило на одном образце реализовать воздействие на пленку пучка с различной плотностью тока. Подобное облучение основано на особенностях радиального распределения поверхностной плотности энергии по сечению пучка, генерируемого фокусирующим диодом, когда от центральной части пучка к ее периферии плотность энергии уменьшается практически линейно [6].

АСМ-изображение исходной поверхности пленки алюминия толщиной 1.9 µm, нанесенной на подложку из натрий-силикатного стекла, показано на рис. 2. На поверхности пленки хорошо видны бугорки алюминия, так называемые хиллоки ("hillock"), образование которых наблюдается на алюминиевых пленках различной толщины [7]. Их характерная высота составляет 100 nm при среднем диаметре 510 nm. Поверхностная плотность хиллоков достигает 5.9 · 10⁷ сm⁻². Средняя шероховатость поверхности составляет 15.4 nm. Воздействие МИП с плотностью тока $\sim 10 \,\text{A/cm}^2$ (значение получено из линейной зависимости плотности тока пучка от расстояния) приводит к изменению поверхности пленки. Средняя высота хиллоков уменьшается до 50 nm, а диаметр до 210 nm. При этом снижается их поверхностная плотность до 2.8 · 10⁷ сm⁻². Средняя шероховатость поверхности также уменьшается и достигает 4.8 nm. Наблюдаемое уменьшение шероховатости, вызванное сглаживанием поверхности, вероятно, в большей степени обусловлено испарением тонкого поверхностного слоя пленки алюминия из-за присутствия в пучке ионов, имеющих небольшую энергию, порядка единиц keV. Вклад процессов ионного распыления, повидимому, незначителен, поскольку распыление приводит в большинстве случаев к увеличению шероховатости поверхности. Увеличение плотности тока пучка



Рис. 2. АСМ-изображение исходной поверхности пленки алюминия (1.9 µm) на стеклянной подложке.



Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пленки алюминия $(1.9\,\mu\text{m})$ на стеклянной подложке после однократного воздействия МИП с плотностью тока: 15 А/сm² (*a*), 25 А/сm² (*b*).

до $\sim 15 \,\text{A/cm}^2$ приводит к дальнейшему изменению поверхностной морфологии (рис. 3, а). На поверхности образуется сетка впадин (углублений), характерная ширина (на уровне поверхности пленки) и глубина которых составляет соответственно 4.6 и 150 nm. Типичное расстояние между этими впадинами $\sim 15\,\mu m$. При этом средняя шероховатость поверхности (вне впадин) увеличивается до 12.6 nm, а поверхностная плотность хиллоков снижается до $4.5 \cdot 10^6 \, \mathrm{cm}^{-2}$. Формирование наблюдаемых впадин, возможно, связано с более интенсивным распылением и испарением алюминия в локальных областях, имеющих повышенную дефектность на границах зерен и/или областях с высокими механическими напряжениями. При увеличении плотности тока пучка до $\sim 25 \,\text{A/cm}^2$ происходит существенное изменение облученной поверхности, связанное с явно выраженным плавлением поверхностного слоя пленки. Во впадинах наблюдается формирование углублений практически цилиндрической формы со средней глубиной 670 nm (рис. 3, *b*). Характерный поперечный размер этих углублений составляет 3.2 µm. На поверхности пленки также образуется выступающая сетчатоподобная структура со средним размером ячейки 3.8 µm и высотой до 60 nm. Средняя шероховатость поверхности (вне впадин) возрастает до 25 nm. Образование сетчатоподобной структуры, возможно, связано с тем, что из-за неравномерного распределения температуры по поверхности расплава и вызванного им градиента поверхностного натяжения происходит "стягивание" расплава в структуру, имеющую меньшую площадь поверхности. Увеличение плотности тока пучка до $\sim 40 \, {
m A/cm^2}$ приводит к возникновению квазипериодического поверхностного рельефа в виде впадин и выступов с характерным пространственным периодом ~ 2.4 μ m. Ранее подобный волнообразный рельеф наблюдали на поверхности массивного алюминия при воздействии МИП [8]. При превышении этой плотности тока пучка сначала на отдельных участках, а затем и на всей облучаемой поверхности наблюдается образование разрывов сплошности пленки. Типичная поверхность пленки алюминия после воздействия МИП с плотностью тока $\sim 70 \,\text{A/cm}^2$ показана на рис. 4. Наиболее вероятный поперечный размер разрывов сплошности пленки в этом случае составляет 3.5 µm. На его величину влияют время существования расплава и зависимость коэффициента поверхностного натяжения алюминия от температуры. С дальнейшим ростом плотности тока этот размер увеличивается и на поверхности подложки образуется сетчатоподобная структура из материала пленки. Воздействие на пленку алюминия МИП с плотностью тока пучка $\geq 100 \text{ A/cm}^2$ приводит к диспергированию пленки на отдельные частицы алюминия (рис. 5). Из распределения образующихся частиц по размерам (рис. 6) видно, что для этого режима облучения характерно формирование частиц с широким диапазоном размеров. Причем доля малых частиц является преобладающей. Наиболее вероятный их размер ~ 3 µm. В области крупных частиц распределение имеет слабо выраженный максимум, который соответствует наиболее вероятному размеру $\sim 25\,\mu{\rm m}$. При этом на больших каплях (размером ≥ 25 µm) видны проявления зеренной структуры поверхности (рис. 7). На каплях меньшего размера, для которых скорость охлаждения существенно выше, такой морфологии поверхности не наблюдается. Рентгеноструктурный анализ алюминиевой пленки толщиной 1.9 µm до и после воздействия МИП показал, что исходная пленка является поликристаллической. После облучения МИП наблюдается значительное увеличение рефлексов соответствующих отражениям от семейства плоскостей {110}, что свидетельствует о том, что кристаллизация идет в направлении плотнейшей упаковки атомов алюминия. По данным рентгеновского микроанализа, на поверхности подложки (между частицами) среднее значение концентрации алюминия составляет 0.2 ат% и, вероятно, оно определяется присутствием частиц алюминия размером порядка десятка нанометров.

Плавление пленки по всей ее толщине $(1.9\,\mu\text{m})$ свидетельствует о том, что в области основного энерговыделения пучка (~ $0.6\,\mu\text{m}$) температура расплава значительно превышает температуру плавления алюминия. Поток тепла из этой области, распространяясь в направлении подложки, может вызывать локальное плавление пленки по всей ее толщине. В первую очередь плавятся области, имеющие повышенную дефектность (границы зерен) и высокие механические напряжения. Из-за плохого смачивания расплавом алюминия стеклянной подложки происходят образование разрывов сплошности, и затем формирование сетчатоподобной структуры, которая при увеличении плотности тока пучка под действием сил поверхностного натяжения трансформируется в отдельные капли алюминия. Возникновение поверхностных трещин на диэлектрических подложках, которое наблюдается при воздействии МИП с плотностью тока, превышающей 100 A/cm², также свидетельствует о существовании высоких температур, развиваемых в областях вблизи границы раздела пленка-подложка. Трещины образуются из-за механических напряжений значительной величины, возникающих при воздействии МИП вследствие высоких градиентов температур в приповерхностном слое подложки [9]. Маловероятно, что эти трещины могут влиять на формирование разрывов сплошности пленки алюминия, поскольку трещины возникают на этапе охлаждения поверхностного слоя, когда разрывы сплошности уже сформировались.



Рис. 4. Поверхность пленки алюминия $(1.9\,\mu\text{m})$ на стеклянной подложке после однократного воздействия МИП с плотностью тока 70 A/cm².



Рис. 5. Полное диспергирование пленки алюминия $(1.9\,\mu m)$ на стеклянной подложке после воздействия МИП с $j = 100 \text{ A/cm}^2$.



Рис. 6. Распределение по размерам частиц алюминия, образовавшихся при однократном воздействии МИП с $j = 100 \text{ A/cm}^2$ на пленку алюминия (1.9 μ m) на стеклянной подложке.



Рис. 7. Поверхность частицы алюминия, образовавшейся на стеклянной подложке при однократном воздействии МИП с $j = 100 \text{ A/cm}^2$ на пленку алюминия $(1.9 \, \mu \text{m})$.

В приближении случая "тонкая" пленка на подложке было исследовано воздействие МИП на пленку алюминия толщиной 0.3 µm на стеклянной подложке. Исходная поверхность такой пленки менее шероховатая, чем для "толстой" пленки толщиной 1.9 µm. Средняя шероховатость исходной поверхности составляет 8.2 nm. На пленке также присутствуют хиллоки, но их размеры и поверхностная плотность меньше, чем для "толстой" пленки. Средние значения высоты хиллоков и их диаметра составляют соответственно 72 и 246 nm, а поверхностная плотность достигает $3.1 \cdot 10^7 \, \text{cm}^{-2}$. Так же как для случая более "толстой" пленки, воздействие МИП с плотностью тока $\sim 10 \, \text{A/cm}^2$ на пленку толщиной 0.3 µm приводит к снижению высоты и диаметра хиллоков до 51 и 190 nm соответственно и уменьшению их поверхностной плотности до $1.5 \cdot 10^7 \,\mathrm{cm}^{-2}$. Однако при этом наблюдается рост средней шероховатости облученной поверхности до 10.2 nm. Шероховатость также растет с увеличением плотности тока и при $\sim 15\,\mathrm{A/cm^2}$ составляет 27.2 nm. При этом высота хиллоков, их поверхностная плотность меняются незначительно, а средний диаметр увеличивается. Можно предположить, что эти изменения связаны преимущественно с процессами распыления поверхности пленки ионами пучка, а вклад процессов испарения менее существенен изза меньшего нагрева тонкой пленки пучком. В пользу этого также свидетельствует образование на поверхности такой пленки линейных углублений (как и для более толстой пленки) с глубиной ~ 30 nm, вызванных более интенсивным распылением участков пленки, соответствующих границам зерен и/или участкам пленки с более высокими механическими напряжениями. При плотности тока пучка ~ 20 A/cm² наблюдается заметное оплавление поверхностного слоя пленки, за счет чего средняя шероховатость уменьшается до 8.8 nm. Поверхностная плотность оплавленных хиллоков достигает 1 · 107 ст-2. Дальнейшее увеличение плотности тока пучка (до ~ 25 A/cm²) приводит к формированию на алюминиевой пленке новых поверхностных формирований — углублений с характерным поперечным размером 310 nm и глубиной 10 nm. Их поверхностная плотность достигает $6.6 \cdot 10^7 \,\mathrm{cm}^{-2}$. Уменьшение средней шероховатости до 4 nm свидетельствует о дальнейшем сглаживании поверхностного рельефа расплавленного слоя. Облучение пленки МИП с плотностью тока $\sim 30 \, \text{A/cm}^2$ приводит к значительным изменениям поверхностного слоя. Это выражается в достаточно резком увеличении средней шероховатости до 33.2 nm и росте размеров описанных выше углублений. Их средний поперечный размер составляет уже 2.8 µm, глубина 138 nm, а поверхностная плотность уменьшается до $8.3 \cdot 10^5$ cm⁻². Наблюдаемые изменения, возможно, связаны с объединением более мелких углублений в крупные и с их ростом за счет локального испарения материала. При плотности тока $\sim 35 \, \text{A/cm}^2$ среднее значение шероховатости увеличивается до 70.9 nm. Размер углублений в поперечном направлении достигает 10 µm, а глубина до 300 nm, что позволяет говорить об образовании сквозных пор в пленке такой толщины при воздействии МИП. Поверхностная плотность таких пор составляет 2.6 · 10⁵ ст⁻². При данных параметрах облучения на формирование поверхностного рельефа начинают сильно влиять силы поверхностного натяжения, которые стремятся уменьшить площадь поверхности. Увеличение плотности тока пучка последовательно приводит к образованию сетчатоподобных структур, трансформирующихся в капли алюминия на подложке при дальнейшем увеличении плотности тока. Однако в отличие от случая "толстой" пленки образующиеся частицы алюминия имеют более узкий диапазон размеров при облучении МИП с плотностью тока пучка 100 A/cm² (рис. 8). Распределение частиц по размерам имеет два сопоставимых по величине максимума — при 0.5 и 1.3 µm. Видно, что уменьшение толщины пленки



Рис. 8. Распределение по размерам частиц алюминия, образовавшихся при однократном воздействии МИП с $j = 100 \text{ A/cm}^2$ на пленку алюминия (0.3 μ m) на стеклянной подложке.

приводит к уменьшению размера частиц и изменению их распределения по размерам. Возможно, это связано с влиянием испарения алюминия — для тонкой пленки в отличие от толстой, оно может существенно уменьшать толщину исходной пленки. Ранее было показано [2], что уменьшение толщины пленки алюминия до 20 nm позволило при воздействии МИП с плотностью тока пучка 10 А/ст² получить на поверхности подложки из ситалла частицы размером 190 nm. Однако при малых толщинах пленки надо учитывать влияние слоя собственного оксида алюминия присутствующего на поверхности пленки.

Поскольку диспергирование металлической пленки при воздействии МИП связано с движением расплава по подложке, то на него должна влиять адгезионная связь пленка-подложка. При более высокой адгезии это движение должно быть затруднено. Для качественного выяснения роли адгезии пленки к подложке на процесс ее диспергирования часть образцов (с пленкой толщиной 0.3 µm) сразу после напыления была подвергнута дополнительной термообработке в вакууме в течение 5 min при температуре 400°С. Подобная термообработка за счет протекания диффузионных процессов на границе раздела пленка-подложка улучшает адгезию алюминия к стеклянной подложке. При воздействии МИП с плотностью тока 50 A/cm² на такую пленку в местах разрыва сплошности пленки не наблюдается полного удаления пленки алюминия. В этих областях видны небольшие островки алюминия, чего ранее не наблюдалось для алюминиевой пленки без термообработки. При увеличении плотности тока МИП свыше 100 A/cm² по всей подложке наблюдается образование как мелких ($\sim 0.9 \mu m$), так и более крупных ($3.5 \mu m$) частиц алюминия. Особенностью крупных частиц является в большинстве случаев их неправильная, угловатая форма. Вероятно, она связана со сложностью сбора расплава с большой площади в капли правильной формы (соответствующей минимуму поверхностной энергии) вследствие локально более высокой адгезии алюминия к подложке из-за термообработки. Между частицами наблюдаются остатки алюминия в виде мелких островков различной формы. Эти результаты свидетельствуют о наличии неоднородно протекающих при термообработке диффузионных процессов на границе раздела пленкаподложка. Это приводит к тому, что на участках, где происходит усиление адгезии, диспергирование пленки снижается, а там, где адгезия не изменяется, диспергирование пленки происходит без особых изменений. Данные результаты свидетельствуют о возможности в небольших пределах влиять на процессы диспергирования пленки путем повышения ее адгезии к подложке. Полученные закономерности поведения тонкой пленки алюминия на подложке из натрий-силикатного стекла справедливы и для случая подложки из ситалла, поскольку последняя в значительной степени также состоит из диоксида кремния.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволили установить последовательность изменения поверхностной морфологии тонких пленок алюминия на подложках из натрий-силикатного стекла (ситалле) при облучении мощным ионным пучком наносекундной длительности. При однократном воздействии МИП с малой плотностью тока пучка (~ 10 A/cm²) наблюдается снижение шероховатости исходной пленки. Дальнейший рост плотности тока приводит к увеличению этого параметра, что определяется соотношением вкладов процессов распыления поверхностного слоя и его плавлением под действием МИП. При плотности тока ($\sim 15 \,\text{A/cm}^2$) на пленках наблюдается формирование пространственных (линейных) углублений, вероятно, обусловленных более интенсивным распылением и/или плавлением областей пленки, имеющих высокую дефектность (границы зерен) или высокий уровень механических напряжений. В этих углублениях при дальнейшем росте плотности тока наблюдается формирование различного размера пор, в том числе на всю глубину пленки. Эти поры впоследствии становятся зародышами образования разрывов сплошности пленки при дальнейшем увеличении плотности тока пучка. Следующим этапом изменения морфологии пленки являются образование из этих разрывов сплошности сетчатообразной структуры с переходом ее в отдельные дисперсные частицы алюминия на поверхности подложки при дальнейшем увеличении плотности тока пучка. Пространственные размеры, поверхностная плотность образующихся частиц зависят от толщины пленки алюминия и величины плотности тока. Варьированием этих параметров можно получить на поверхности подложки частицы микро- и наноразмерного диапазонов. Повышение адгезии пленки алюминия к подложке за

счет дополнительной термообработки в вакууме позволяет в небольших пределах уменьшить поверхностную плотность частиц и влиять на их размеры.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 13-08-98141-р_сибирь_а).

Список литературы

- Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж.М. Поута и др. М.: Машиностроение, 1987. 424 с.
- [2] Ковивчак В.С., Панова Т.В., Бурлаков Р.Б., Давлеткильдеев Н.А. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 8. С. 85–91.
- [3] Ковивчак В.С., Дубовик В.И., Бурлаков Р.Б. // Поверхность. 2008. № 4. С. 9–11.
- [4] Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. NY: Kluwer Acad. / Plenum Publ., 2003. 689 p.
- [5] Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А. и др. Таблицы параметров пространственного распределения ионноимплантированных примесей. Минск, Белгосуниверситет, 1980. 352 с.
- [6] Pushkarev A.I., Isakova Yu.I.6 Khailov I.P. // Laser Part. Beams. 2013. Vol. 31. P. 493–501.
- [7] Hwang S.-J., Nix W D., Joo Y-C. // Acta Mater. 2007. Vol. 55.
 P. 5297–5301.
- [8] Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А. // Поверхность. 2012. № 1. С. 73–76.
- [9] Ковивчак В.С., Панова Т.В., Геринг Г.И. // Поверхность. 2007. № 4. С. 107–109.