

**Лазерные технологии формирования плёночных  
структур функционального назначения**

Федосенко Н.Н.

# Химические методы осаждения слоев с лазерной стимуляцией процесса

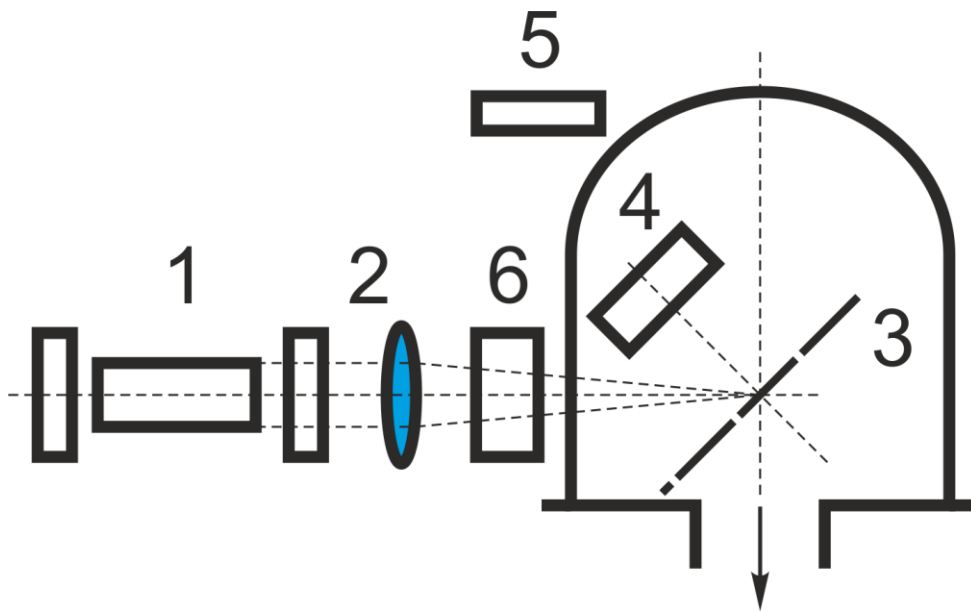
---



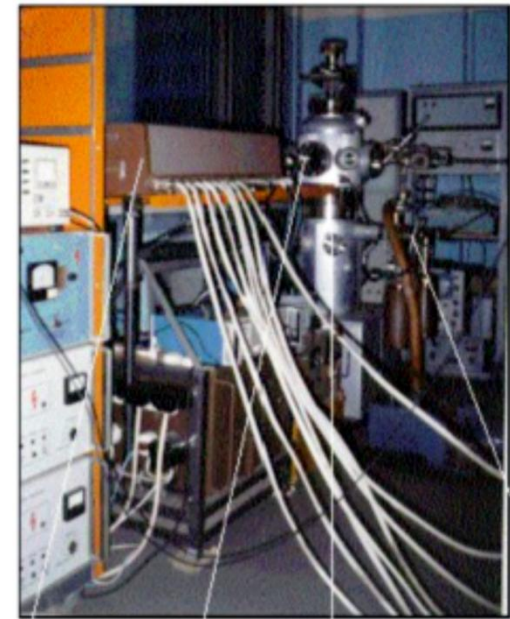
- ▶ В основу этих методов положены те или иные химические реакции разложения или восстановления, которые идут под воздействием лазерного облучения. При этом в качестве сырьевой основы выступают металлосодержащие или металлоорганические соединения.
- 



# Упрощённая схема лазерной установки вакуумного осаждения плёночных структур



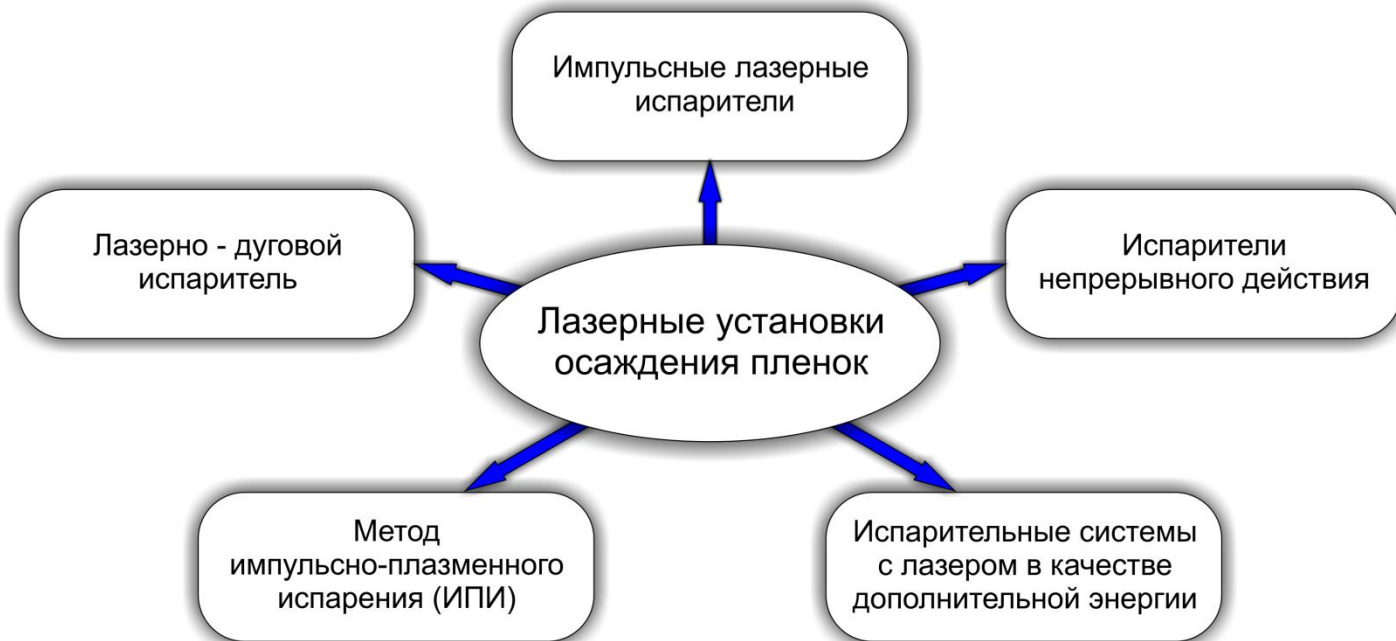
- ▶ 1 - лазер; 2 - фокусирующая линза; 3 - сменные мишени; 4 - подложка с нагревателем; 5 - система контроля за процессом; 6 - система сканирования



1 2 3 4

Общий вид установки вакуумного осаждения плёнок с использованием твердотельного импульсного лазера. Предельный вакуум  $P_0 = 10^{-10}$  мм рт.ст.; 1 - твердотельный лазер на АИГ: Nd с блоком питания; 2 - оптическая система; 3 - сверхвысоковакуумная установка; 4 - источник дополнительной энергии

# Лазерные установки осаждения пленок



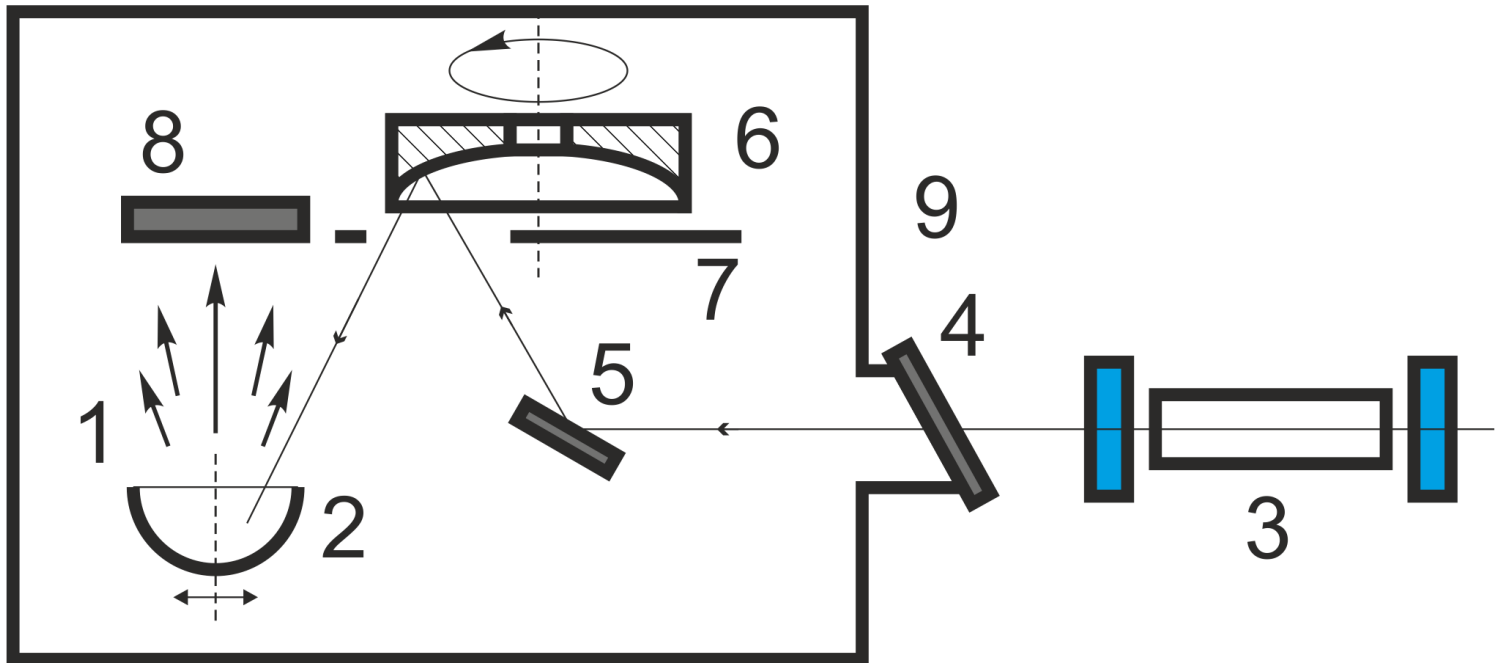
- ▶ Самым важным узлом лазерных напылительных установок являются лазерные испарители, включающие в себя тот или иной тип лазерного излучателя, оптическую систему. Чаще всего в испаритель включают источник дополнительной энергии. Таким образом, все испарительные системы можно подразделить на три большие группы: импульсные лазерные испарители; испарители непрерывного действия; лазерные испарители с дополнительным источником энергии и испарители, где лазер сам выступает в роли дополнительного источника энергии или как стимулятор какого-либо технологического напылительного процесса.

# Импульсные лазерные испарители

- ▶ Наиболее развивающийся способ осаждения пленок в вакууме - это испарительные системы с использованием импульсного лазера в качестве первичного источника энергии. Этот способ позволяет варьировать величину плотности мощности лазерного излучения в широких пределах (от  $10^8$  до  $10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>) и изменять длительность его воздействия от непрерывного до величины  $10^{-10}$  с.

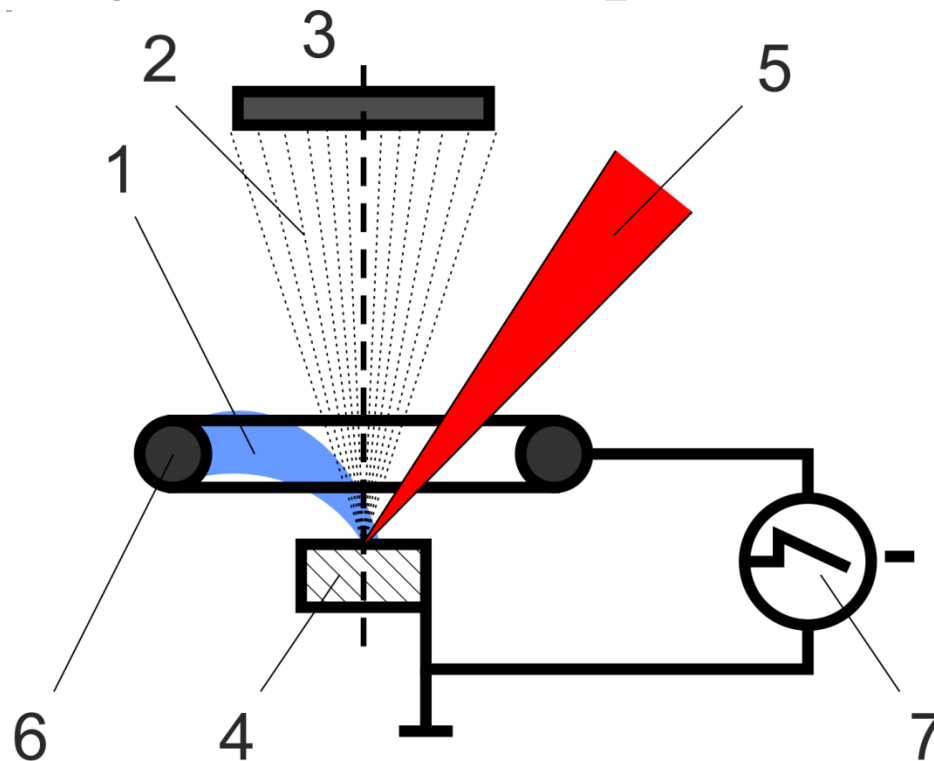
Характеристики излучателей					
Параметр	Един. измер.	На неодимовом стекле		ТЕА-СО <sub>2</sub> -лазер	Двухкаскадный импульсный лазер на АИГ
Режим раб.	-	РМД	РСГ	РСГ	РМД
$\lambda_n$	мкм	1,06	1,06	10,6	1,06
$\tau_n$	с	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
$E_n$	Дж	1-3	10-1000	3	0,3
$f_n$	Гц	1-20	0,1-0,3	1-5	12,5-100
Плотн. мощн. изл.	Вт/см <sup>2</sup>	$5 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^{11}$	До $10^{13}$

# Испарители непрерывного действия



- ▶ 1 - испаряемый материал; 2 - тигель; 3 - CO<sub>2</sub>-лазер - источник нагрева; 4 - оптический ввод из GaAs; 5 - поворотное зеркало; 6 - сменное вращающееся сферическое зеркало; 7 - экран; 8 - подложка; 9 – вакуумная камера

# Лазерно - дуговой испаритель



- ▶ 1- вакуумная дуга в парах испаряемого материала; 2 - пары испаряемого материала; 3 - подложка; 4 - мишень; 5 - лазерный луч; 6 - электрод поджига; 7 - система синхронизации лазерного и дугового импульсов

# Метод импульсно-плазменного испарения

---

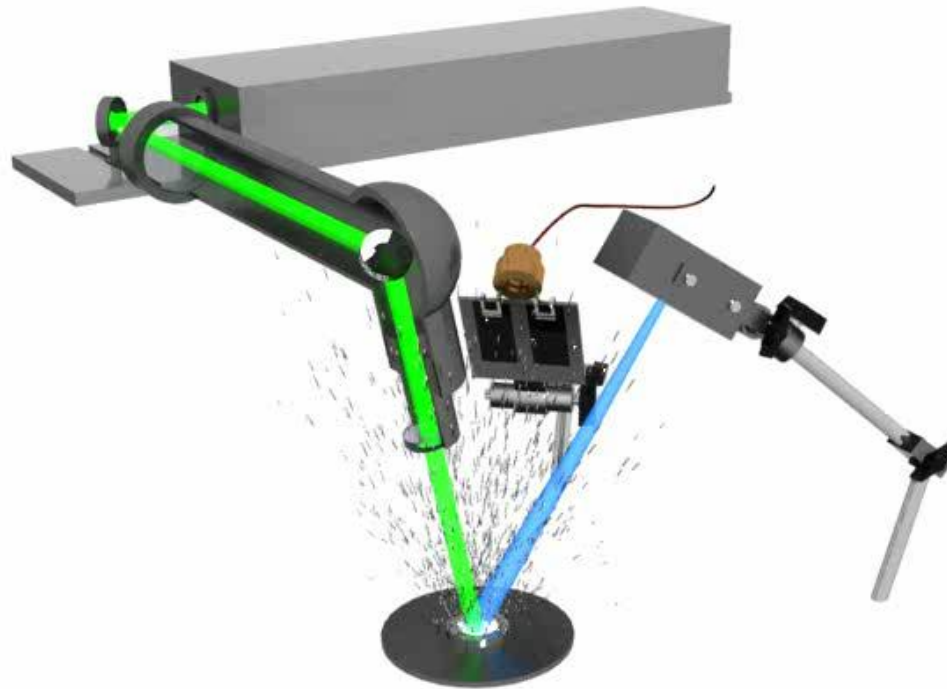
- ▶ Высокий уровень ионизации паров испаряемого материала (~30%) позволяет дополнительно управлять энергетикой процесса введением источника, ускоряющего или замедляющего ионы.
  - ▶ Особенностью метода получения пленок с помощью лазерного испарения, описанного ранее, является высокая импульсная скорость напыления, которая примерно на 3 порядка превышает скорость термического напыления и на 4-5 порядков - ионно-плазменного. Если воспользоваться возможностью добавления в энергию лазерного излучения дополнительной энергии, то эффект лазерного воздействия можно значительно усилить.
  - ▶ Конструктивно это выполняется следующим образом: на металлическую мишень, изолированную от корпуса, подается отрицательное напряжение, а между мишенью и подложкой помещают охлаждаемый анод, выполненный в виде кольца. Тогда под воздействием электрического поля в продуктах лазерного испарения мишени происходит мощная ионизация. Положительные ионы испаряющегося металла возвращаются вновь к мишени, ускоряясь полем, и бомбардируют мишень, выбивая новые атомы. Такой процесс продолжается довольно долго, постепенно затухая. Так, при длительности лазерного импульса  $\tau_{\text{л}} = 10^{-8}$  с, время жизни плазмы составляет примерно  $\sim 10^{-4}$  с, а область взаимодействия ионов с мишенью по сравнению с пятном сфокусированного излучения увеличивается на много порядков.
- 





# Испарительные системы с лазером в качестве дополнительной энергии

- ▶ Лазер также перспективен как источник дополнительной энергии в случае других методов вакуумного испарения. Один из возможных вариантов - использование лазера в качестве дополнительного источника энергии при электронно-лучевом или магнетронном методе испарения, так как в этих случаях в несколько раз увеличивается уровень ионизации, что позволяет эффективнее вести технологический процесс получения пленок.
- ▶ Есть возможность использовать в этих системах лазеры для активации поверхности подложек при конденсации, что повлечет за собой улучшение характеристик наносимых слоев.



# Физические явления в процессе испарения

---

Механизм взаимодействия излучения с веществом проходит следующие стадии:

- поглощение света,
- передача энергии тепловым колебаниям решетки твердого тела,
- нагрев материала,
- плавление,
- разрушение материала за счет испарения или выброса расплава
- остывание после окончания светового воздействия.

Стадии нагрева, плавления или испарения материала определяются критическими (пороговыми) значениями энергетика лазерного излучения. Процесс нагрева ведется при плотности мощности воздействия, не превышающего порогового значения  $I_{o1}$ , за которым наступает процесс плавления. Соответственно плавление ведется при  $I_o < I_{o2}$ , где  $I_{o2}$  - пороговое значение плотности мощности, за которым наступает испарение материала. И, наконец, процесс испарения происходит при значениях  $I_o < I_{o3}$ , где  $I_{o3}$  - пороговое значение, после которого наступает интенсивное испарение.

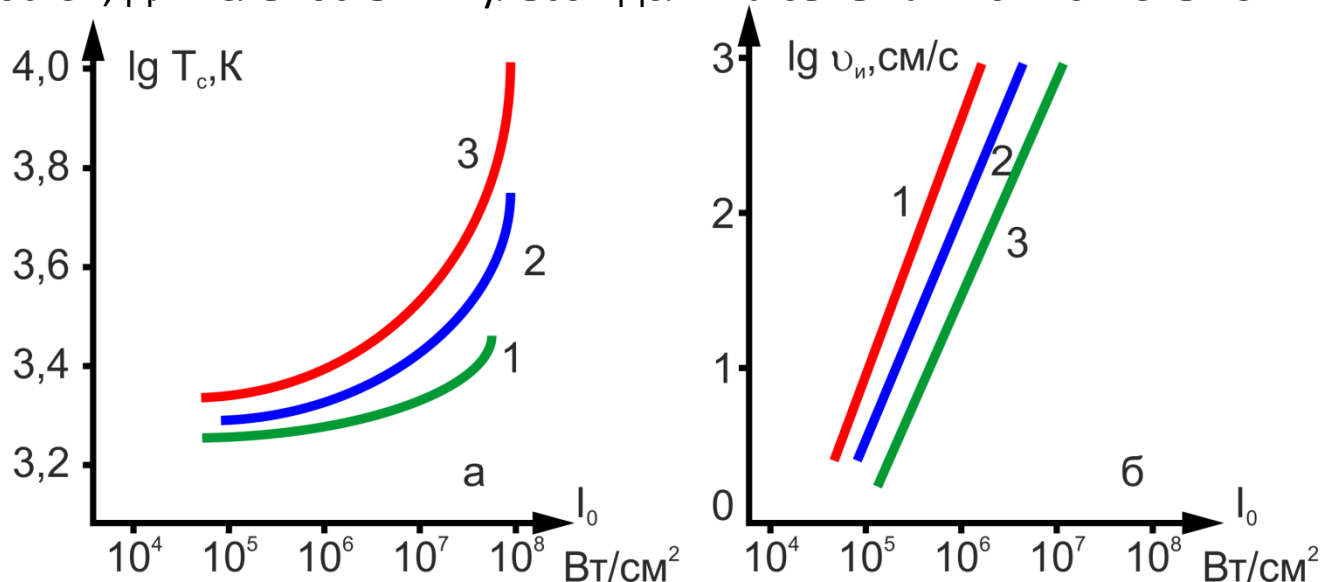
---



# Поглощение лазерного излучения веществом

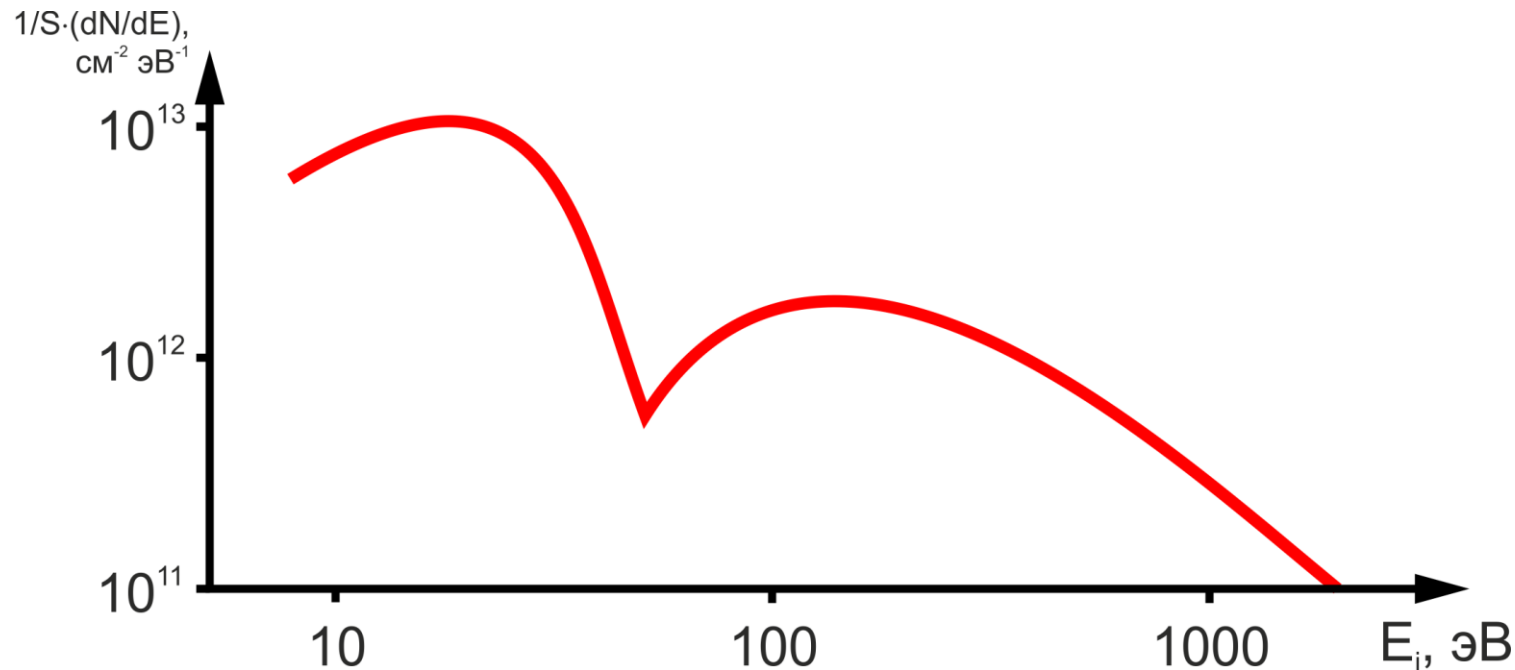
На рисунке представлены зависимости температуры поверхности  $T_c$  и скорости осаждения (конденсации)  $v_{\text{и}}$  от плотности мощности лазерного излучения  $I_0$  для трех элементов. Приведенные на рисунках данные показывают, что величина  $v_{\text{и}}$  при  $I_0 = 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> равна  $1,2 \cdot 10^2$  для Fe и  $2 \cdot 10^2$  см/с для Al и превышает скорости осаждения даже для сублимирующихся материалов (например хрома) имеющими наибольшие скорости осаждения при других вакуумных методах почти на 3-4 порядка.

В технологиях следует стремиться к более высоким значениям  $T_c$ , а для того чтобы уменьшить вероятность выбросов расплава в результате развития тепловых неустойчивостей, длительность импульсов должна быть как можно меньше.



Зависимость температуры поверхности  $T_c$ : а - мишени; б – скорости напыления от плотности мощности лазерного воздействия; 1- Pb; 2 - Al; 3 - Fe

# Поглощение излучения в продуктах испарения



- ▶ На рисунке показан энергетический спектр, типичный для режима испарения. Из рисунка видно, что плазма имеет в своем составе наиболее быстрые ионы с  $E_i > 1000$  эВ и основную массу с энергией в диапазоне от 10 до 25 эВ. При обычных плотностях мощности излучения  $I_0$  от  $10^9$  до  $10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> (соответствует работе лазеров в режиме РМД) эрозионный поток состоит из высокоэнергетических частиц (одно- и многозарядных, с энергией 100-1000 эВ) и из низкоэнергетической нейтральной части, которая по объему составляет 50-70%, и имеет в среднем энергию 8-15 эВ.

# Структура плазменного факела в пространстве

**Зона 1** - плотное ядро факела ( $r \ll r_r$ ), где  $r_r$  - радиус сфокусированного пятна, из-за высокой плотности плазмы здесь происходит полное поглощение излучения. И, наоборот, при  $r \gg r_r$  плотность плазмы настолько мала, что поглощение практически отсутствует. По скорости разлета плазмы можно отметить, что вблизи мишени скорость значительно меньше звуковой, на расстояниях, близких  $r_r$ , скорость уже выше звуковой. Границей зоны 1 принимают поверхность, где скорость разлета плазмы равна звуковой.

Далее в области сверхзвукового течения выделяют следующие области:

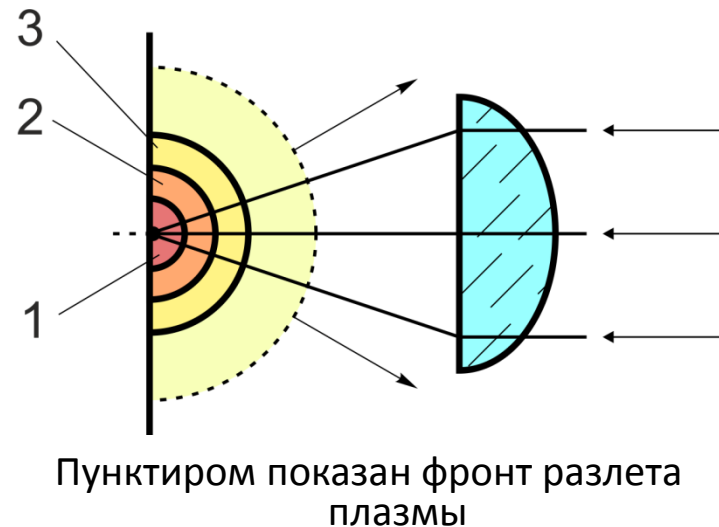
**Зона 2** - зона ускорения плазмы ( $r_r < r < 10r_r$ ), в которой в результате адиабатического расширения плазмы ее тепловая энергия переходит в кинетическую энергию направленного движения.

**Зона 3** - зона инерционного движения, здесь скорость постоянна, а тепловая энергия намного меньше энергии направленного движения. Важной величиной является время жизни плазмы в области ядра:

$$\Delta\tau_p \sim r_r / V_3, \quad (1)$$

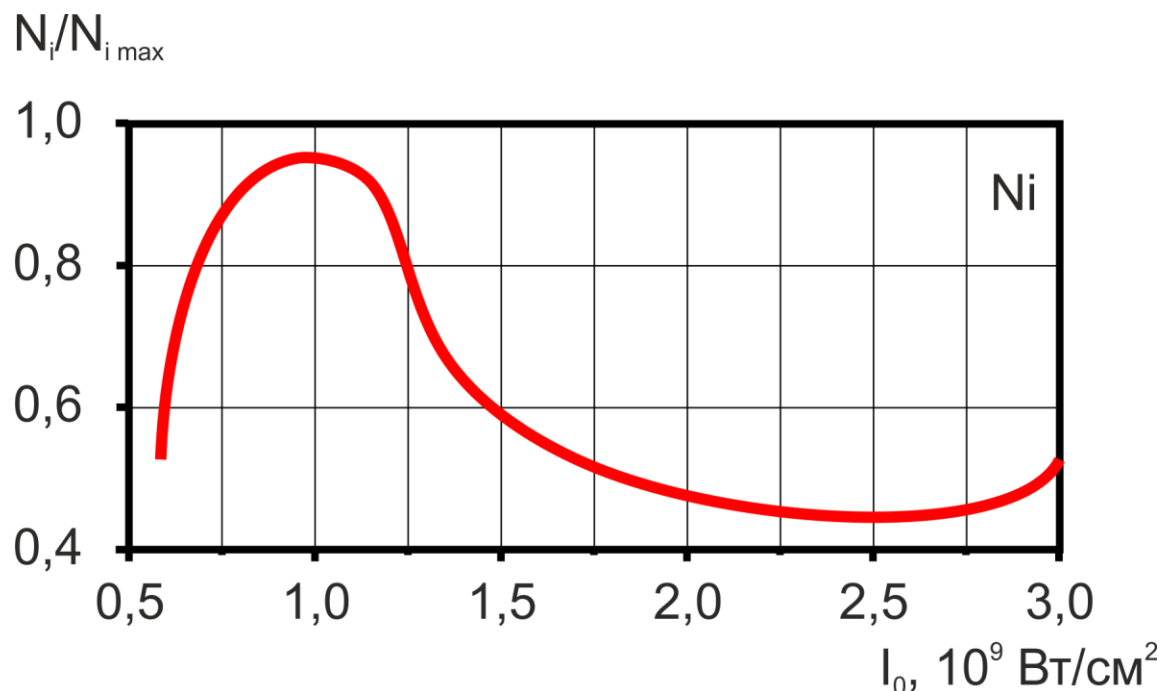
$$V_3 = 5/3 \cdot (Z_i + 1) \cdot (kT / M_i), \quad (2)$$

► где  $Z_i$  и  $M_i$  - заряд и масса ионов.



# Особенности процессов конденсации при лазерном испарении

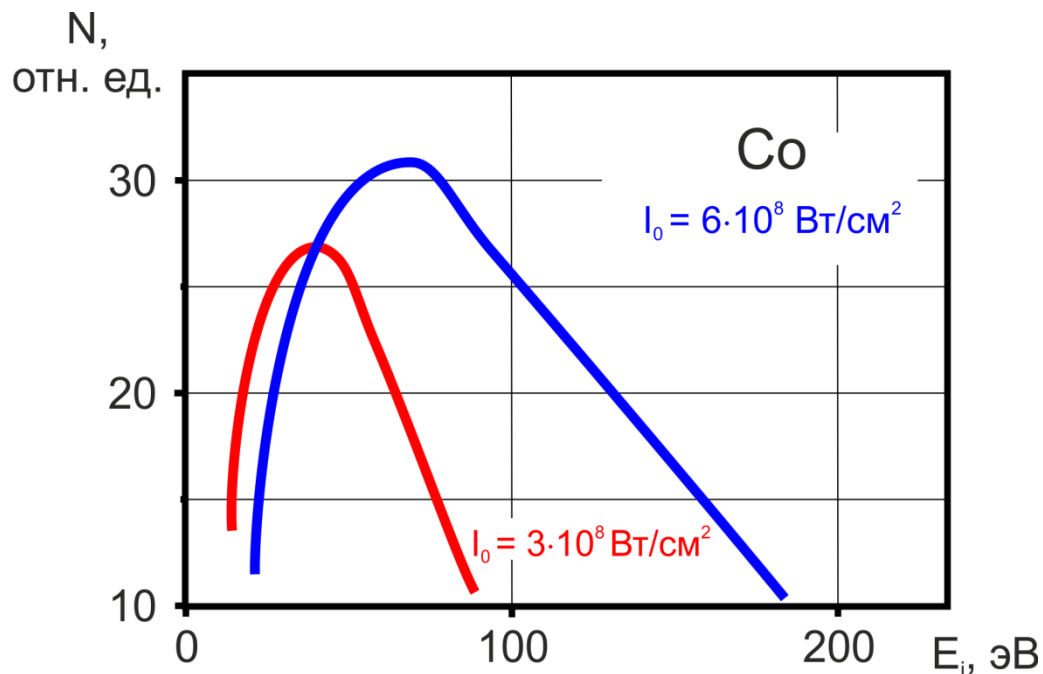
- ▶ Повышение энергии испаренных частиц выше определенной величины приводит к уменьшению скорости напыления пленок не только за счет экранирования частицами пара и продуктами эрозии, но и за счет увеличения доли реиспаренных атомов материала с подложки, благодаря активации поверхности конденсата частицами пара с высокой энергией (рисунок). Из рисунка видно, что с увеличением интенсивности излучения уменьшается доля сконденсировавшихся частиц пара никеля.



Эффект реиспарения в зависимости от плотности мощности ЛИ на поверхности мишени

# Особенности процессов конденсации при лазерном испарении

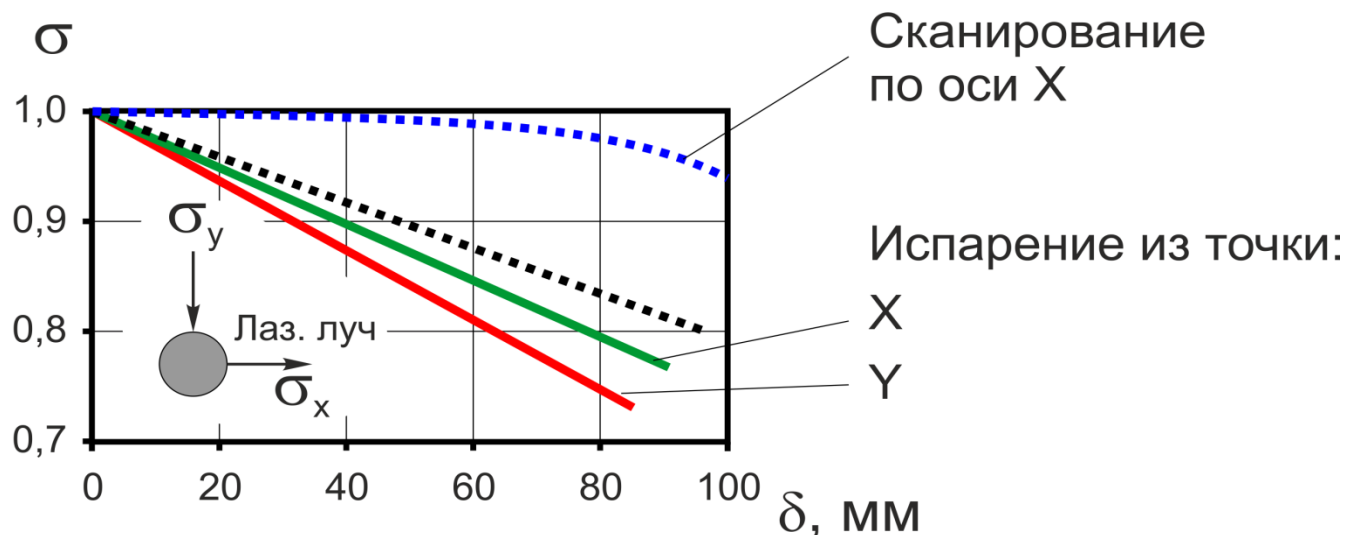
Увеличение плотности мощности лазерного излучения (ЛИ) при воздействии на мишень смещает количество нейтральных частиц в сторону больших энергий. На рисунке приведены спектры энергетического распределения атомов и ионов кобальта по нормали к мишени. Видно, что увеличение плотности мощности ЛИ в два раза приводит к увеличению энергетического состояния испаренных частиц также в два раза.



Энергетическое распределение атомов и ионов кобальта в направлении нормали к мишени для плотностей мощности ЛИ  $I_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ ;  $I_0 = 6 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ .

# Метод сканирования лазерного луча по поверхности мишени

- Одной из особенностей конденсатов, полученных методом лазерного испарения, является неоднородность по толщине, обусловленная высокими показателями направленности диаграммы разлета испаренных частиц. Причиной высокой направленности являются образующиеся кратеры на мишени в результате эрозионных процессов при воздействии лазерного излучения. Равномерность распределения пленки по толщине может быть повышена сканированием луча по мишени. Введение сканирования луча только по направлению повышает равномерность почти на 15%. На рисунке приведены диаграммы распределения конденсата арсенида галлия при испарении из точки и линии сканирования.

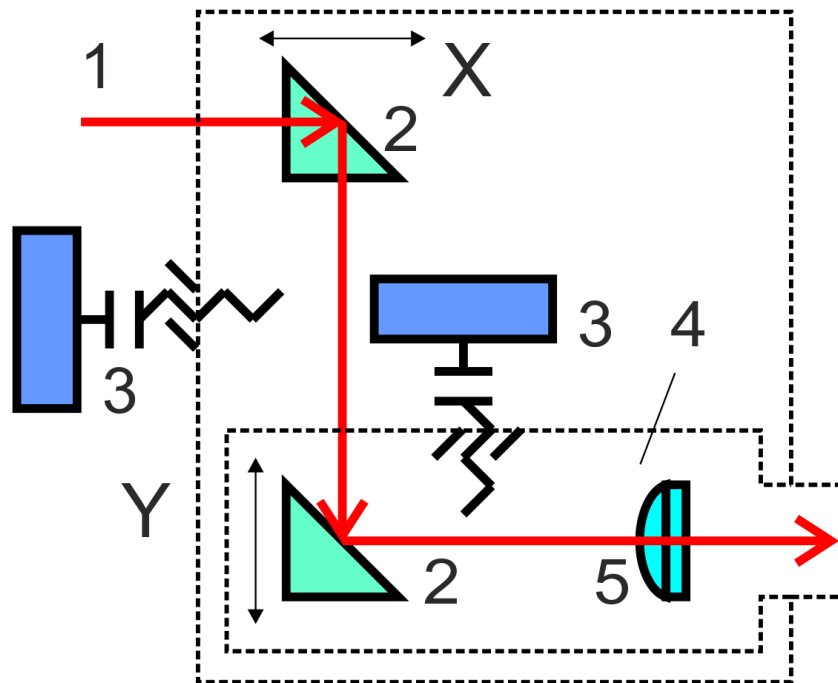


- Изменение диаграммы распределения конденсата арсенида галлия при испарении из точки и из линии, расстояние мишень - подложка  $L_{м.п} = 46$  мм



# Метод сканирования лазерного луча по поверхности мишени

- ▶ Разработчиками создано много систем сканирования по линии или по всей поверхности как оптические, так и механического типа. На рисунке показано устройство, очень часто используемое в технологических лазерных установках. Такая система позволяет легко осуществлять сканирование с большой скоростью и высокой точностью, в результате чего удастся избежать образования глубоких лунок (кратеров), которые усиливают направленность эрозионного потока.



Устройство для сканирования лазерного луча по поверхности мишени:

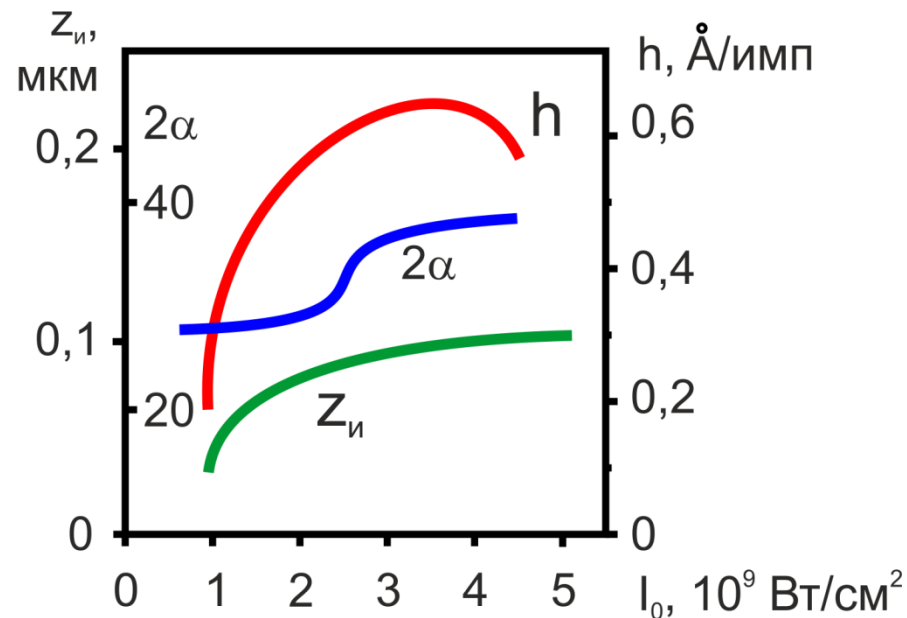
- ▶ 1 - лазерный луч; 2 - призма; 3 - серводвигатели; 4 - каретка с оптической системой

# Получение тонких пленок

Толщина образующейся пленки в первом приближении оценивается по формуле

$$h = \Delta P / 4\pi \cdot L_{\text{м.п}}^2 \cdot \gamma, \quad (3)$$

где  $h$  - толщина пленки;  $\Delta P$  - вес испарившегося вещества;  $\gamma$  - удельный вес испаряемого вещества;  $L_{\text{м.п}}$  - расстояние между подложкой и мишенью. Кроме того, толщина пленки зависит, от степени разряжения вакуумной камеры, от наличия примесей в пленке, состава остаточных газов и угла разлета частиц пара. На рисунке представлены зависимости  $h$  для постоянного  $L_{\text{м.п}}$ , ширины диаграммы разлета плазмы  $2\alpha$  и толщины слоя мишени  $z_{\text{и}}$ , испаренного за один импульс от плотности мощности ЛИ.



Зависимость максимальной толщины пленки  $h$ , глубины кратера на поверхности мишени

▶ (толщины испаренного слоя)  $z_{\text{и}}$  и ширины диаграммы разлета продуктов испарения от плотности мощности ЛИ

# Эпитаксиальные пленки

- ▶ В классическом смысле эпитаксия - это ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Она широко используется в микроэлектронике (интегральные схемы, полупроводниковые приборы), в квантовой электронике (полупроводниковые лазеры), в вычислительной технике и т.д.
- ▶ Исследование процессов эпитаксии показало, что морфология растущего слоя в значительной степени зависит от температуры подложки. Отсюда появилось понятие критической температуры эпитаксии, которая, тем не менее, сильно отличается для различных способов выращивания.

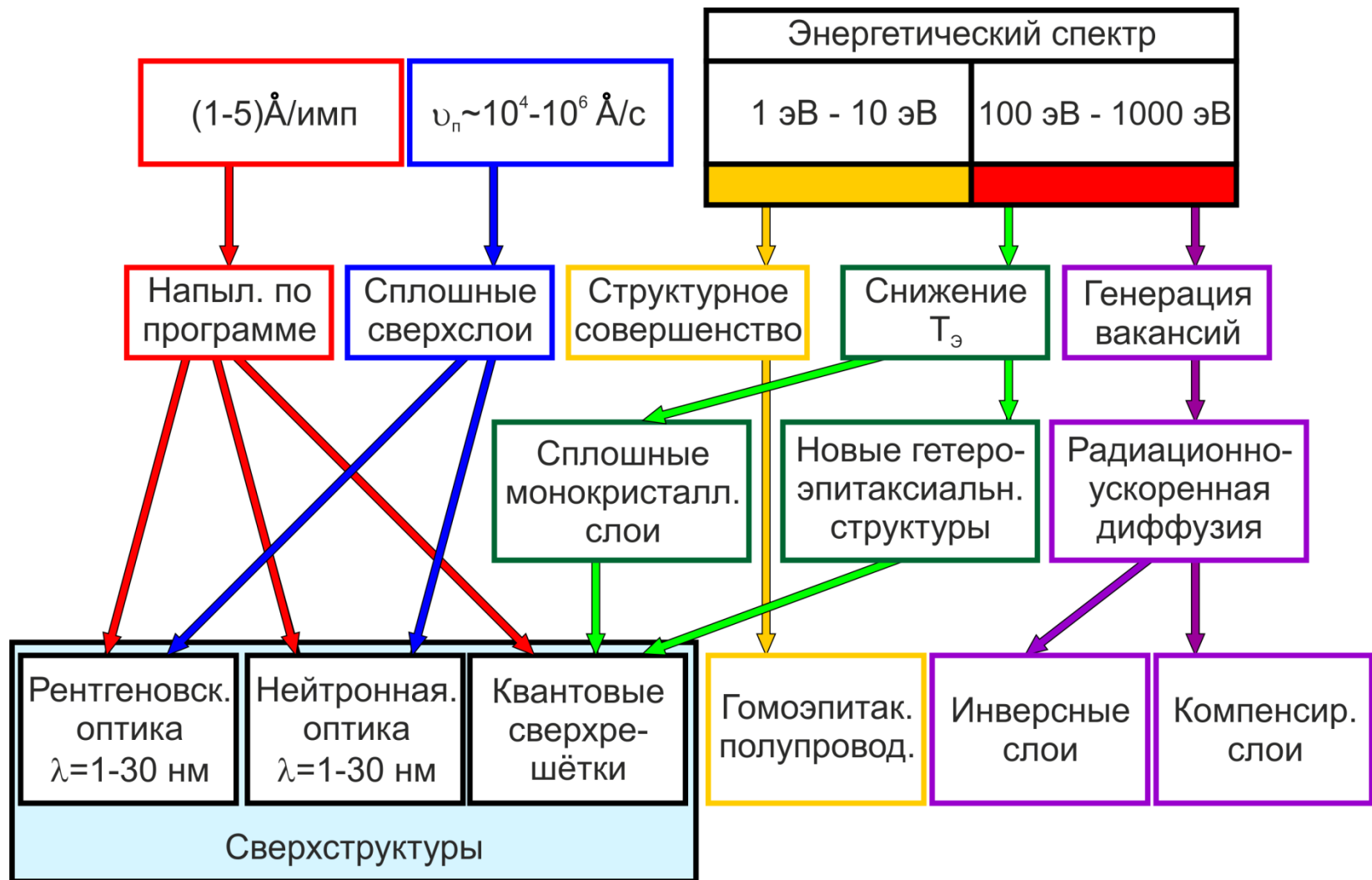
<b>Способ получения пленок GeAs</b>	<b>Температура эпитаксии, °С</b>
Жидкофазный	700 - 900
Газофазный	650 - 1100
Молекулярно-лучевой	450 - 560
Лазерный	350 - 650

# Возможности лазерного напыления пленок

- ▶ Облучение быстрыми ионами (100-1000 эВ) позволяет создавать на поверхности кристаллов огромное количество вакансий, на много порядков превышающее равновесное для этой температуры, что, в свою очередь, на столько же порядков увеличивает коэффициент диффузии. Этот эффект был использован для создания инверсных слоев для кремниевых солнечных батарей.
- ▶ От освоения мягкого рентгеновского излучения в диапазоне  $\lambda = 1-30$  нм можно ожидать существенных достижений в астрономии, спектроскопии, лазерной технике, микроскопии и других областях науки и техники. Трудность заключается в отсутствии материалов, пригодных для создания необходимых оптических элементов. Выходом служат пленочные сверхструктуры, в которых отражение накапливается от многих границ раздела, разнесенных на четверть длины волны. Такая задача была решена с помощью лазерного метода нанесения пленок. Примерные сочетания полупроводниковых пар в таких сверхструктурах и толщины слоев представлены в таблице.

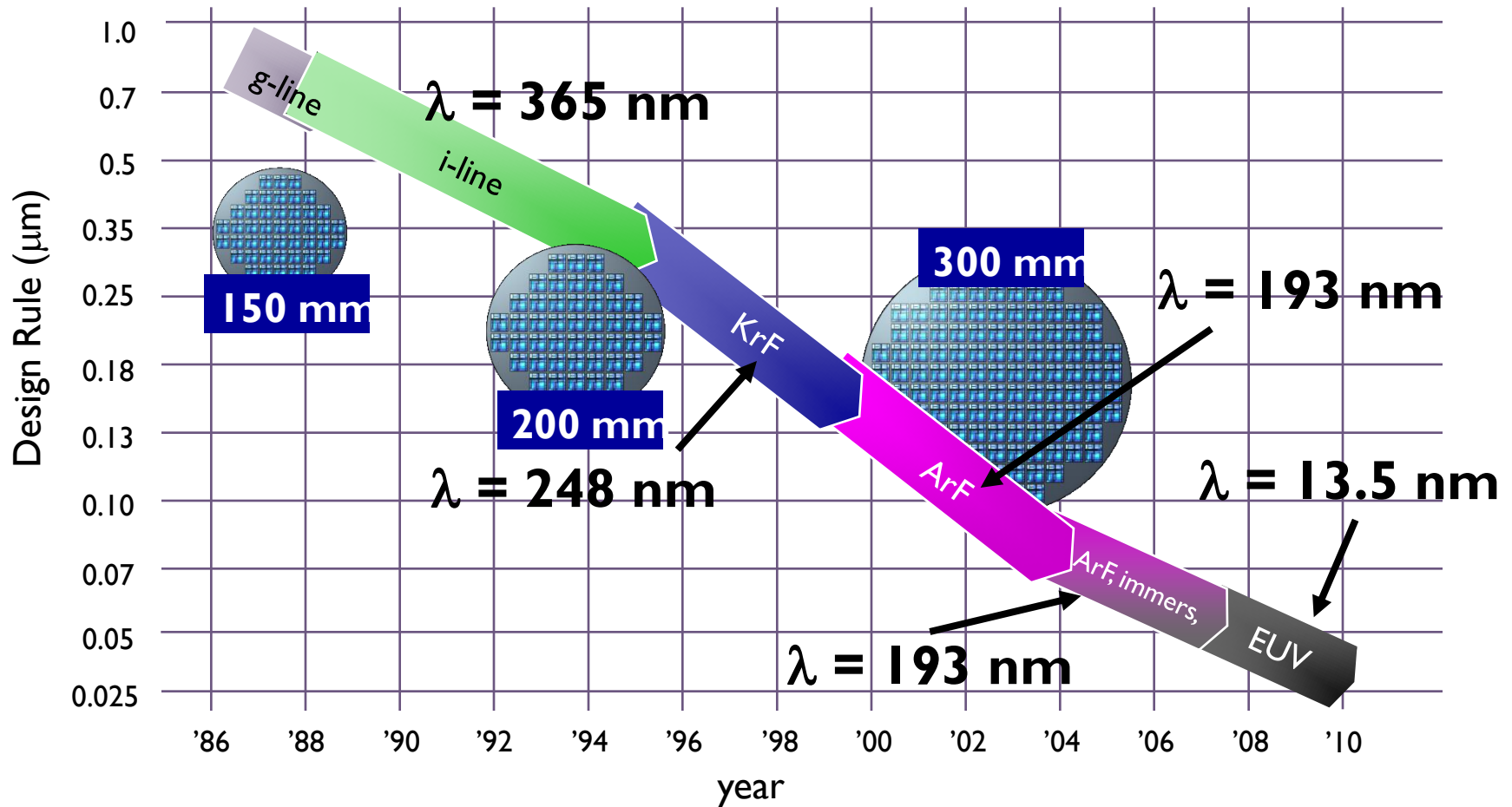
Слои	Структура	Материал	Толщина слоев, нм
Проводящие	Монокристаллич.	InSb, PbTe, Bi	5 - 10
Барьерные	Монокристаллич.	CdTe, PbTe	2 - 5
Сверхтонкие	Аморфная	GaAs, Ge, C	1 - 2

# Использование лазерных технологий для нанесения пленок

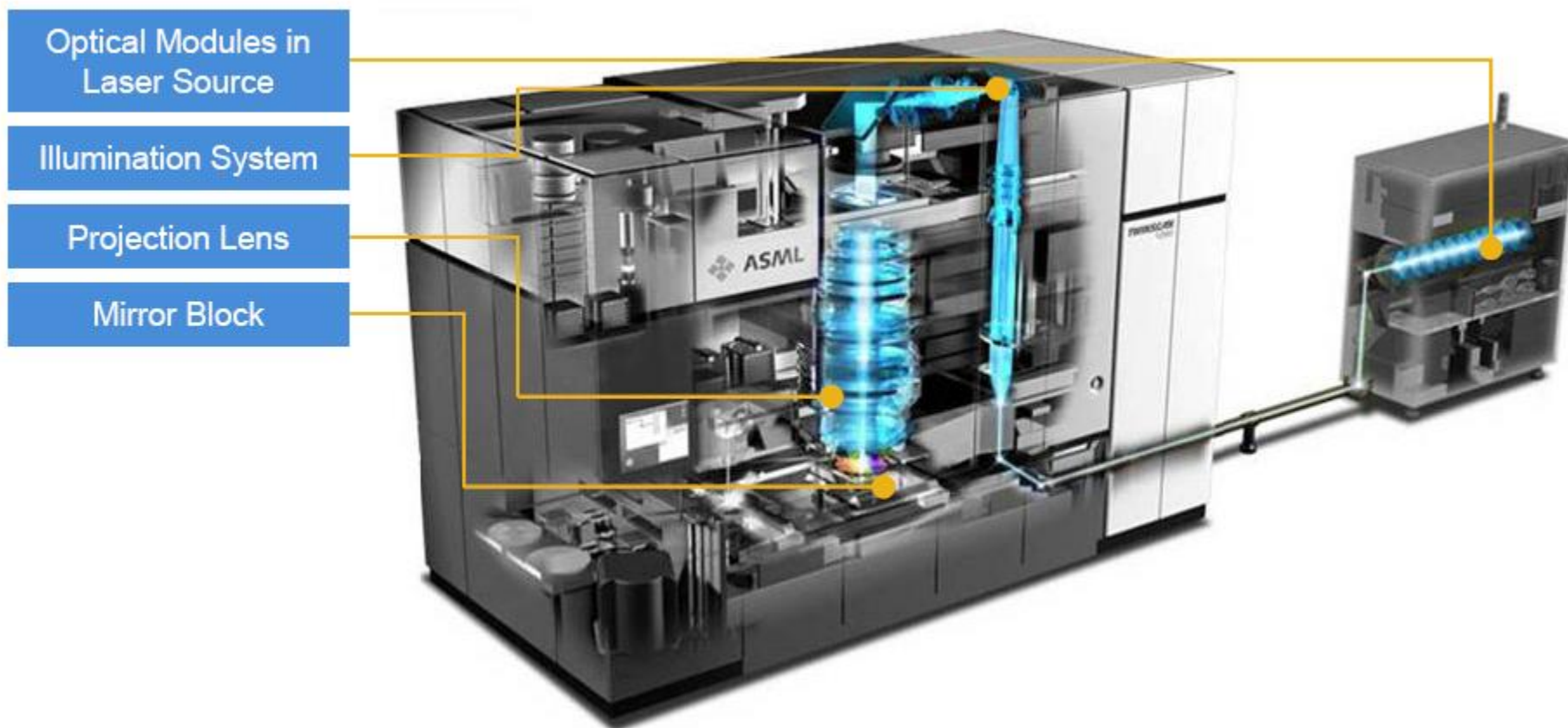


► Схема приложений пленочных структур, полученных лазерным напылением

# Динамика развития технологий лазерной фотолитографии



# Современные установки лазерной фотолитографии производства фирмы Carl Zeiss (Германия)



193nm systems	<b>ASML + Zeiss</b>	<b>Nikon</b>	<b>Canon</b>
resolution / NA	< 38 nm / 1.35	45 nm / 1.30	< 45 nm / 1.35
throughput (300 mm)	> 175 wph	> 130 wph	n.a.



# Общий вид установки лазерной фотолитографии производства фирмы Carl Zeiss (Германия)



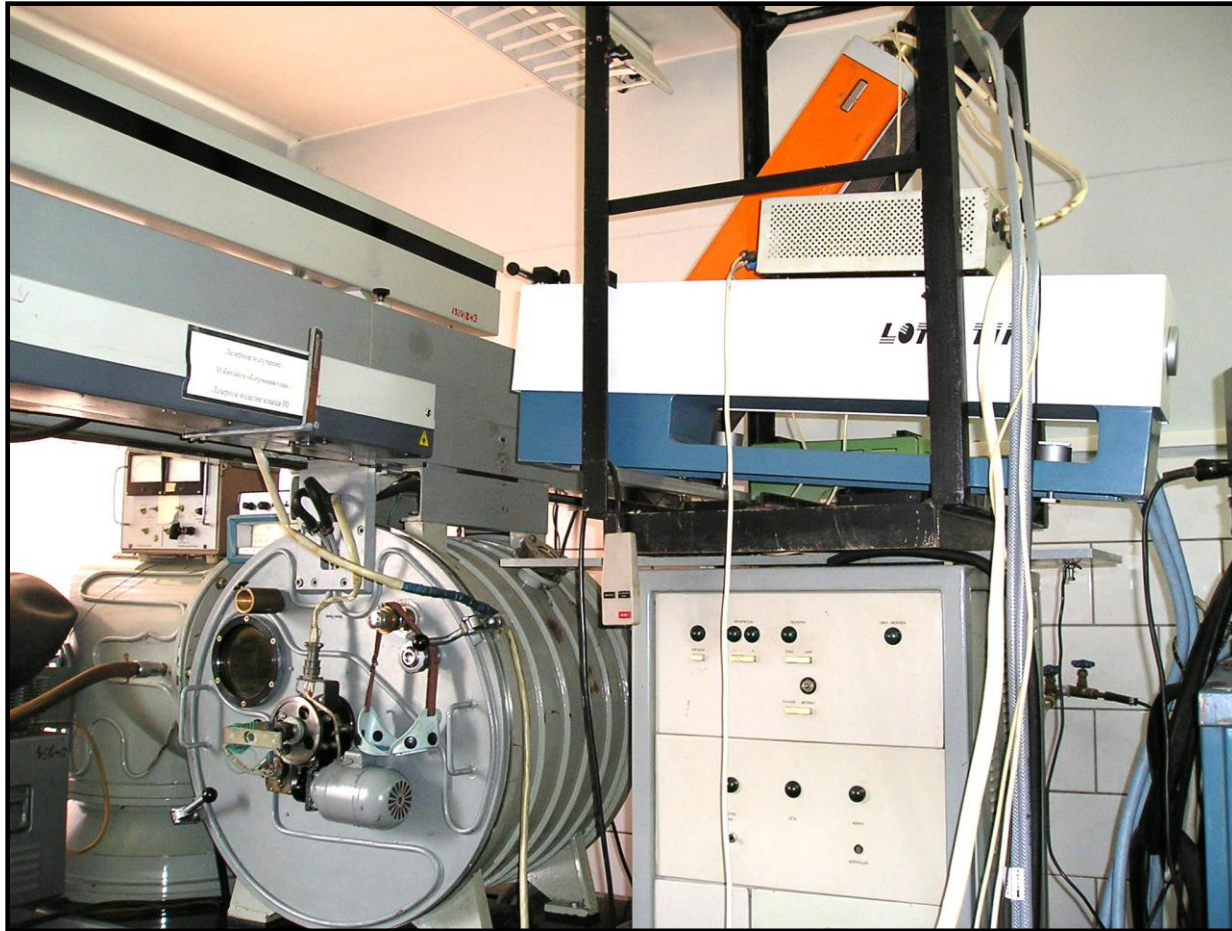


---

# **ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ЛАЗЕРНЫМ МЕТОДОМ**



# Лазерный метод. Оборудование



**Экспериментальная установка для получения АП  
лазерным и комбинированным методами**

# Лазерный метод. Оборудование

---

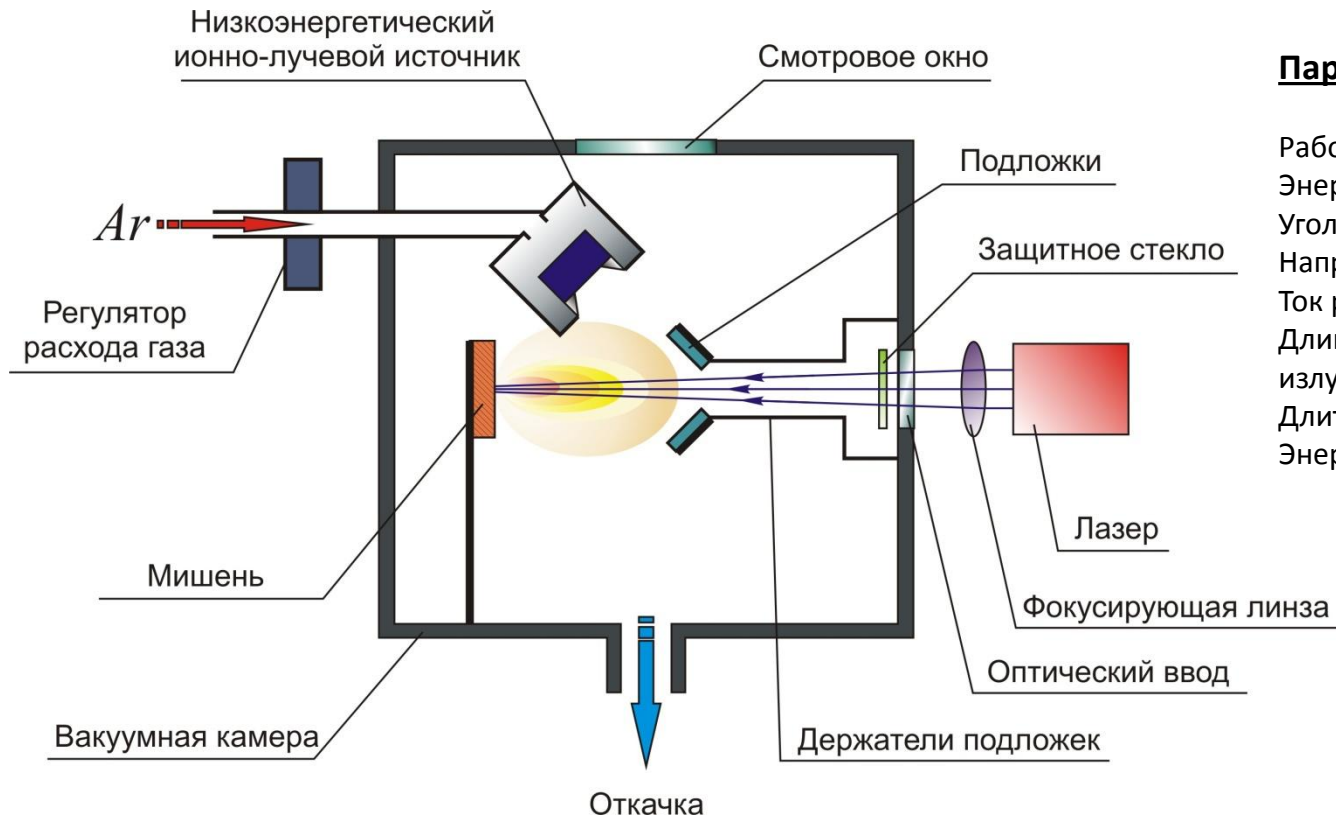


**Экспериментальные установки для получения АПП  
лазерным и комбинированным методами**

---



# Лазерный метод . Оборудование

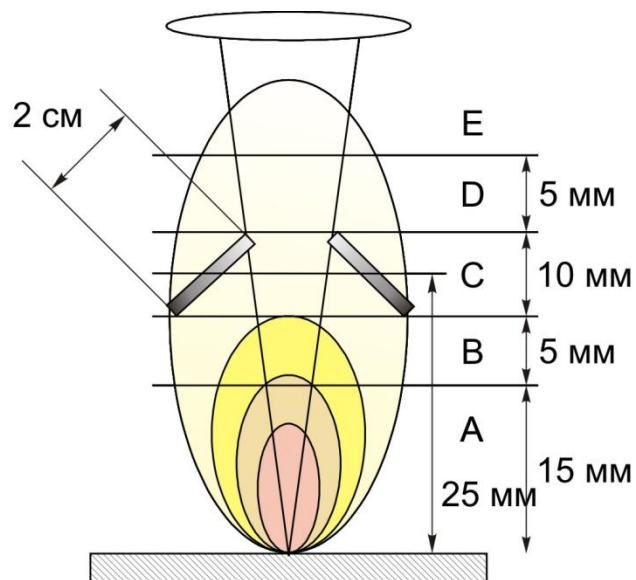


## Параметры синтеза

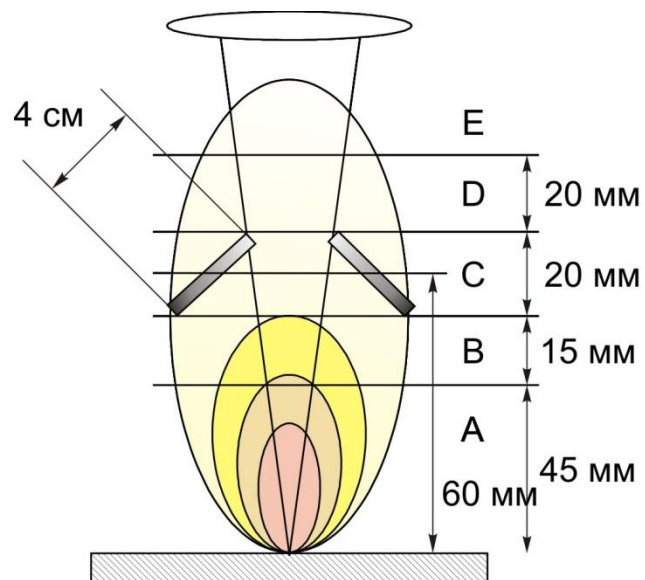
Рабочее давление . . . . .  $2-8 \cdot 10^{-3}$  Па  
Энергия ионов . . . . . (20 - 200) эВ  
Угол разлета ионов . . . . . (140-160)°  
Напряжение разряда,  $U_a$  . . . . . 110-150В  
Ток разряда,  $I_a$  . . . . . 2-4 А.  
Длина волны лазерного излучения,  $\lambda$  . . . . . 1,06 мкм  
Длительность импульса,  $\tau$  . . . . .  $0.8 \cdot 10^{-3}$  с  
Энергия в импульсе,  $W$  . . . . . 300 Дж

**Схема экспериментальной установки лазерного синтеза АПП**

# Лазерный метод. Технологические особенности



ЛЭФ, характерный для лазера Г-Ои-16-1



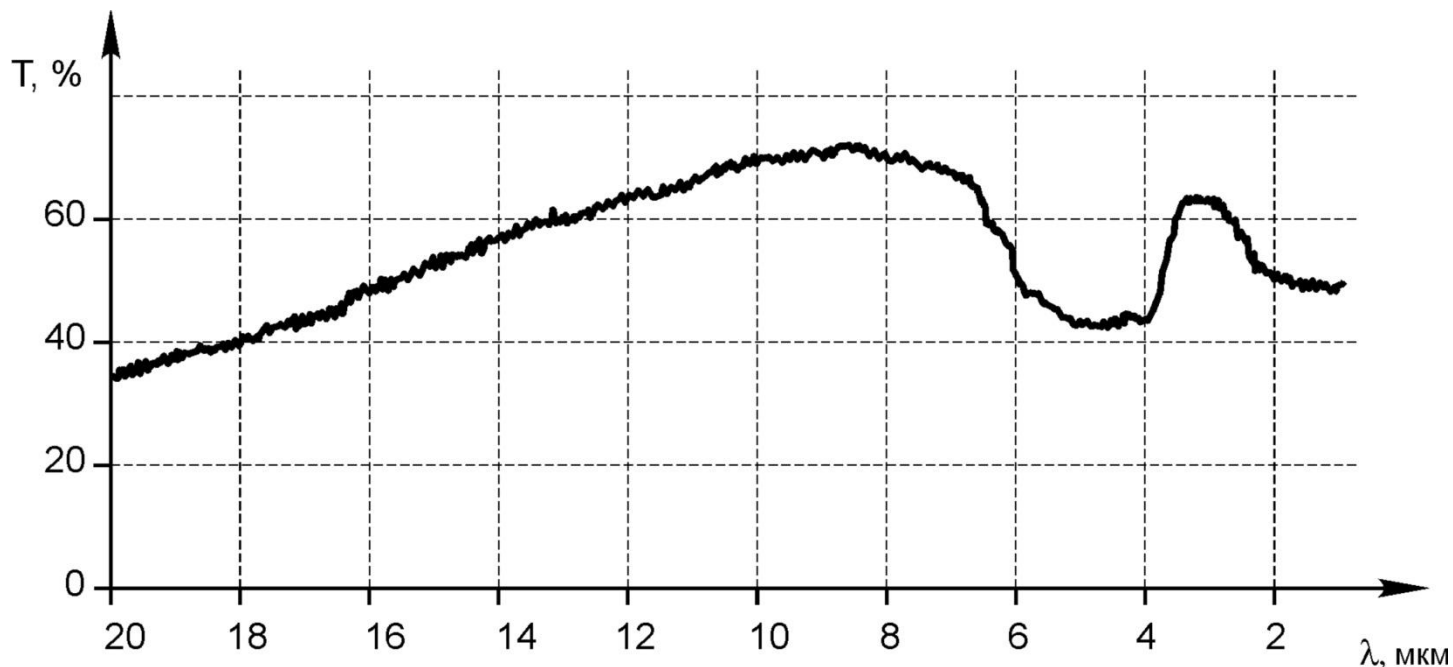
ЛЭФ, характерный для лазера ГОС-301

Лазерный эрозионный факел на стадии разлёта в вакууме

- ▶ Экспериментально установлено, что алмазоподобные пленки формируются только в зоне С расположенной на расстоянии 2-3 см при испарении графитовой мишени лазером Г-Ои-16-1 и на расстоянии 6-8 см для лазера ГОС-301.



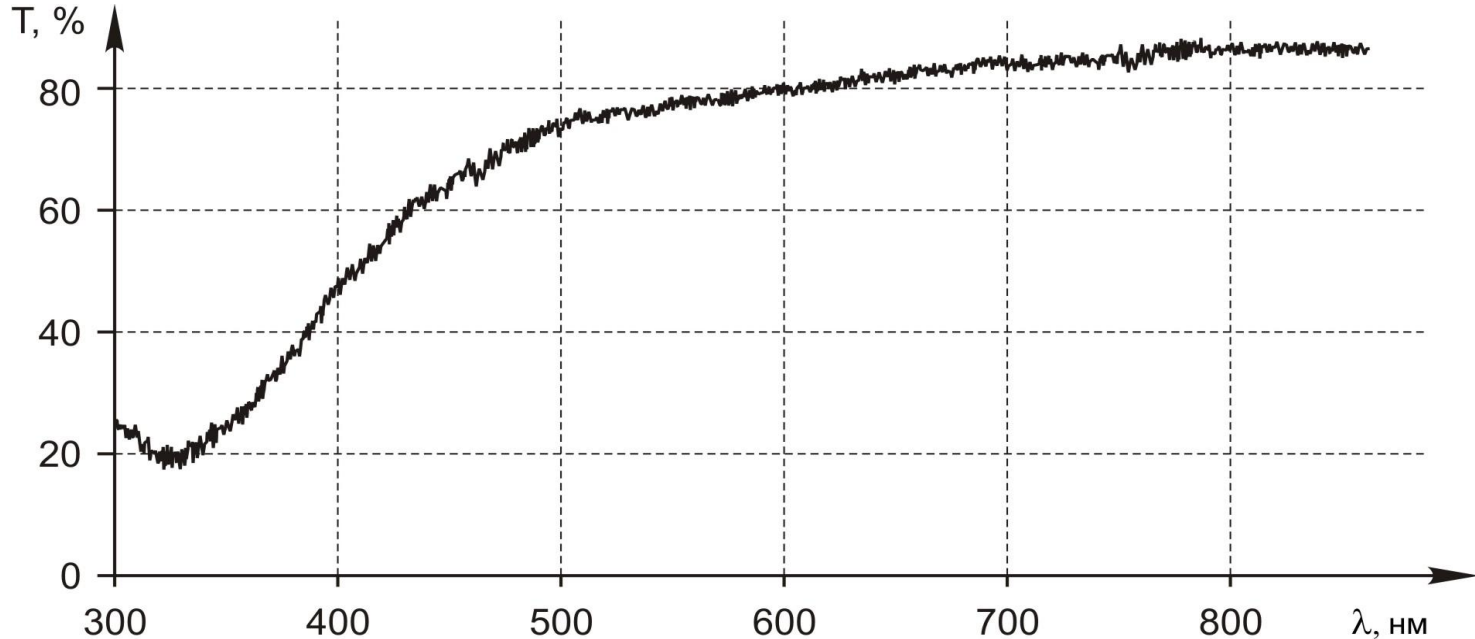
# Лазерный метод. Спектральный анализ



## ИК-спектр алмазоподобной пленки на германиевой подложке

- ▶ На рисунке представлен характерный ИК спектр АПП на германии толщиной 1 мкм, полученный лазерным методом. Пленки имеют хорошее пропускание во всем анализируемом диапазоне, которое составляет 50-60%. В диапазоне 3,0 ÷ 6,5 мкм хорошо видна широкая полоса поглощения ~ 19 ÷ 20 % с максимумом в районе 4,5 мкм, которую можно отнести к поглощению характерному для алмазных связей углерода. Столь сильное уширение полосы поглощения и не ярко выраженный её характер может быть связан с наложением отдельных колебаний  $\text{CH-}$ ,  $\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3-$  групп и наличием в структуре пленки составляющей с  $sp^2$ -гибридизацией атомов, а также  $\text{C}=\text{C}$  связи при  $\lambda = 5,63$  мкм.

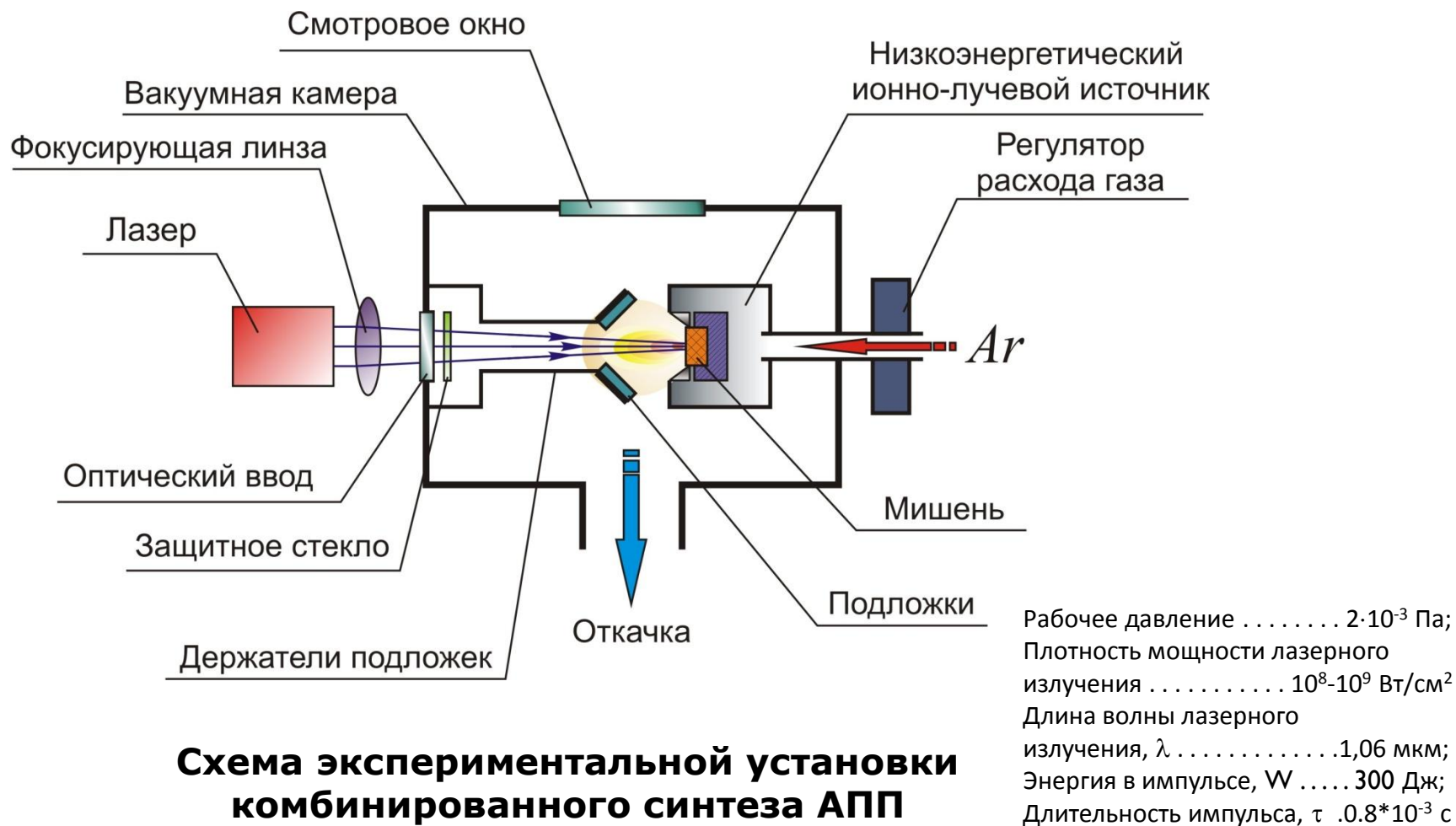
# Лазерный метод. Спектральный анализ.



## Характерный спектр пропускания АПП в видимой и УФ областях

- ▶ Из рис. 10. видно, что при пропускании 70 ÷ 80% в видимой и ближней УФ областях спектра АПП полученной лазерно-плазменным методом, в районе 320 нм имеется резкий пик поглощения. Смещение пика поглощения можно объяснить наличием в полученной плёнке различных модификаций углерода с совместным влиянием  $sp^2$  –  $sp^3$  гибридизированных атомов.

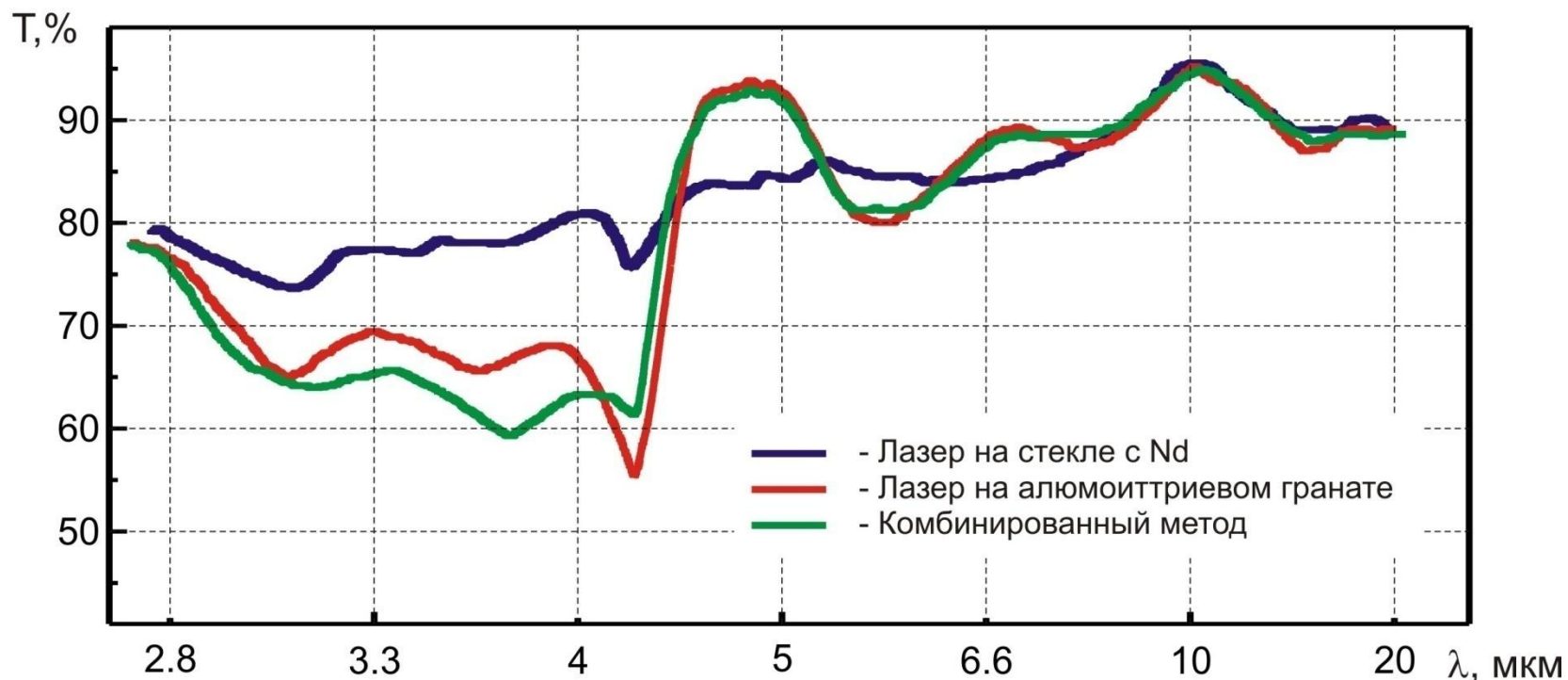
# Комбинированный метод. Оборудование.



**Схема экспериментальной установки  
комбинированного синтеза АПП**

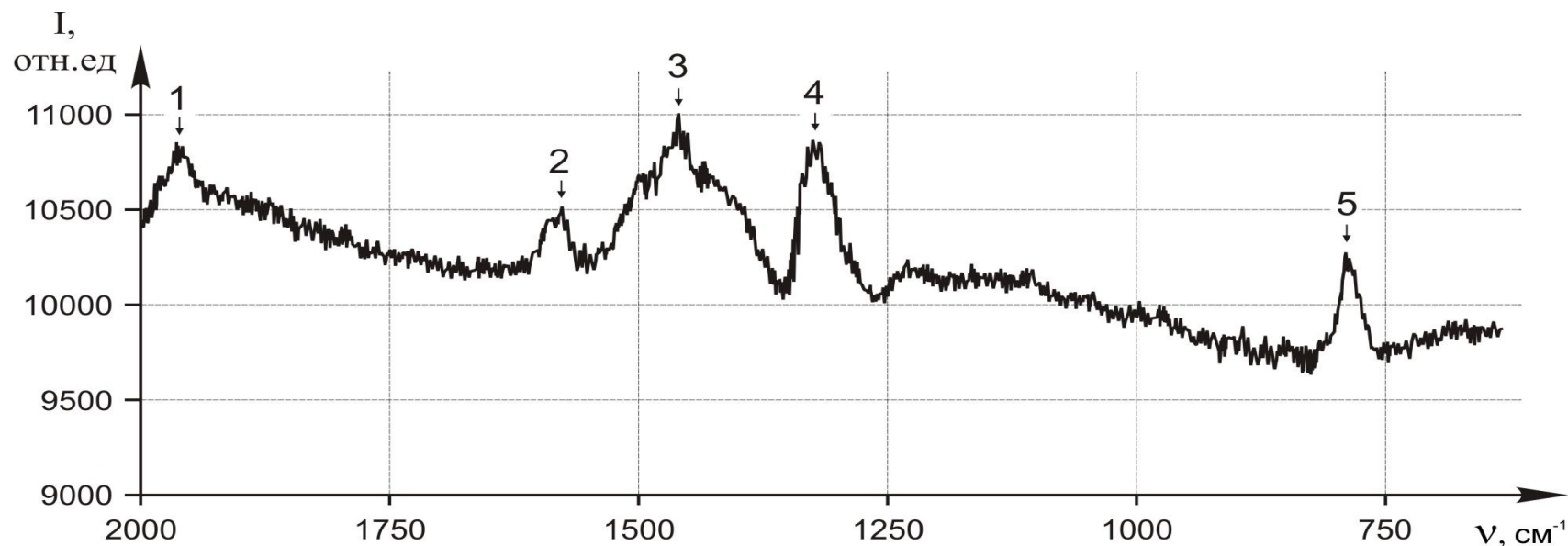


# Комбинированный метод. Спектральный анализ



**ИК-спектр пропускания АПП на подложках из кремния, полученных лазерно-плазменным и комбинированным методом (толщина покрытия  $d \sim 200$  нм)**

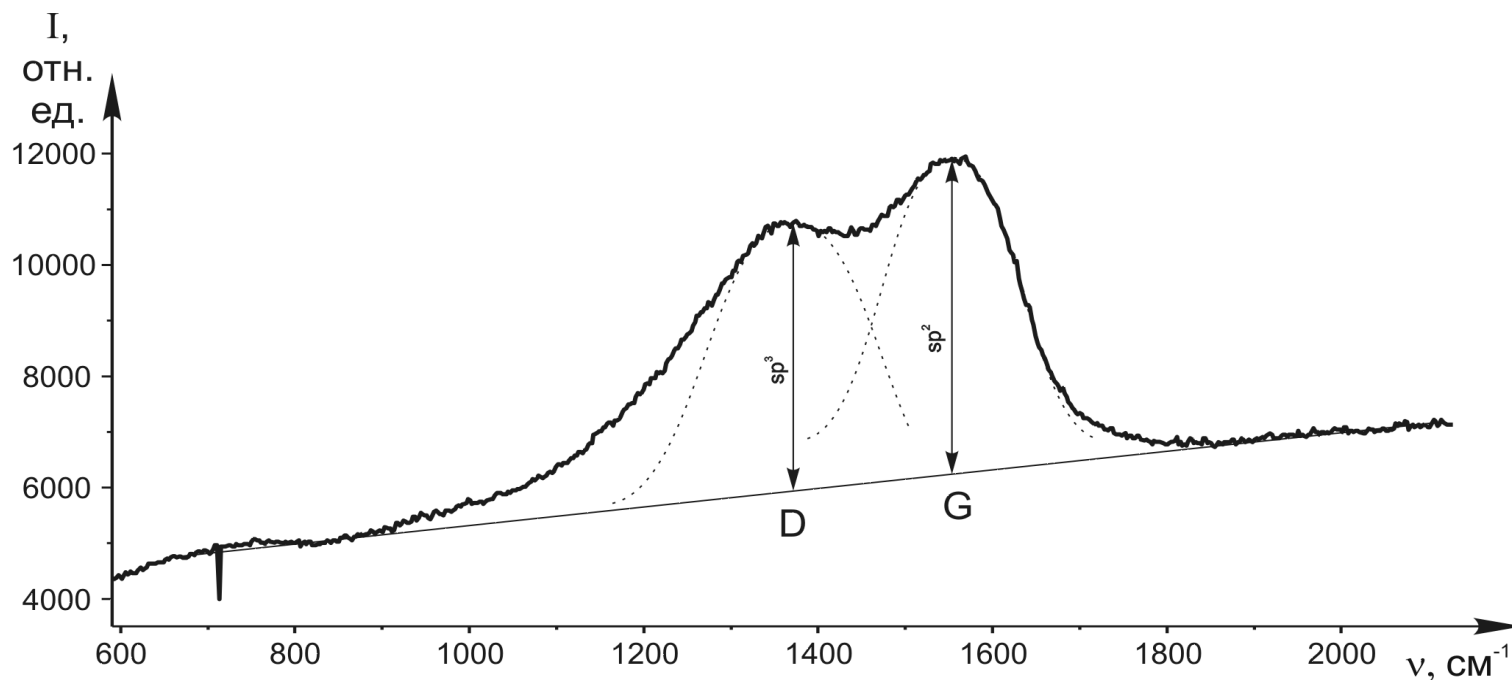
# Комбинированный метод. Спектральный анализ



**Характерный спектр комбинационного рассеяния АПП, полученных комбинированным методом**

- В спектре отчетливо выражен пик 4  $\sim 1338 \text{ см}^{-1}$  характерный для мелкодисперсных частиц алмаза ( $sp^3$ -гибридизация атомов). Пик 1 с  $\sim 1960 \text{ см}^{-1}$  принадлежит С=С связи. Пик 2 с  $\sim 1570 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии в полученной плёнке  $sp^2$  гибридизированных атомов. Пик 3 с  $\sim 1455 \text{ см}^{-1}$  обусловлен совместным влиянием  $sp^3$  и  $sp^2$  связей.

# Комбинированный метод. Спектральный анализ



**Оценка содержания алмазной фазы**

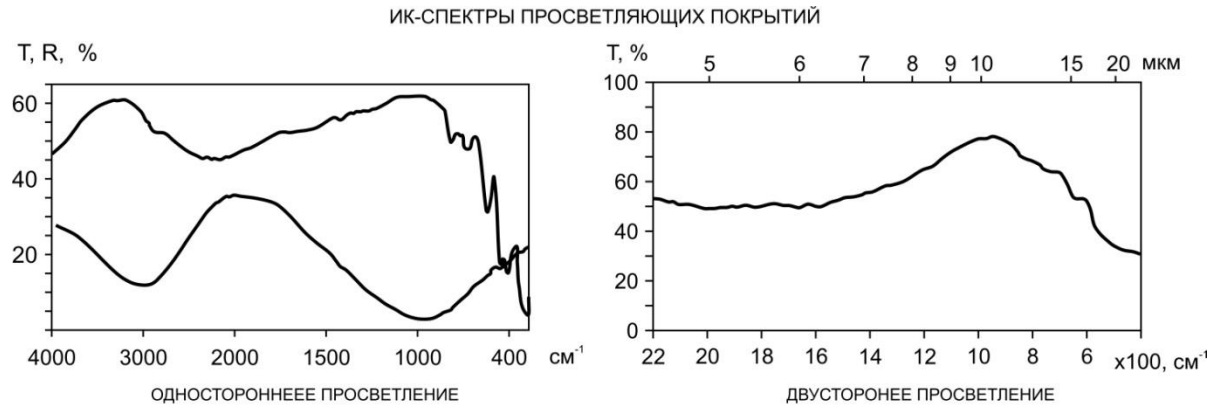
- Содержание алмазной фазы в АПП пленках, полученных на подложках из кремния и ситалла с помощью лазерного распыления графитовой мишени, оценивалось по соотношению интегральных интенсивностей полос (D) с максимумом в области  $1245 \div 1360 \text{ см}^{-1}$  и (G) с максимумом в области  $1540 \div 1600 \text{ см}^{-1}$  как показано на рисунке 14. Максимальное содержание алмазной фазы в получаемых пленках  $85 \div 87\%$ .

# Оптические характеристики алмазоподобных пленок сформированных различными методами

## ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК (подложка – Ge, Si, стекло К8, ОС-4)

Показатель преломления, n (ионно-лучевой метод)	1,920 .. 2,510
Показатель преломления, n (лазерный метод)	2.050 .. 2,220
Показатель преломления, n (комбинированный метод)	<u>2.812 .. 2,831</u>
Показатель преломления, n (магнетронный метод синтеза из газовой фазы)	2.120 .. 2,340
Показатель преломления, n (магнетронный метод синтеза из карбиносодержащих мишеней)	<u>2.400 .. 2.410</u>
Содержание алмазоподобной фазы, %	85 - 87
Коэффициент трения (пара трения: пленка-сталь ШХ-15)	0,18 - 0, 19
Прочность адгезионного соединения, МПа	46 - 50
Микротвёрдость, ГПа	75-80
Толщина покрытия, мкм	0,6 – 0,8

# Формирование интерференционных покрытий



Расчет коэффициента пропускания многослойной структуры (модель фильтра Фабри-Перо)

$$T = \frac{T_0}{1 - F \sin^2 \varphi}, \text{ где}$$

$$T_0 = \frac{(1 - R_1) \cdot (1 - R_2)}{(1 - \bar{R})^2}; \quad \bar{R} = \sqrt{R_1 R_2};$$

$$F = \frac{4R}{(1 - R)^2}; \quad \varphi = \frac{\pi \lambda_0}{2 \lambda} l - \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}.$$

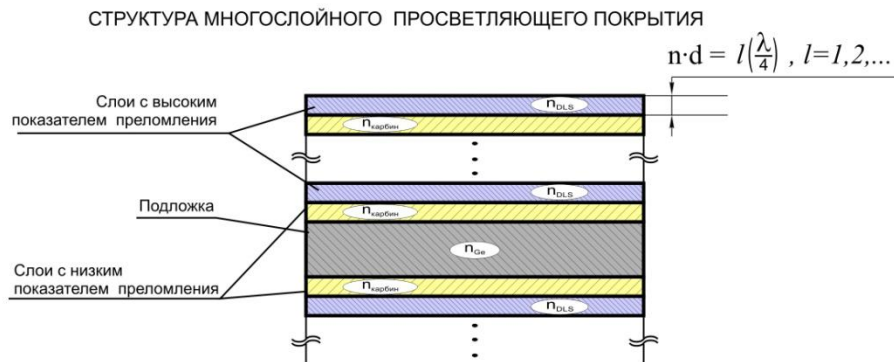
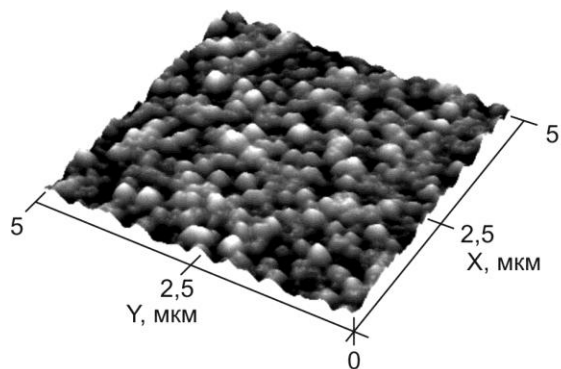


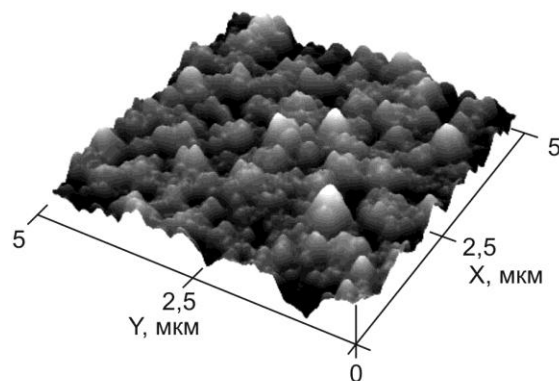
Рис.21- Структура и спектральные характеристики оптических многослойных покрытий на основе углерода

# Морфологические свойства покрытий

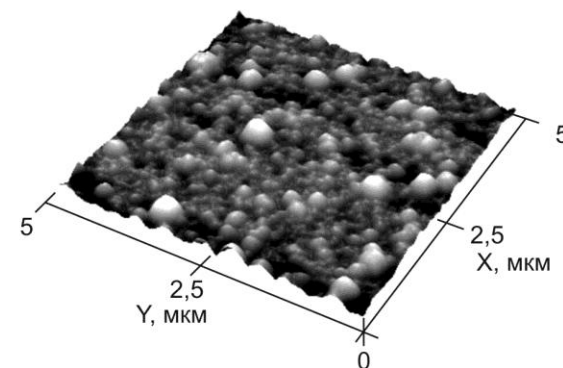
---



а) метод ионно-лучевого синтеза



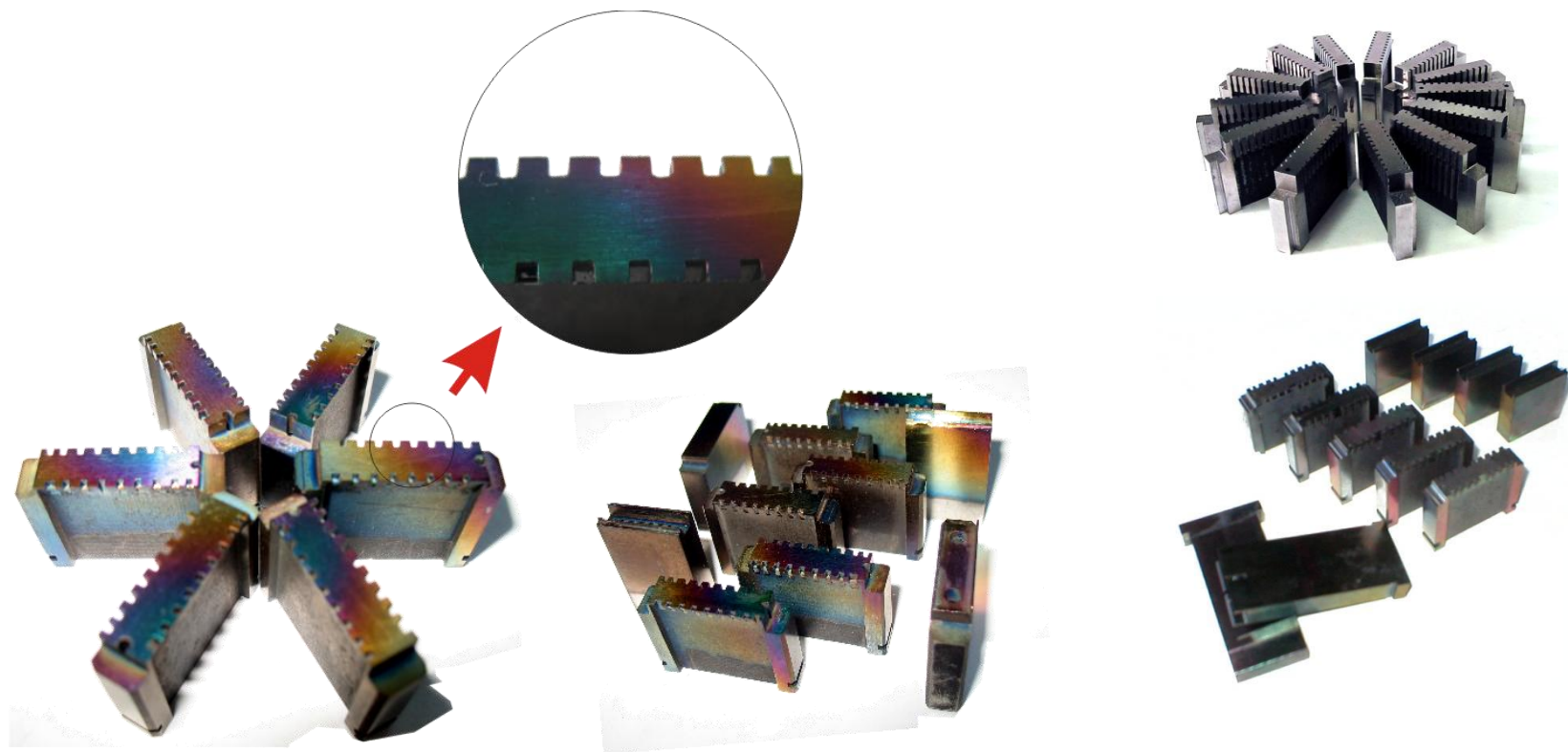
б) лазерный метод



в) комбинированный метод

Морфология алмазоподобных покрытий

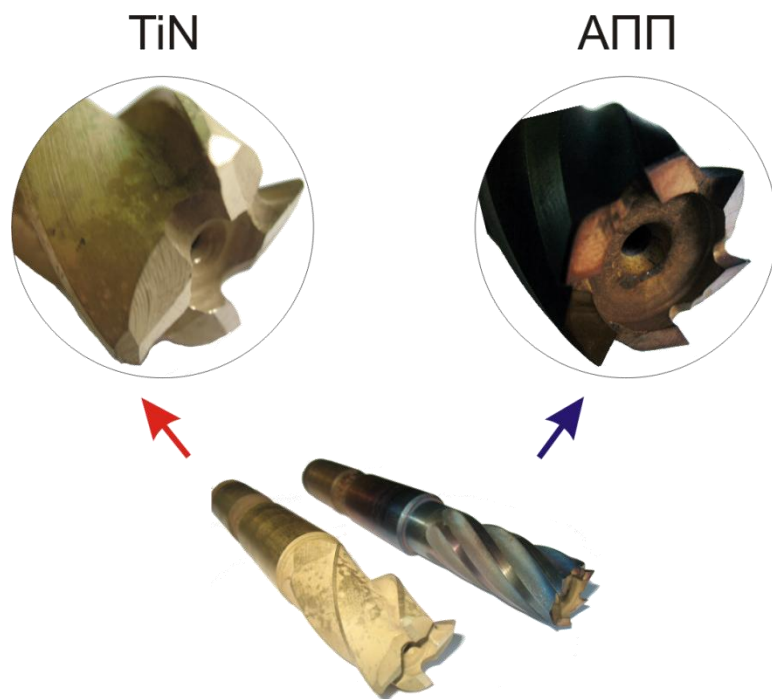
# Практическое применение



Штампы матриц пресс-форм с нанесенным легированным алмазоподобным покрытием, предназначенные для вырубki выводов микросхем (НПО «Интеграл»)



# Практическое применение



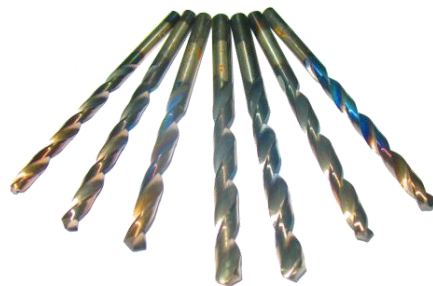
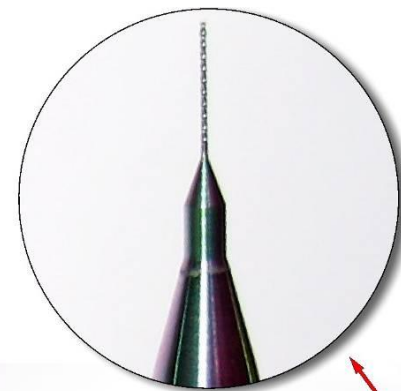
Фрезы с нанесенным легированным алмазоподобным покрытием



Проволочные волокна с нанесенным легированным алмазоподобным покрытием (РУП «БМЗ»), г. Жлобин



# Практическое применение



Сверла и микро-сверла с нанесенным легированным  
алмазоподобным покрытием  
(совместная работа с Национальным Университетом Формоза, город Хувей, Тайвань)



# Практическое применение



Модифицированные и восстановленные прецизионные узлы трения (плунжерные пары дизельных двигателей, иглы форсунок). Покрытие состоит из трех последовательно размещенных слоев: нитрида титана, меди и политетрафторэтилена.

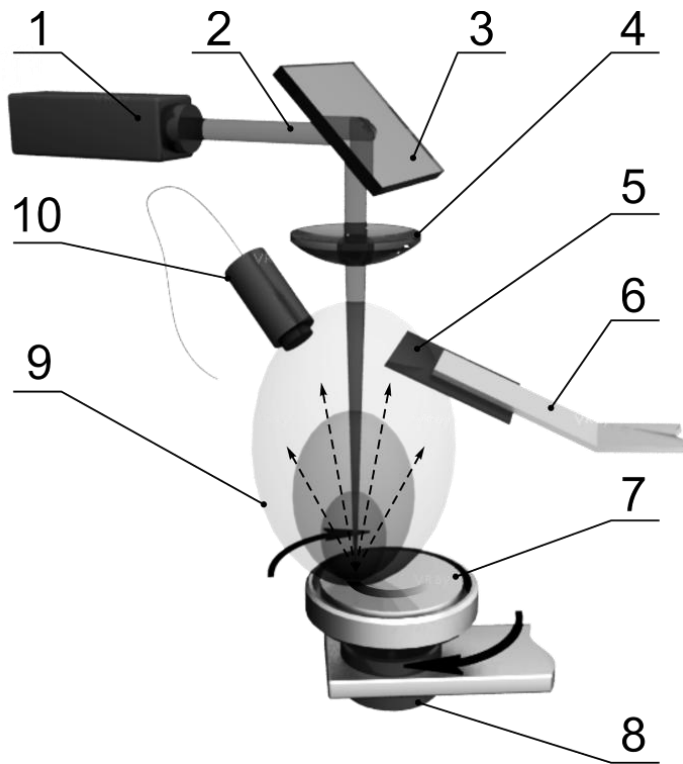


---

# **ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ЛАЗЕРНЫМ МЕТОДОМ**



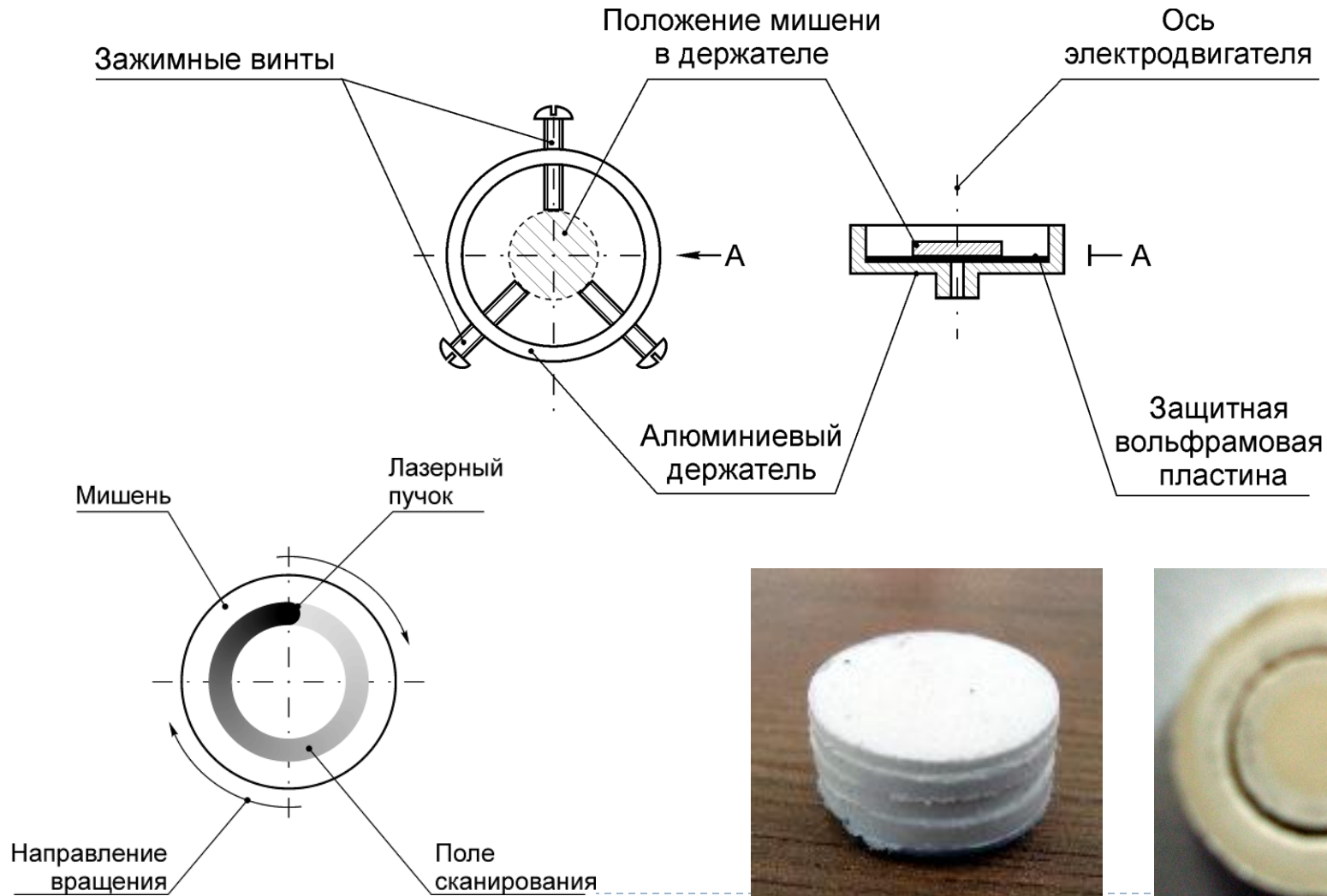
# Оборудование для формирования полимерных покрытий лазерным методом



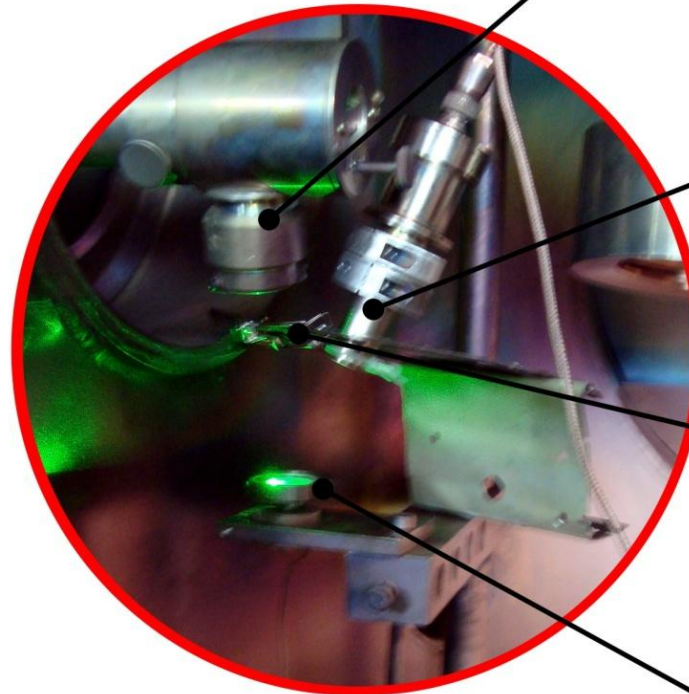
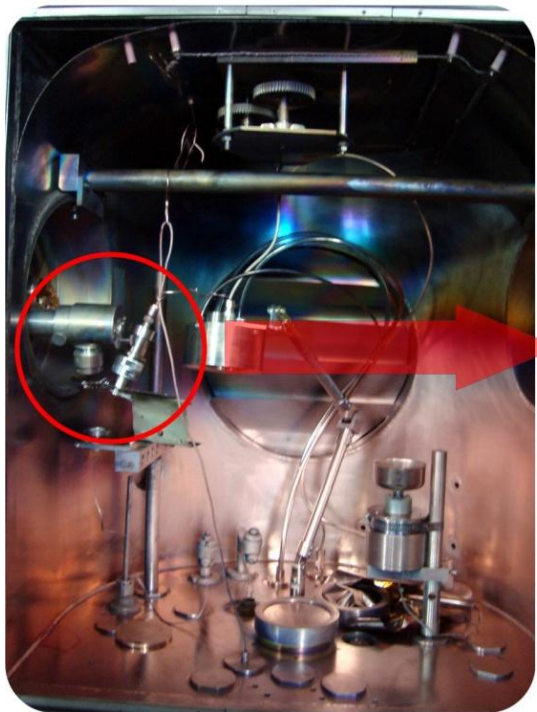
- 1 – лазер; 2 – лазерный луч; 3 – поворотное зеркало;  
4 – фокусирующая линза;  
5 – подложка; 6 – держатель подложки;  
7 – полимерная мишень; 8 – электродвигатель;  
9 – лазерный эрозионный факел; 10 – кварцевый измеритель толщины

Характеристики лазера L-2137U+HG-5 :  $\lambda_1 = 1,06$  мкм,  $\lambda_2 = 0,532$  мкм,  $\lambda_3 = 0,355$  мкм,  $\lambda_4 = 0,266$  мкм,  $\lambda_5 = 0,213$  мкм. Оптический квантовый генератор работает в режиме свободной генерации, а также в режиме модулированной добротности. Длительность импульса накачки в режиме свободной генерации составляет 100 мкс. В режиме модулированной добротности длительность импульса основной гармоники – 7 нс, 2-й гармоники – 6 нс, 3-й гармоники – 5 нс, 4-й гармоники – 6 нс, 5-й гармоники – 7 нс. Максимальная энергия лазерного импульса в системе генератор-усилитель в режиме модулированной добротности составляет для  $\lambda_1$  – 790 мДж;  $\lambda_2$  – 448 мДж;  $\lambda_3$  – 222 мДж;  $\lambda_4$  – 120 мДж;  $\lambda_5$  – 21 мДж. Расходимость лазерного излучения составляет 0,8 мРад. Лазерное излучение указанных гармоник является линейно-поляризованным.

# Конструкция держателя мишени



# Распыление фторопластовых и графит-фторопластовых мишеней



Оптический ввод  
лазерного излучения

Кварцевый  
измеритель  
толщины

Подложки

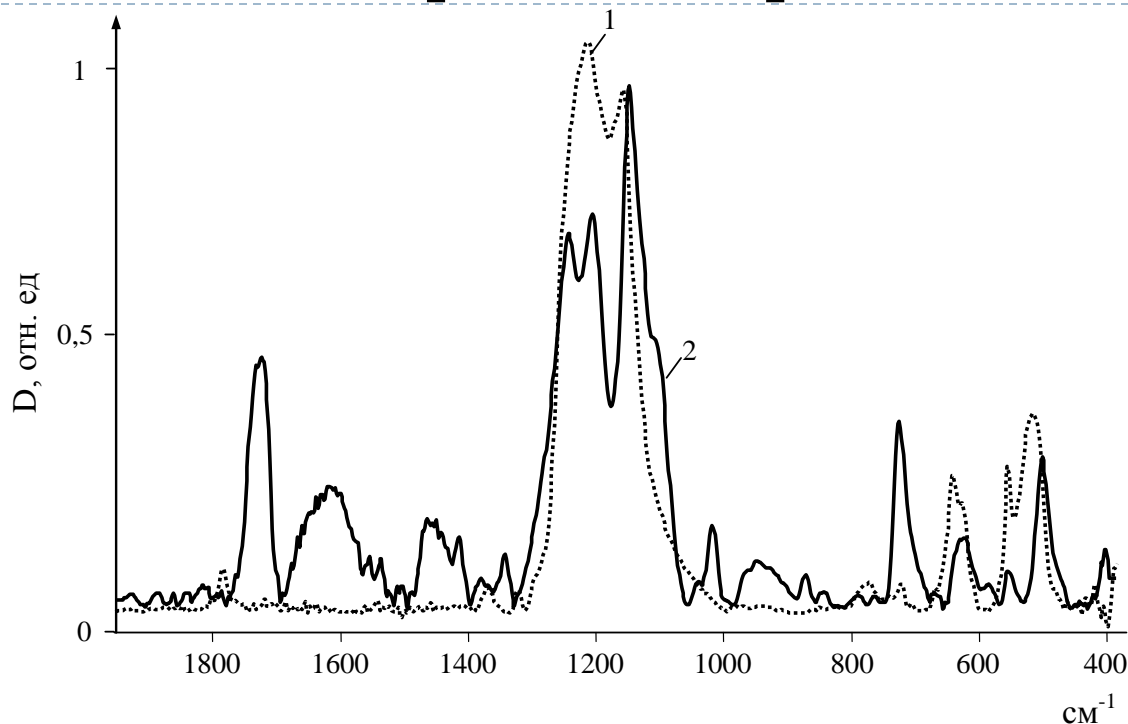
Вращающаяся  
полимерная  
мишень

Расположение полимерной мишени и подложек при  
нанесении покрытий



# Исследование молекулярной структуры осаждаемых полимерных покрытий

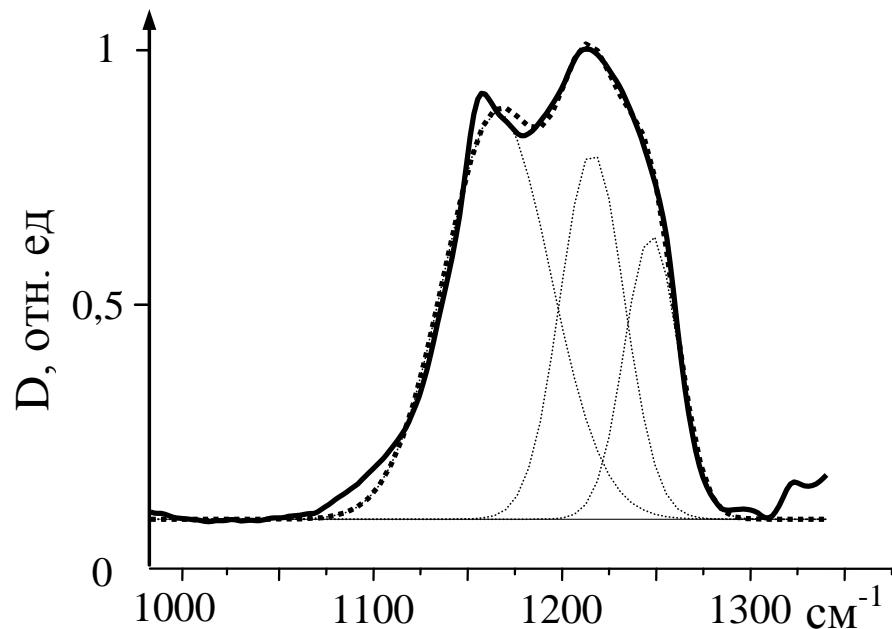
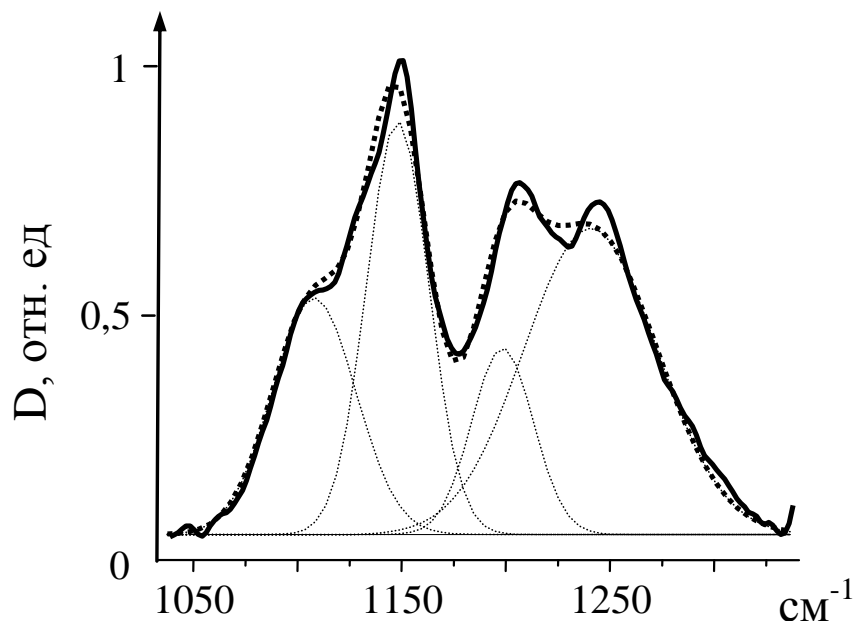
Формула фторопласта  
 $(CF_2=CF_2)_n$



Характерные ИК-спектры ПТФЭ покрытий: 1 – электронно-лучевое диспергирование; 2 – лазерное диспергирование мишени ПТФЭ – графит (1:1)

Лазерное диспергирование, в сравнении с электронно-лучевым, способствует осаждению более аморфных полимерных слоев. На это же указывает расчет соотношения значений оптических плотностей полос поглощения при 625 и 638 см<sup>-1</sup>. Данные полосы связывают с наличием дефектной структуры макромолекул (участки цепи, где происходят взаимные переходы между право- и левовращающимися спиралями), обусловленной термическим воздействием, и с наличием регулярной спирали макромолекул соответственно.

# Исследование молекулярной структуры осаждаемых полимерных покрытий



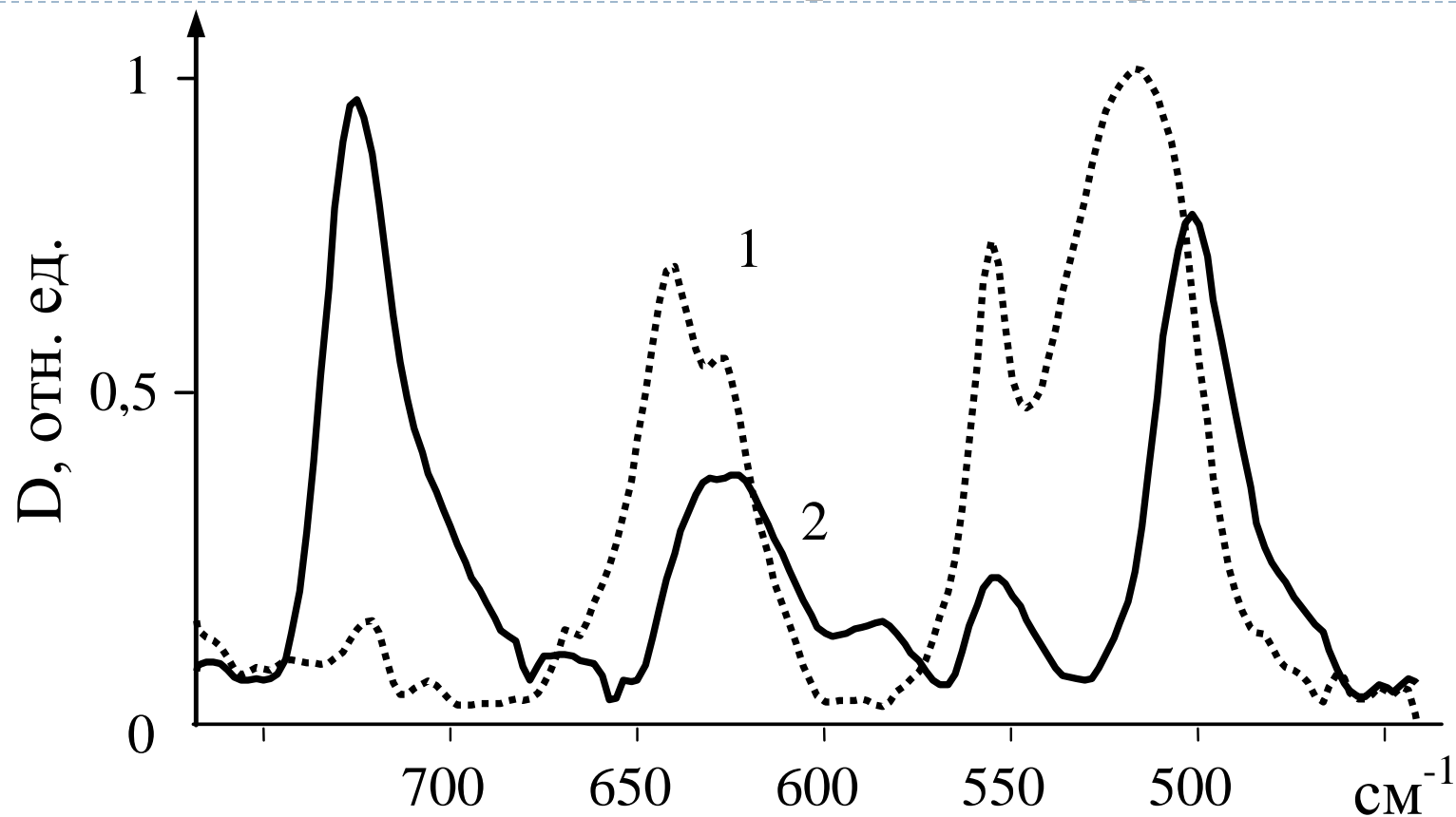
Участки ИК-спектра покрытия ПТФЭ сформированного лазерным диспергированием ПТФЭ-графитовой (1:1) мишени, соответствующие наличию эфирных групп

Характерные полосы для фторопласта  $\nu = 1155 \text{ cm}^{-1}$  и  $1210 \text{ cm}^{-1}$



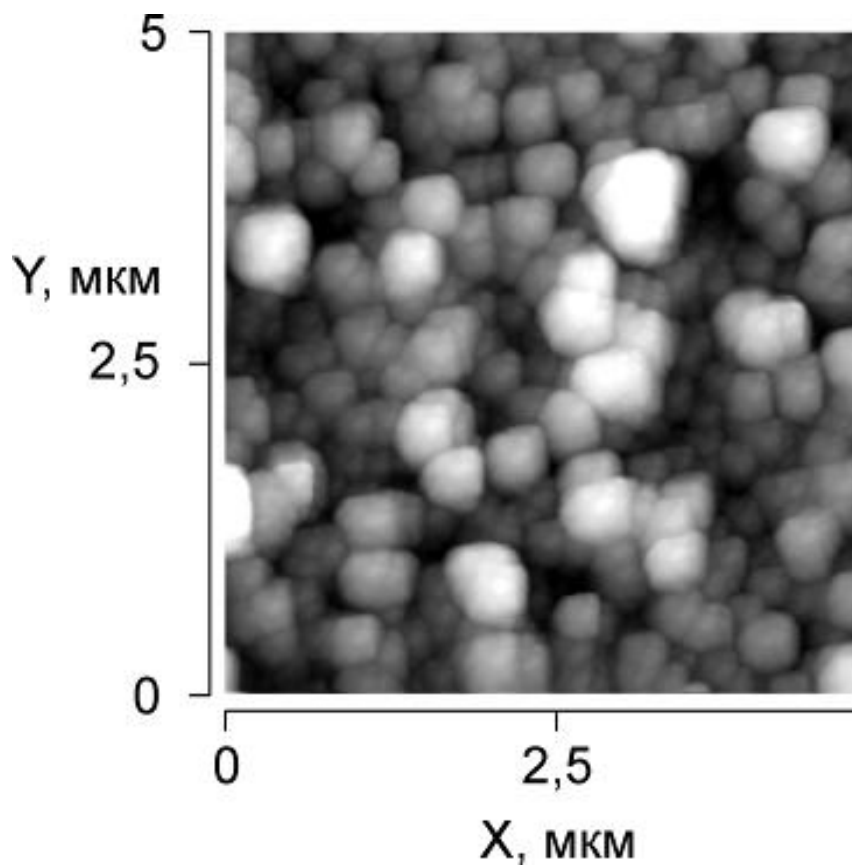


# Исследование молекулярной структуры осаждаемых полимерных покрытий

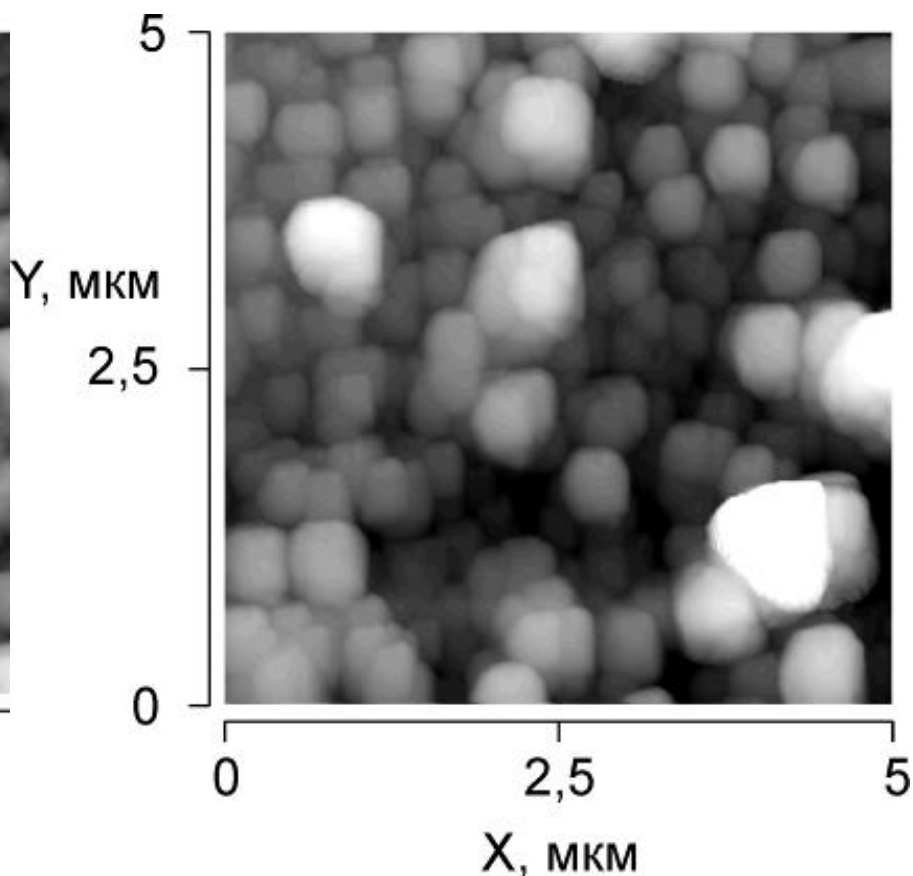


Характерные ИК-спектры ПТФЭ покрытий в низкочастотной области:  
1 – электронно-лучевое диспергирование; 2 – лазерное диспергирование мишени ПТФЭ – графит (1:1)

# Исследование морфологии осаждаемых полимерных покрытий



Морфология покрытия ПТФЭ+Графит на начальных стадиях роста

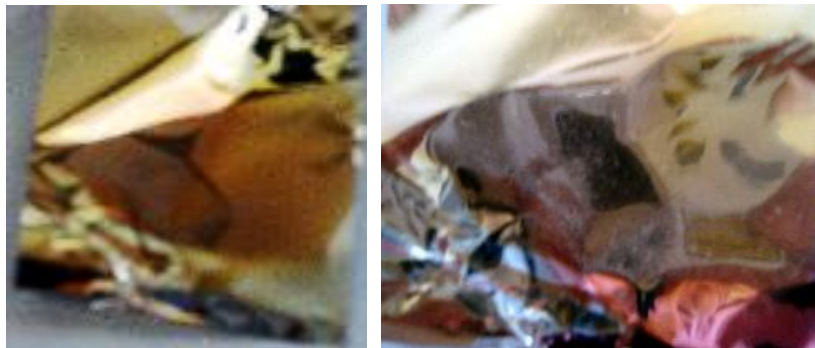


Морфология сформированного покрытия ПТФЭ+Графит



# Образцы полимерных покрытий

---



Подложка из  
металлизированного  
лавсана с покрытием



Подложка из стекла с  
покрытием

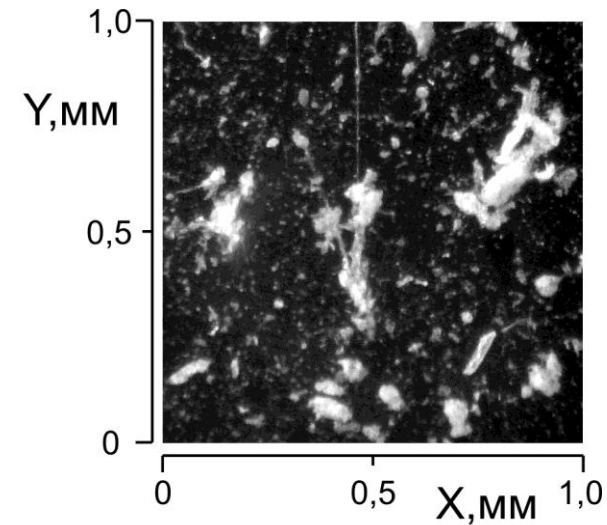
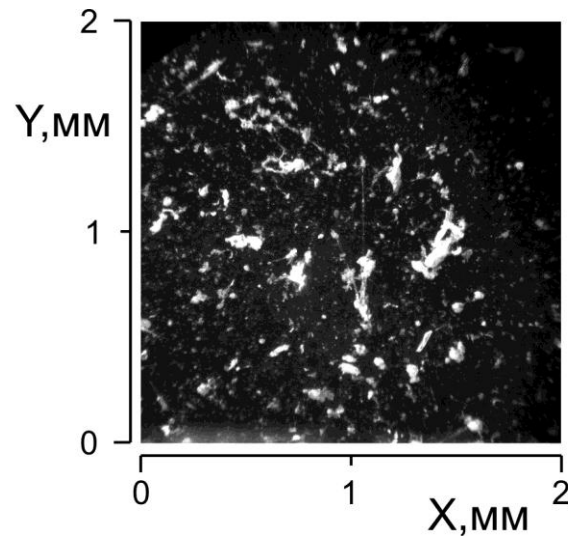
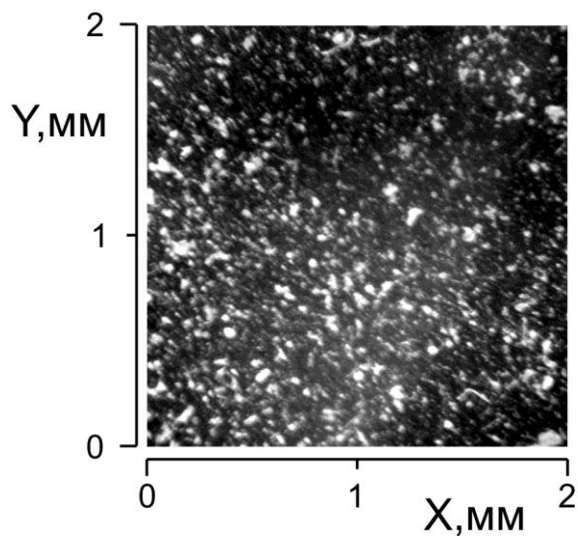


Подложка из полированного кремния с покрытием

---



# Исследование поверхности осаждаемых полимерных покрытий методами оптической микроскопии



Снимки поверхности покрытий полученные оптическим микроскопом



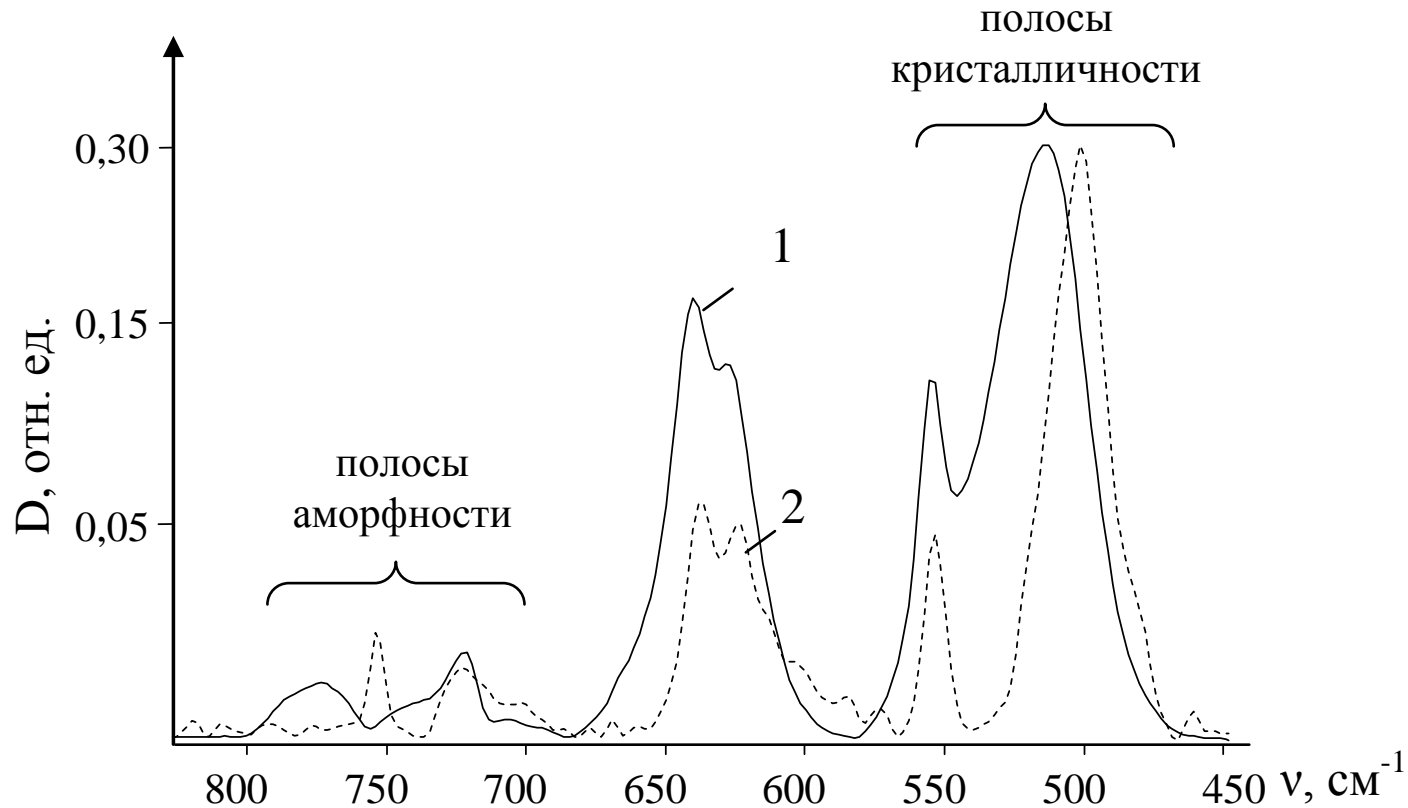
# Исследование молекулярной структуры осаждаемых полимерных покрытий

Изменение значений относительных оптических плотностей аналитических полос поглощения в ИК-спектрах МНПВО покрытий ПТФЭ (нормировка по полосе 1150 см<sup>-1</sup>)

Тип аналитических полос поглощения	Частота см <sup>-1</sup>	Значение относительной оптической плотности в зависимости от способа формирования	
		Лазерное диспергирование*	Электронно-лучевое диспергирование
Полосы кристалличности	516; 502*	0,398	0,277
	555; 553*	0,146	0,133
Полосы аморфности	735; 723*	0,044	0,014
	777; 753*	0,068	0,024
Соотношение значений оптических плотностей	735/516 и 777/516	–	0,049 и 0,086
	735/555 и 777/555	–	0,102 и 0,179
	723/502 и 753/502	0,11 и 0,171	–
	723/553 и 753/553	0,299 и 0,465	–

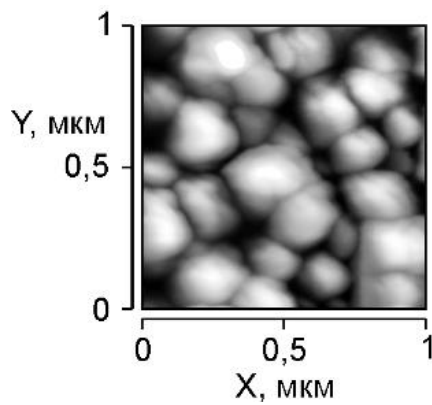
\* При лазерном способе осаждения покрытий, в сравнении с электронно-лучевым, в ИК-спектре наблюдается смещение полос поглощения аморфной и кристаллической фаз в низкочастотную область.

# Исследование молекулярной структуры осаждаемых полимерных покрытий



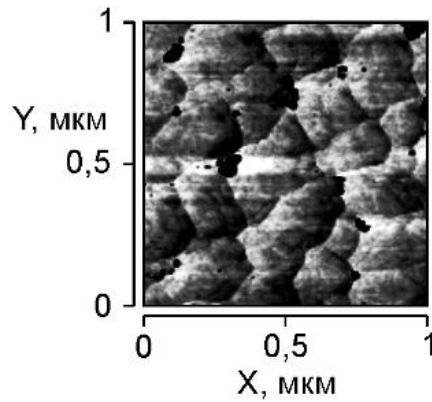
ИК-спектры покрытий: 1 – электронно-лучевое нанесение; 2 – лазерное нанесение

# Исследование морфологии осаждаемых полимерных покрытий

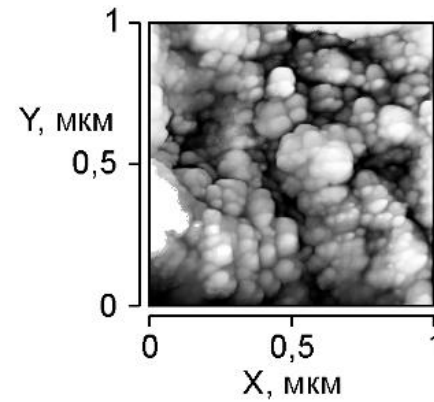


а

Электронно-лучевое нанесение

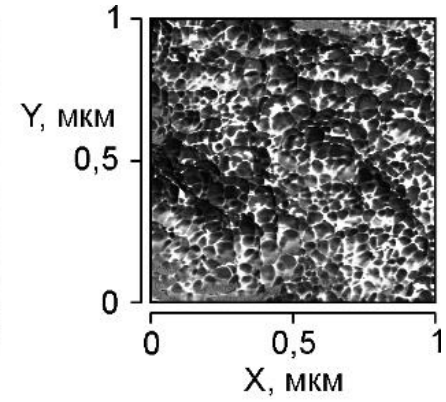


б



а

Лазерное нанесение



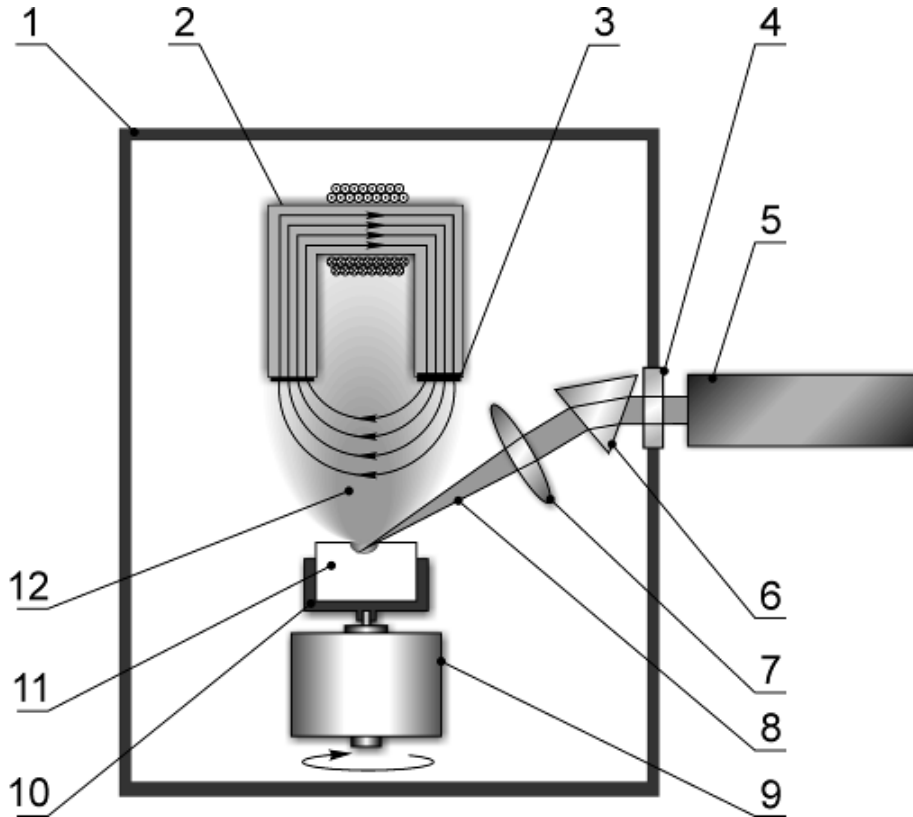
б

Морфология покрытий ПТФЭ полученных: а – морфология;  
б – фазовый контраст





# Исследование влияния магнитного поля на молекулярную структуру осаждаемых полимерных покрытий

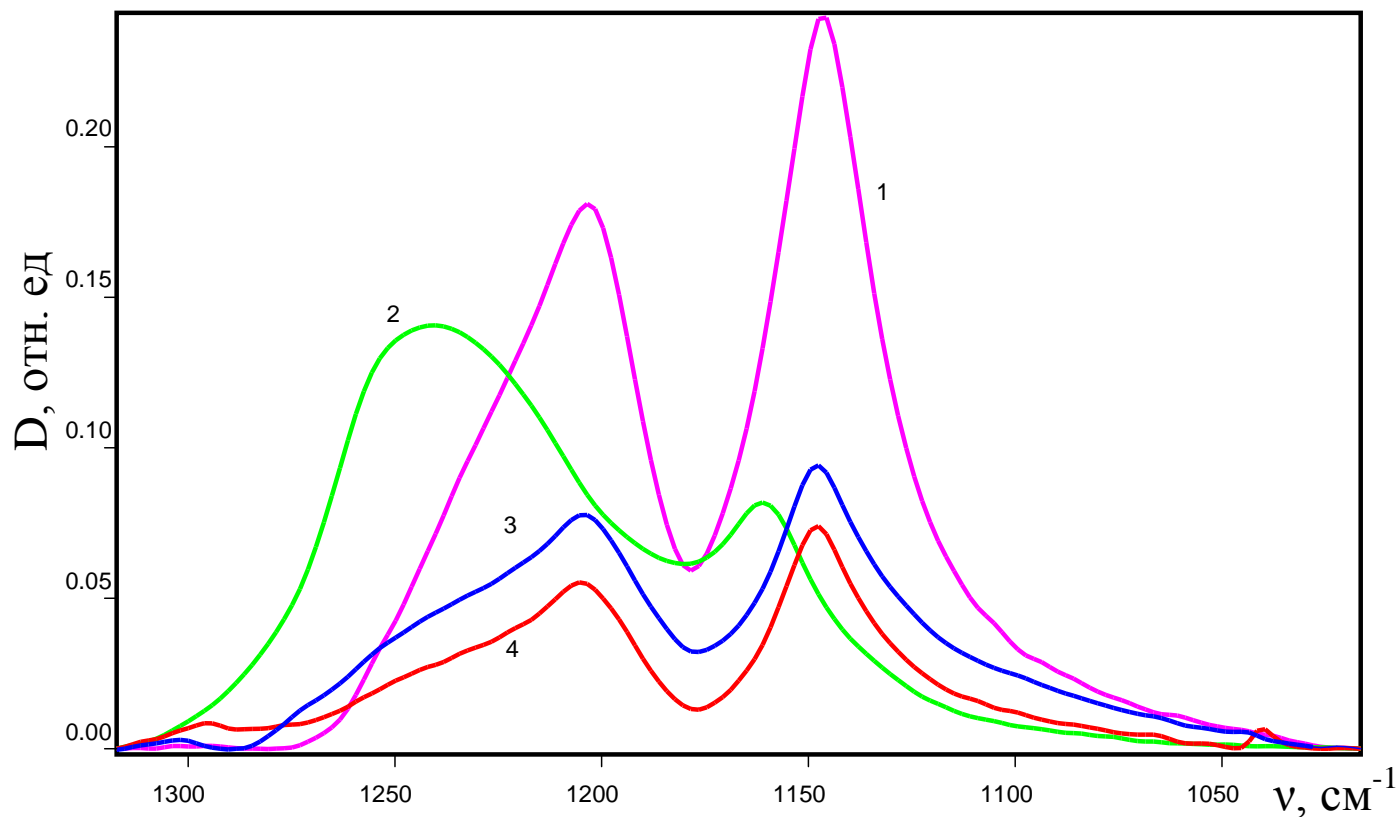


- 1 – вакуумная камера;
- 2 – электромагнит;
- 3 – подложки;
- 4 – вакуумный ввод;
- 5 – лазер;
- 6 – поворотная призма;
- 7 – фокусирующая линза;
- 8 – лазерный луч;
- 9 – электродвигатель;
- 10 – держатель мишени;
- 11 – полимерная мишень;
- 12 – продукты диспергирования

**Схема получения полимерных покрытий методом лазерного диспергирования в вакууме с магнитным ассистированием в магнитном поле**

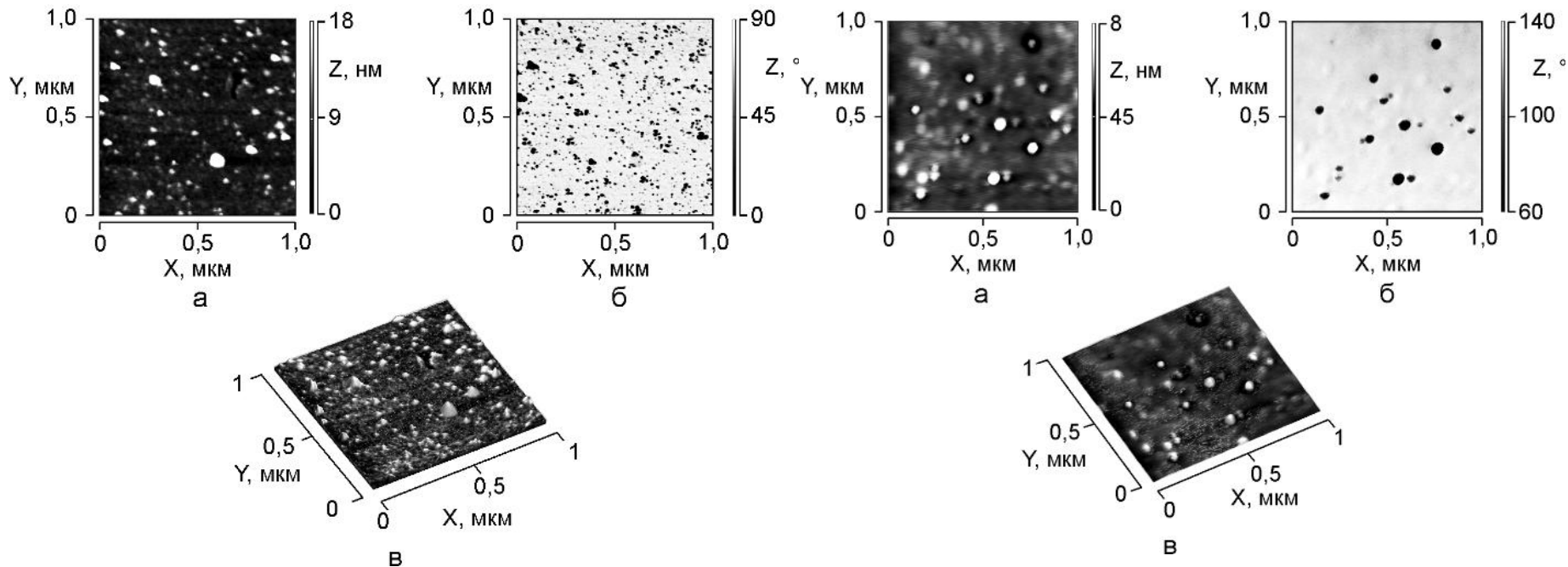


# Исследование влияния магнитного поля на молекулярную структуру осаждаемых полимерных покрытий



Инфракрасные спектры нарушенного полного отражения покрытий ПТФЭ: 1 – исходный порошок; 2 – покрытие, получаемое электронно-лучевым диспергированием; 3 – покрытие, формируемое лазерным диспергированием ( $\lambda = 584 \text{ нм}$ ) в магнитном поле; 4 – покрытие, формируемое лазерным диспергированием ( $\lambda = 584 \text{ нм}$ ) без магнитного поля

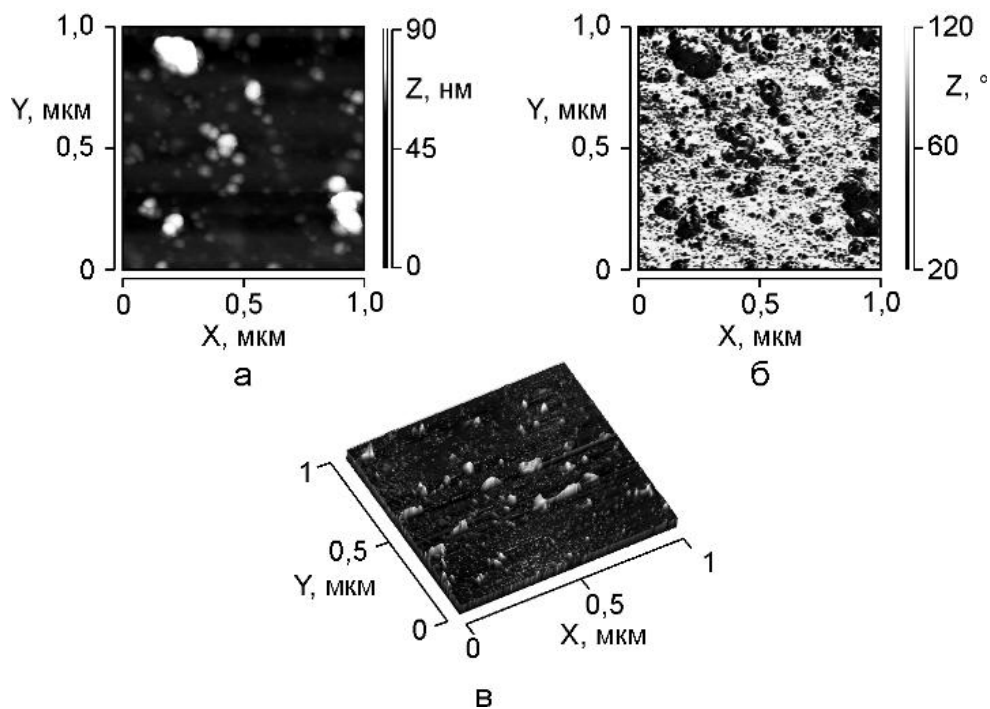
# Исследование влияния магнитного поля на морфологию осаждаемых полимерных покрытий



Морфология покрытий ПТФЭ полученных лазерным диспергированием **прессованной мишени**: а, в – морфология; б – фазовый контраст

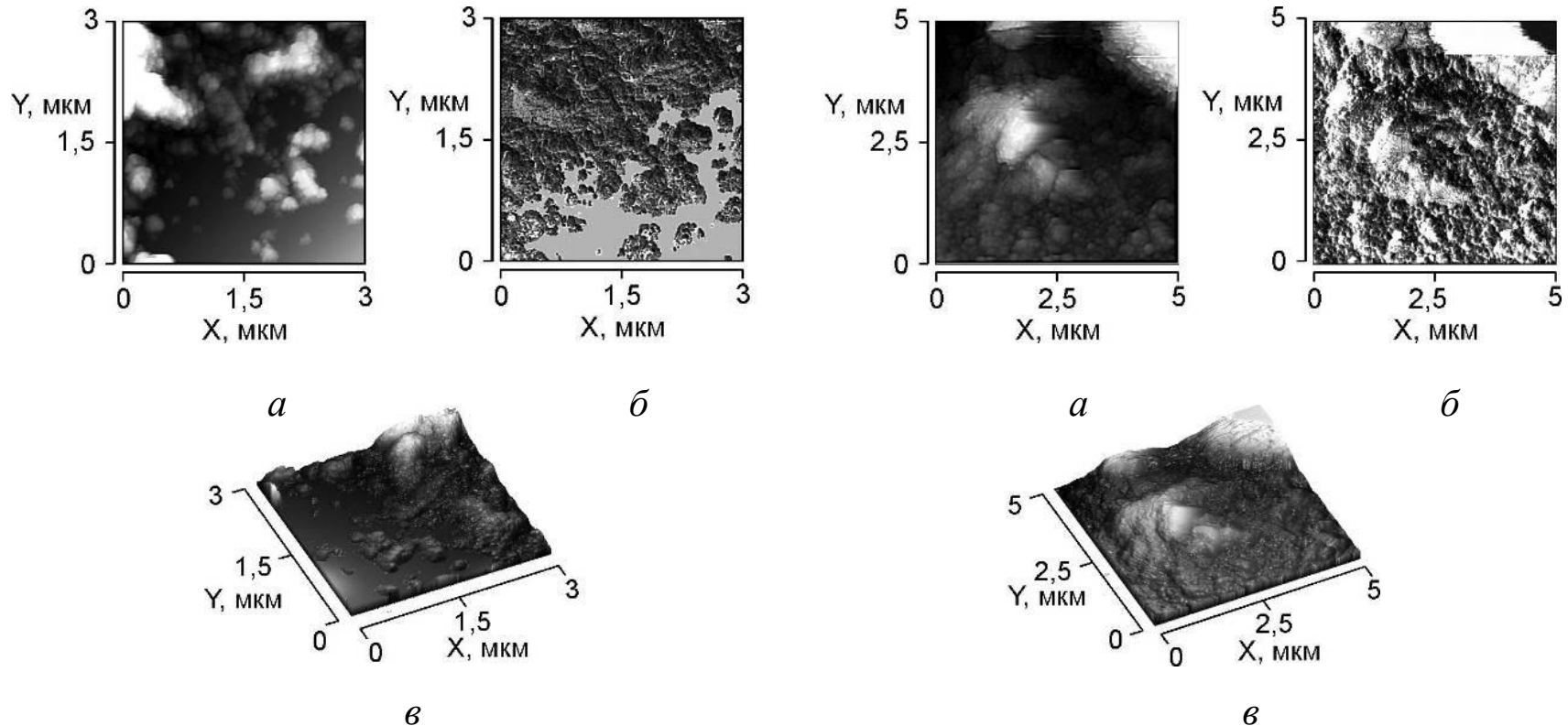
Морфология покрытий ПТФЭ полученных при воздействии магнитного поля на продукты лазерного диспергирования **прессованной мишени** (участок сканирования 1x1 мкм): а, в – морфология; б – фазовый контраст

# Исследование влияния магнитного поля на морфологию осаждаемых полимерных покрытий



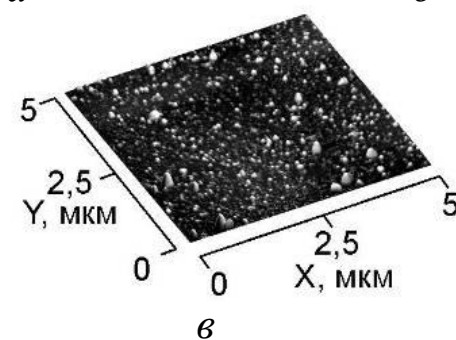
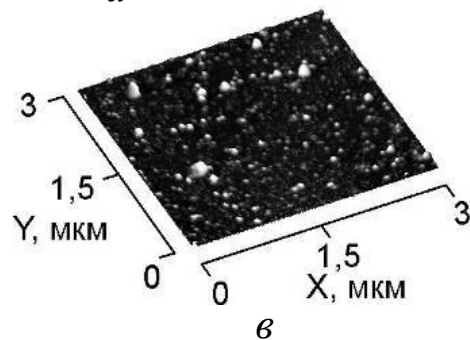
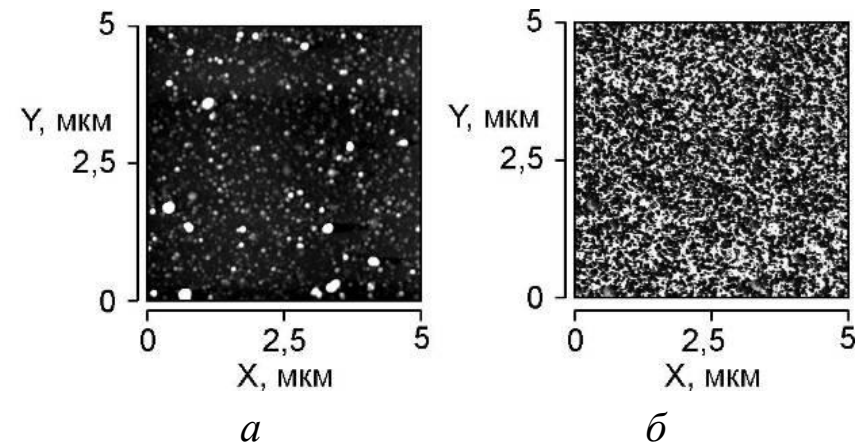
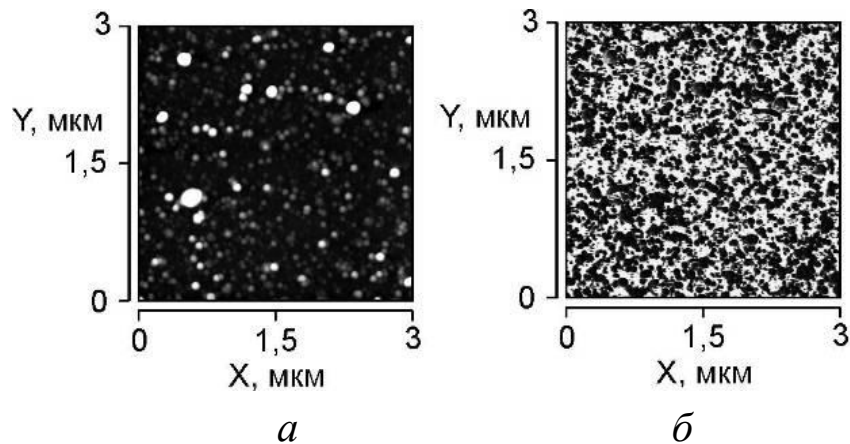
Морфология покрытий ПТФЭ полученных при воздействии магнитного поля на продукты лазерного диспергирования **монолитной мишени** (участок сканирования 1x1 мкм): а, в – морфология; б – фазовый контраст

# Морфология и структурные свойства покрытий сформированных лазерным диспергированием композиционных металл-полимерных мишеней



Морфология покрытий ПТФЭ (участки сканирования 3x3 и 5x5 мкм):  
а, в – морфология; б – фазовый контраст

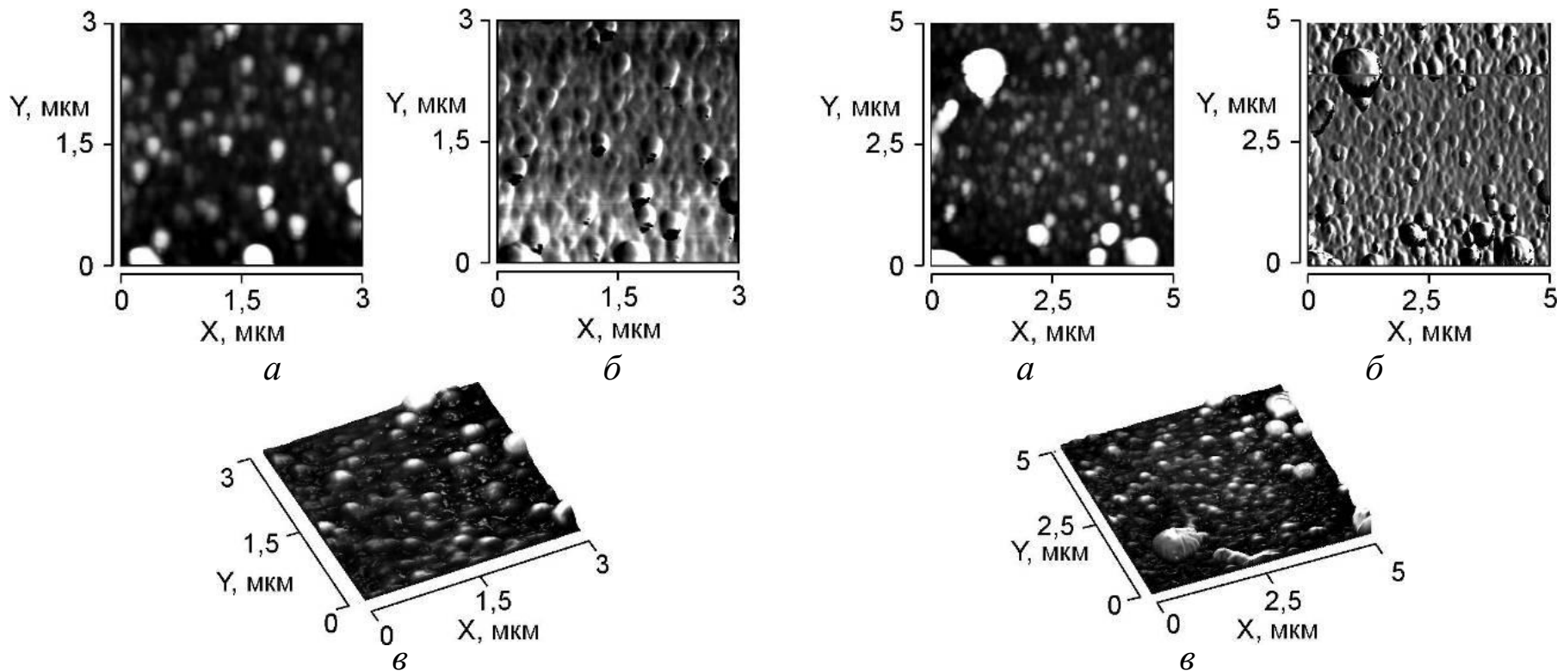
# Морфология и структурные свойства покрытий сформированных лазерным диспергированием композиционных металл-полимерных мишеней



Морфология покрытий ПТФЭ-Мо (участки сканирования 3x3 и 5x5 мкм): а, в – морфология; б – фазовый контраст

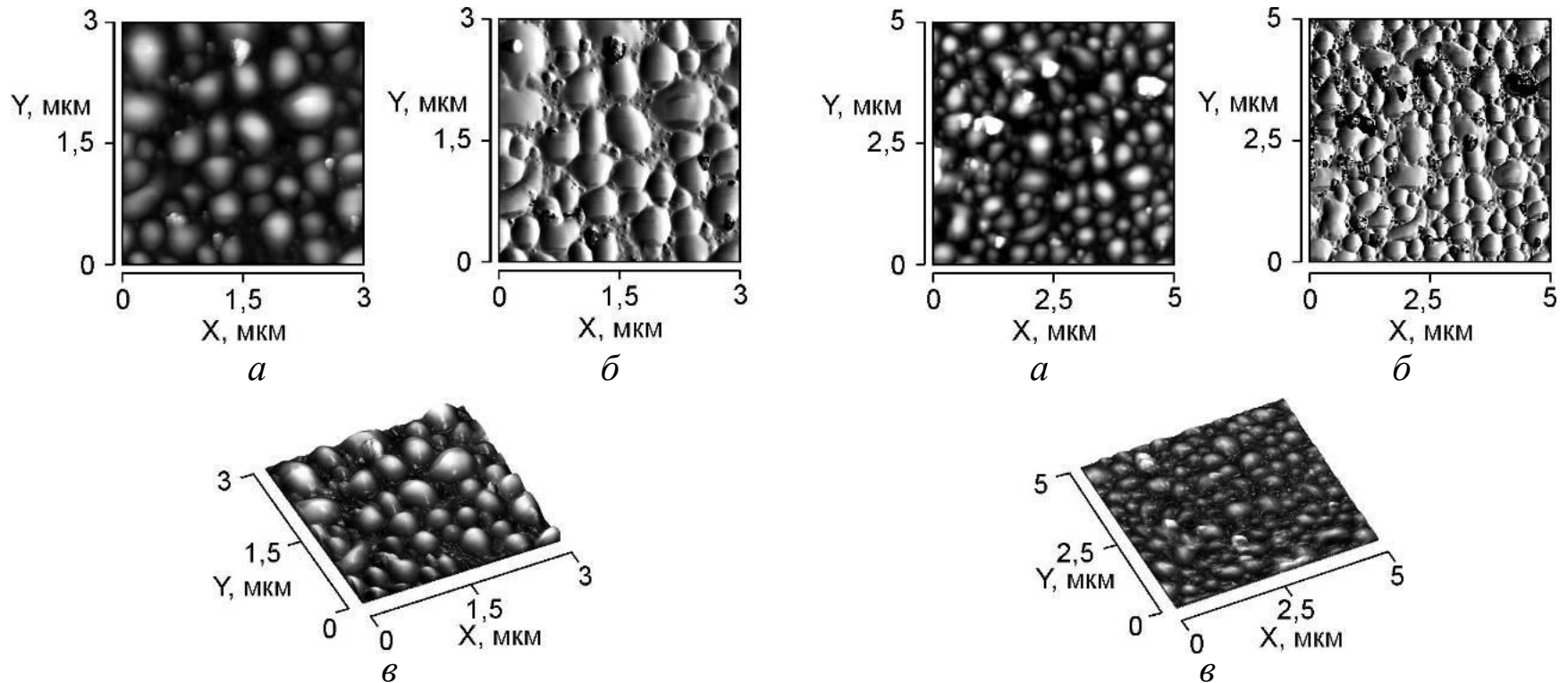


# Морфология и структурные свойства покрытий сформированных лазерным диспергированием композиционных металл-полимерных мишеней



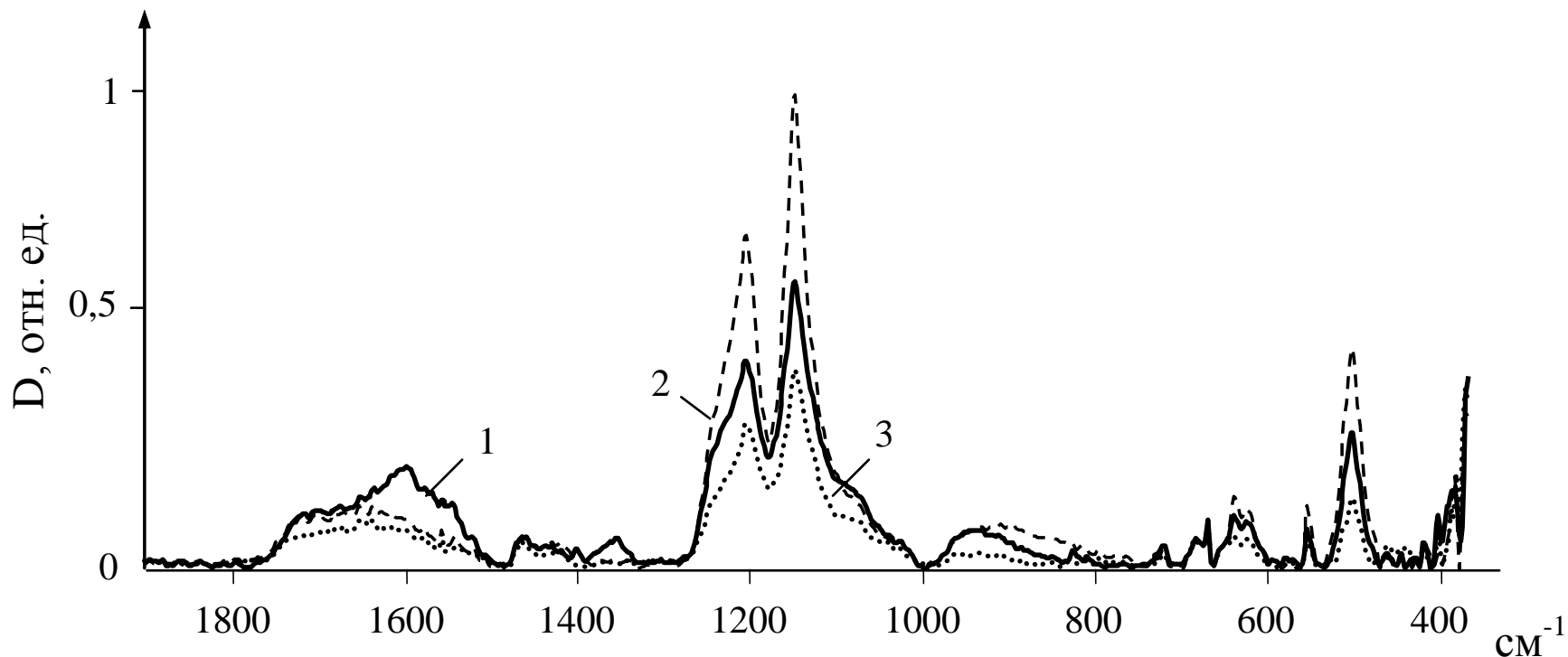
Морфология покрытий ПТФЭ-Си (участки сканирования 3x3 и 5x5 мкм): а, в – морфология; б – фазовый контраст

# Морфология и структурные свойства покрытий сформированных лазерным диспергированием композиционных металл-полимерных мишеней



Морфология покрытий ПТФЭ-Fe (участки сканирования 3x3 и 5x5 мкм): а, в – морфология; б – фазовый контраст

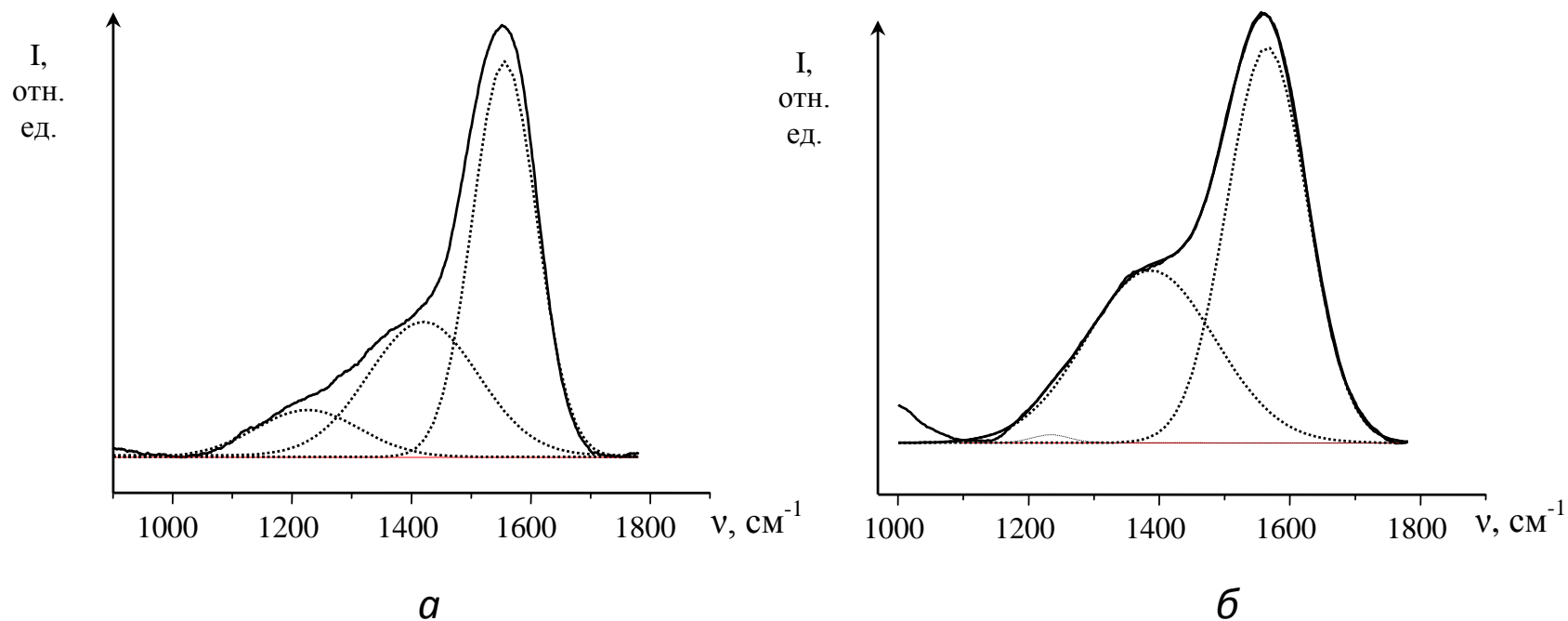
# Исследование молекулярной структуры осаждаемых полимерных покрытий



ИК-спектры металл-полимерных покрытий:  
1 - ПТФЭ + Cu; 2 - ПТФЭ + Mo; 3 - ПТФЭ + Fe



# Исследование молекулярной структуры осаждаемых полимерных покрытий

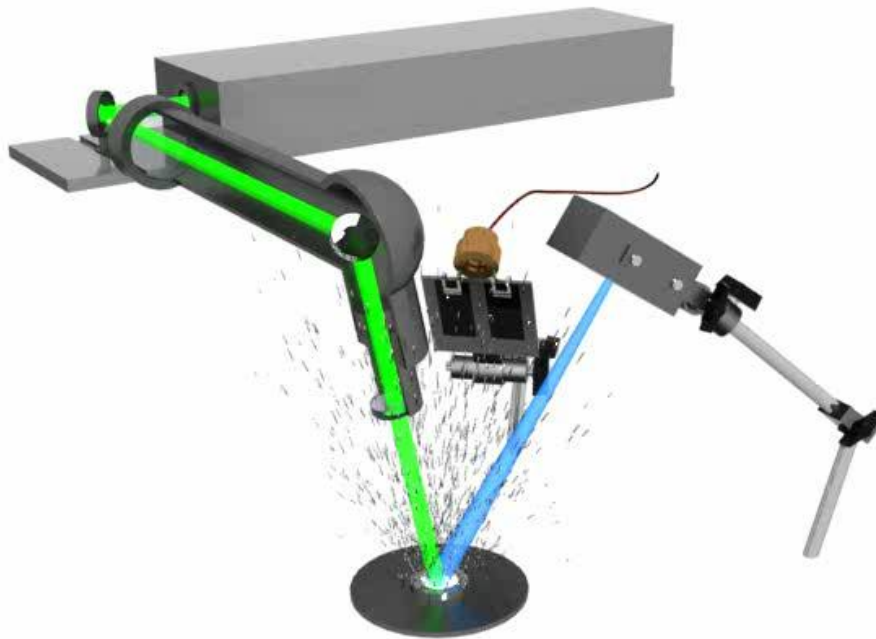


КР-спектр метал-полимерных покрытий:  
а – ПТФЭ + Cu; б – ПТФЭ + Fe



# Оборудование для формирования полимерных покрытий ЭЛД с лазерным стимулированием процесса

---



- ▶ В качестве источника электронов используется электронно-лучевой прожектор с катодом прямого накала, позволяющий формировать пучки с плотностью тока  $I = 50 \div 500 \text{ A/m}^2$ , энергией частиц  $E = 0,1 \div 2,5 \text{ кэВ}$ , площадью пятна  $S = (1 \div 5) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$

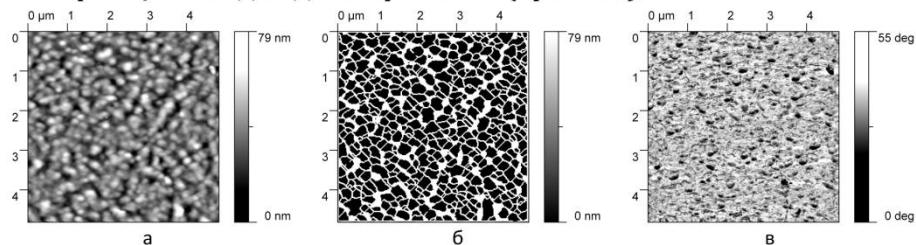
Формирование полимерных покрытий электронно-лучевым диспергированием с лазерным стимулированием процесса

---

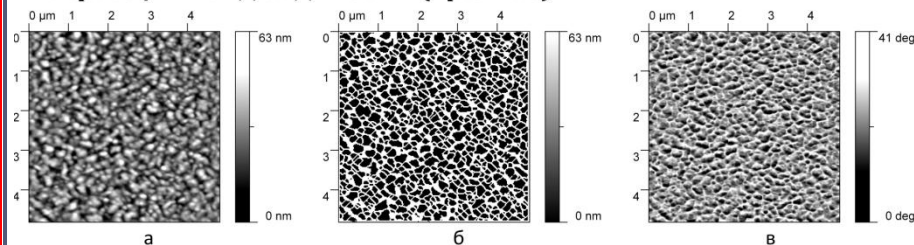


# Морфология полимерных покрытий полученных лазерным испарением

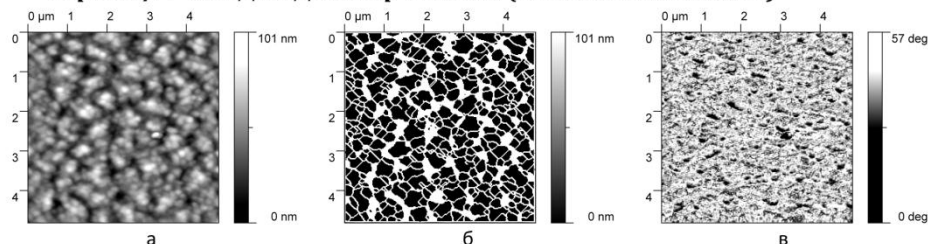
**Образец 1 - ПЭВД ЭЛД+лазер 1900 Hz (кремний)**



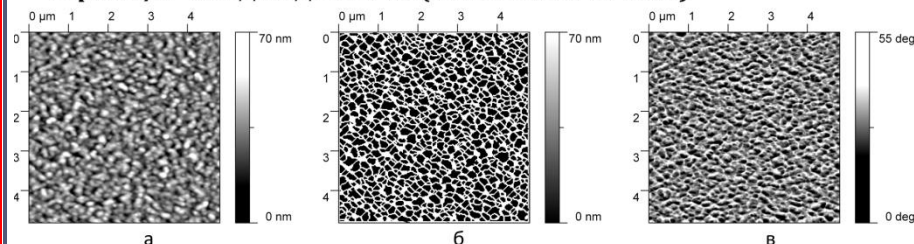
**Образец 4 - ПЭВД ЭЛД 1900 Hz (кремний)**



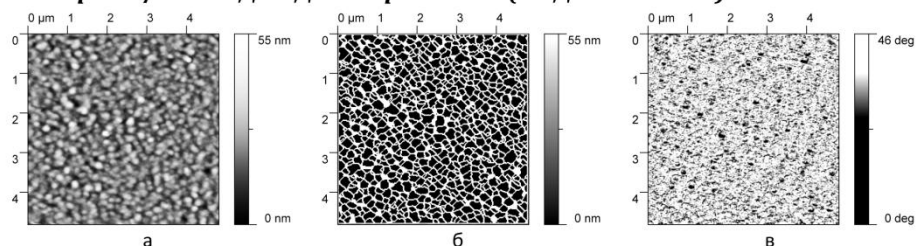
**Образец 2 - ПЭВД ЭЛД+лазер 1900 Hz (ОБРАБОТКА 10 МИН)**



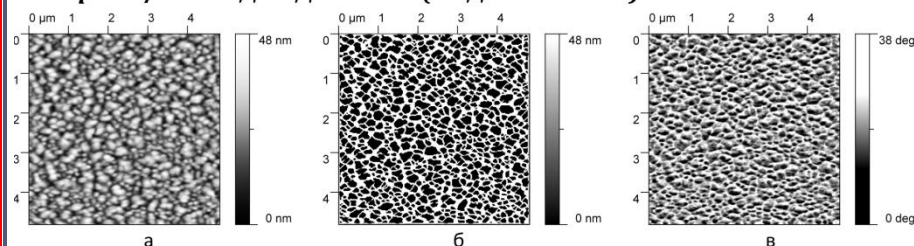
**Образец 5 - ПЭВД ЭЛД 1900 Hz (ОБРАБОТКА 10 МИН)**



**Образец 3 - ПЭВД ЭЛД+лазер 1900 Hz (ПОДСЛОЙ ПТФЭ)**



**Образец 6 - ПЭВД ЭЛД 1900 Hz (ПОДСЛОЙ ПТФЭ)**

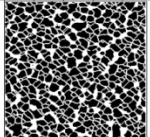

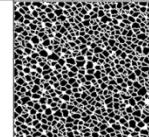
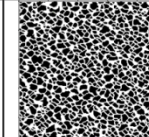
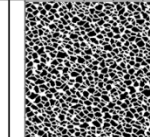
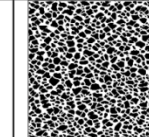


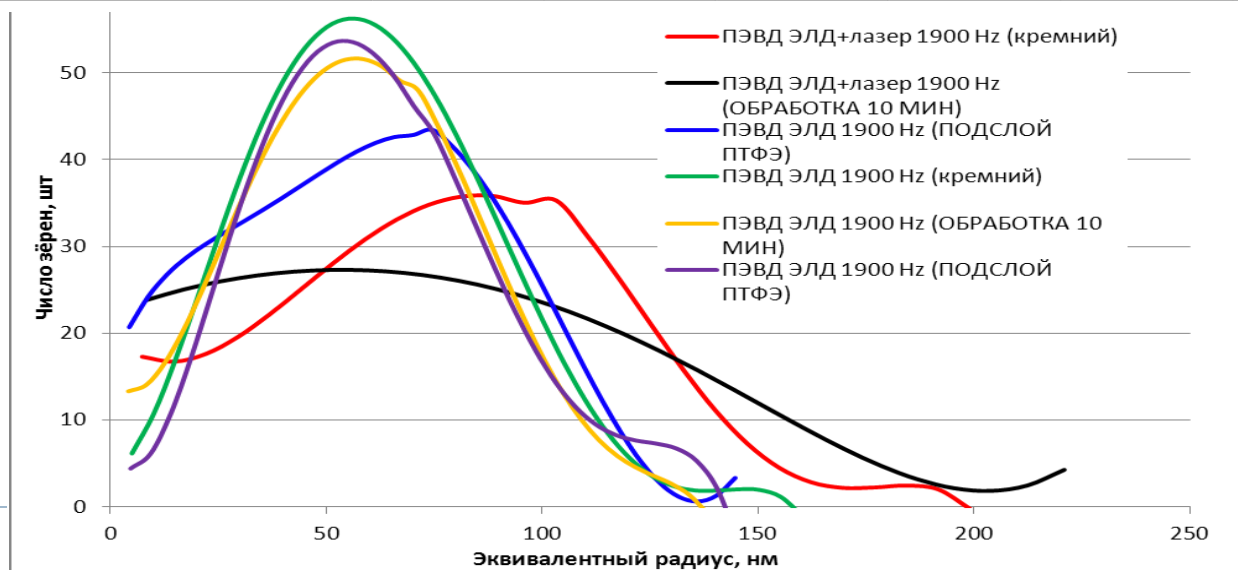
**ЭЛД+Лазер**

**ЭЛД**

а – топография поверхности; б – изображение маркировки зёрен на поверхности  
(тёмные островки); в – фазовый контраст покрытия

# Анализ статистики зёрен полимерных покрытий полученных лазерным испарением

Статистические величины	ЭЛД+лазер			ЭЛД		
	чистый кремний	обработка	Подслой ПТФЭ	чистый кремний	обработка	Подслой ПТФЭ
Число зёрен на поверхности	541	466	887	814	910	792
Среднее значение по Z, нм	37,0	44,0	20,80	28,3	33,61	23,08
Средний размер зерна, нм	143	144	109	112	106	112
Преобладающий эквивалентный радиус зерна на поверхности, нм	88	51	74,5	55,1	58,6	56,2
Общий объём зерна (минимум), $\mu\text{м}^3$	0,18	0,24	0,11	0,13	0,14	0,10
Общая площадь проекции (абс.), $\mu\text{м}^2$	13,8	13,6	13,2	12,1	12,3	11,8
Общая площадь проекции (отн.), %	59,23	58,31	56,50	51,92	52,71	50,47
Изображение маркировки зёрен на поверхности 5x5 $\mu\text{м}$						





# Применение полимерных покрытий для модификация резинотехнических изделий



## ПРЕИМУЩЕСТВА И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Снижение коэффициента трения в 1,5-4 раза.

Снижение износа и «залипания» к сопряженной поверхности

Уменьшение набухания

модифицированных резин при работе в среде топлив и масел в 2-6 раз.

Срок службы модифицированных резин

увеличивается до 6 раз.

▶ **ПРИМЕНЯЕТСЯ** в уплотнительных узлах гидро-пневно-топливных систем автотракторной техники, станкостроении, устройствах автоматики, точной механики

## ▶ **ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ**

Обработка изделий с применением предлагаемой технологии осуществляется путем нанесения на поверхность РТИ методами плазмохимии тонкого композиционного полимерного слоя толщиной 0,1–2,0 мкм. Покрытия наносятся на бутадиен-нитрильные, силоксановые и другие типы резин.

---

# **ЛАЗЕРНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ**



# Оборудование для лазерной электрохимической обработки материалов

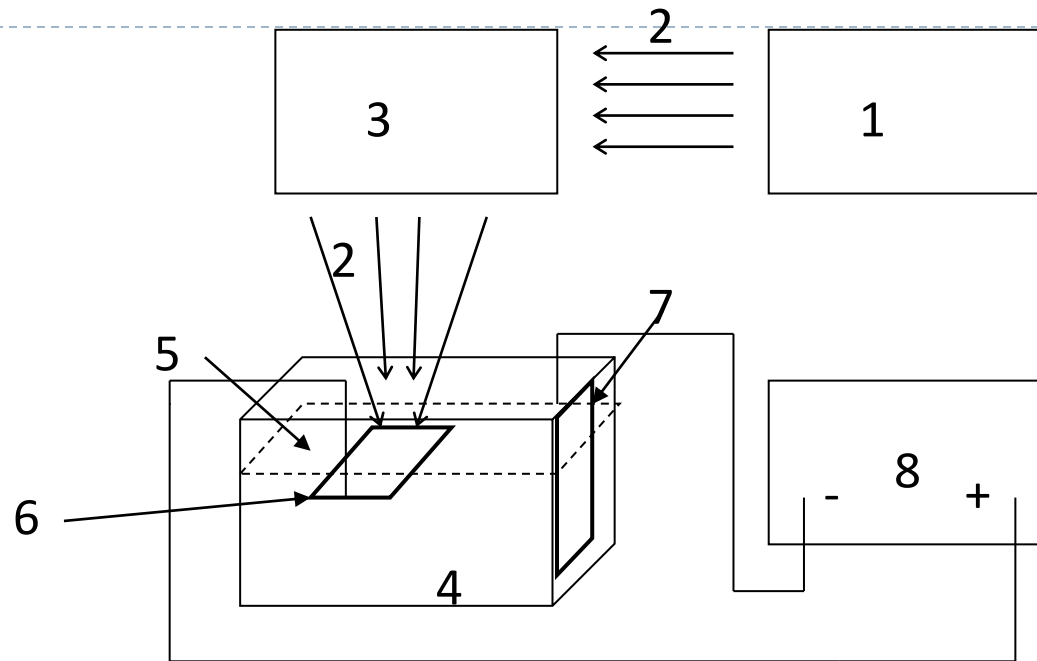


Рисунок 1 - Схема экспериментальной установки:

1 – лазер; 2 – лазерное излучение; 3 – фокусирующая оптическая система и микроскоп; 4 – кювета; 5 – электролит; 6 – анод; 7 – катод; 8 – источник тока.

# Оборудование для лазерной электрохимической обработки материалов

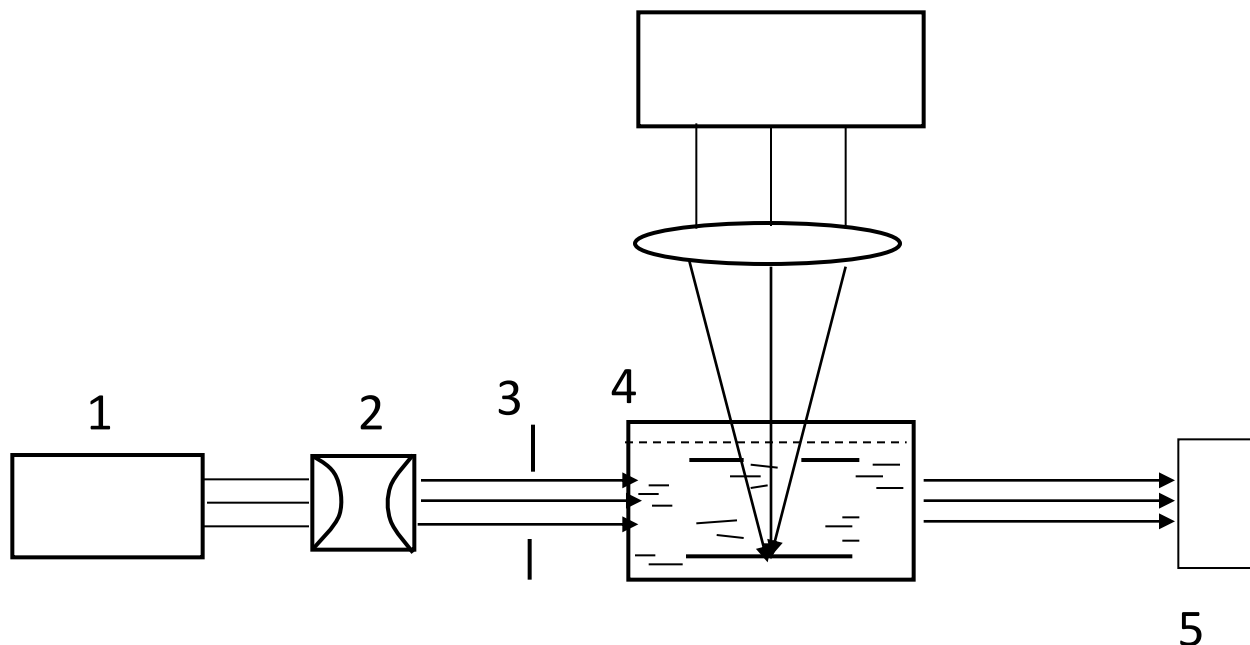
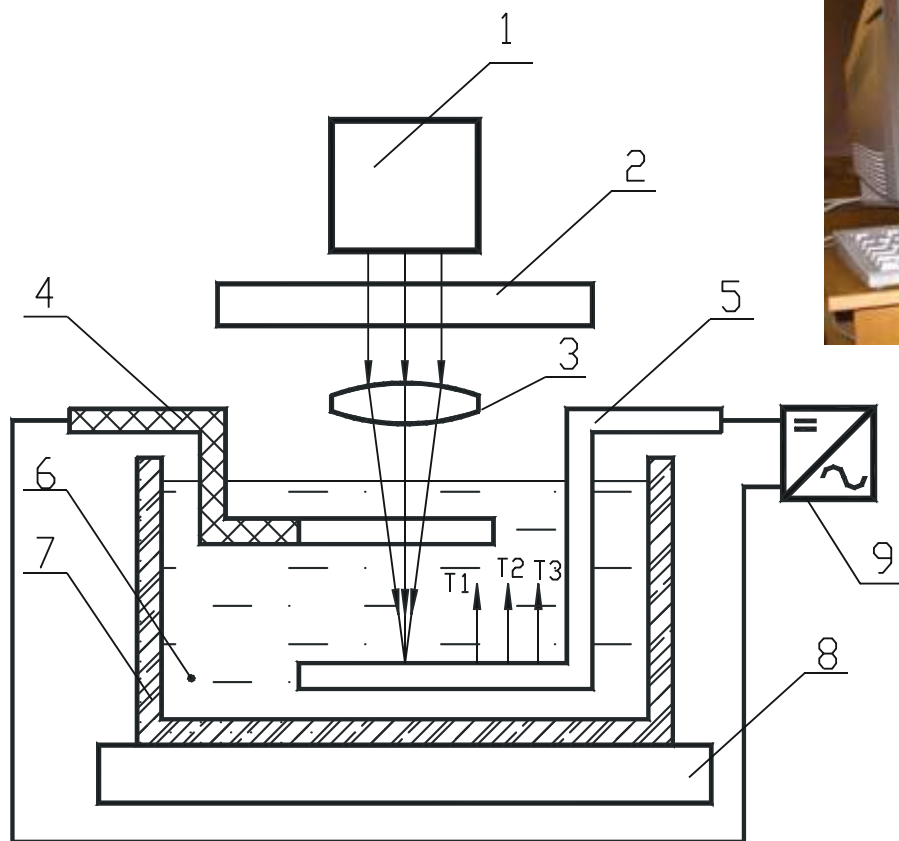


Рисунок 2 - Блок-схема экспериментальной установки для определения коэффициента ослабления электролита в процессе ЛЭО металлов





# Общий вид установки для лазерного электрохимического осаждения материалов



Излучение лазера 1 (базовая установка "Квант-12") после прохождения электромеханического затвора 2 и оптической системы "СОК-1" 3, фокусируется на катоде 5. Анод 4 и катод подключены соответственно к положительной и отрицательной клеммам блока питания 9 (источник питания постоянного тока Б5-49). Кювета 7 с электролитом 6 помещена на координатный столик 8, обеспечивающий перемещение и юстировку оптической схемы. Анод 4 при этом изготавливался с отверстием для прохождения лазерного излучения через электролит 6 к катоду 5.

# Распределение температурных полей при лазерном электрохимическом осаждении

Стационарное температурное поле  $t_\infty(r)$  на поверхности катода в окрестности  $r = r^*$  описывается формулой

$$\Delta t_\infty(r) = \Delta t_\infty(r_0) \sqrt{\frac{r_0}{r}} \left[ \left( 1 - \frac{r-r_0}{r-r_\infty^*} \right) e^{-k_0(r-r_0)} + \frac{H_0}{H_\infty^*} \frac{r-r_0}{r-r_\infty^*} e^{-k_\infty^*(r-r_0)} \right]$$

где

$$\Delta t_\infty(r_0) = \Delta t_0 = \frac{q}{4H_0}; k_0 = \sqrt{\frac{2H_0}{K\delta}}; k_\infty^* = \sqrt{\frac{2H_\infty^*}{K\delta}}$$

$q$  - плотность мощности теплового источника,  
 $K$  - коэффициент теплопроводности материала катода,  
 $\delta$  - толщина катода.

Стационарная температура на границе локального осадка, то есть  $r = r_\infty^*$  определяется следующим образом:

$$\Delta t_\infty^* = \Delta t_0 \sqrt{\frac{r_0}{r_\infty^*}} \frac{H_0}{H_\infty^*} e^{-k_\infty^*(r_\infty^*-r_0)} = \Delta t_0 \sqrt{\frac{r_0}{r_\infty^*}} \frac{k_0^2}{k_\infty^{*2}} e^{-k_\infty^*(r_\infty^*-r_0)}$$

Логарифмированием выражения и последующим дифференцированием по  $\ln W$  получена формула для расчета кинетического теплообменного коэффициента  $k_\infty^*$

$$k_\infty^* = \left( 1 - 0,5 \frac{\partial \ln r_\infty^*}{\partial \ln W} \right) / \frac{\partial r_\infty^*}{\partial \ln W}$$

Кинетический теплообменный коэффициент рассчитывается по формуле

$$k_0 = \left( \frac{r_0}{r_\infty^*} \right)^{1/4} \left( \frac{\Delta t_0}{\Delta t_\infty^*} k_\infty^* e^{k_\infty^*(r_\infty^*-r_0)} \right)^{1/2}$$

При этом предполагается, что:  $q \sim W$  и  $t_\infty^* \neq f(W)$

# Моделирование температурного поля

---

$$T = \Theta \cdot \sqrt{\frac{r_0}{r}} \cdot \int_0^{\xi(\tau)} \operatorname{erfc}\left(\frac{r-r_0}{2 \cdot \delta \cdot \sqrt{w}}\right) \cdot e^{-\beta^2 \cdot w} dw$$

$r_0$  – радиус ЗТВ,  $\xi(\tau) = \chi \tau / \delta^2$ ,  $\Theta = q_s \delta / K$ ,  $\beta^2 = 2H \delta / K$ ,  $H$  – коэффициент теплообмена,  $K$ ,  $\chi$  – коэффициенты тепло- и температуропроводности материала.

$$\beta(\tau) = A \cdot e^{-k \cdot \tau} + \beta_0$$



## Моделирование температурного поля

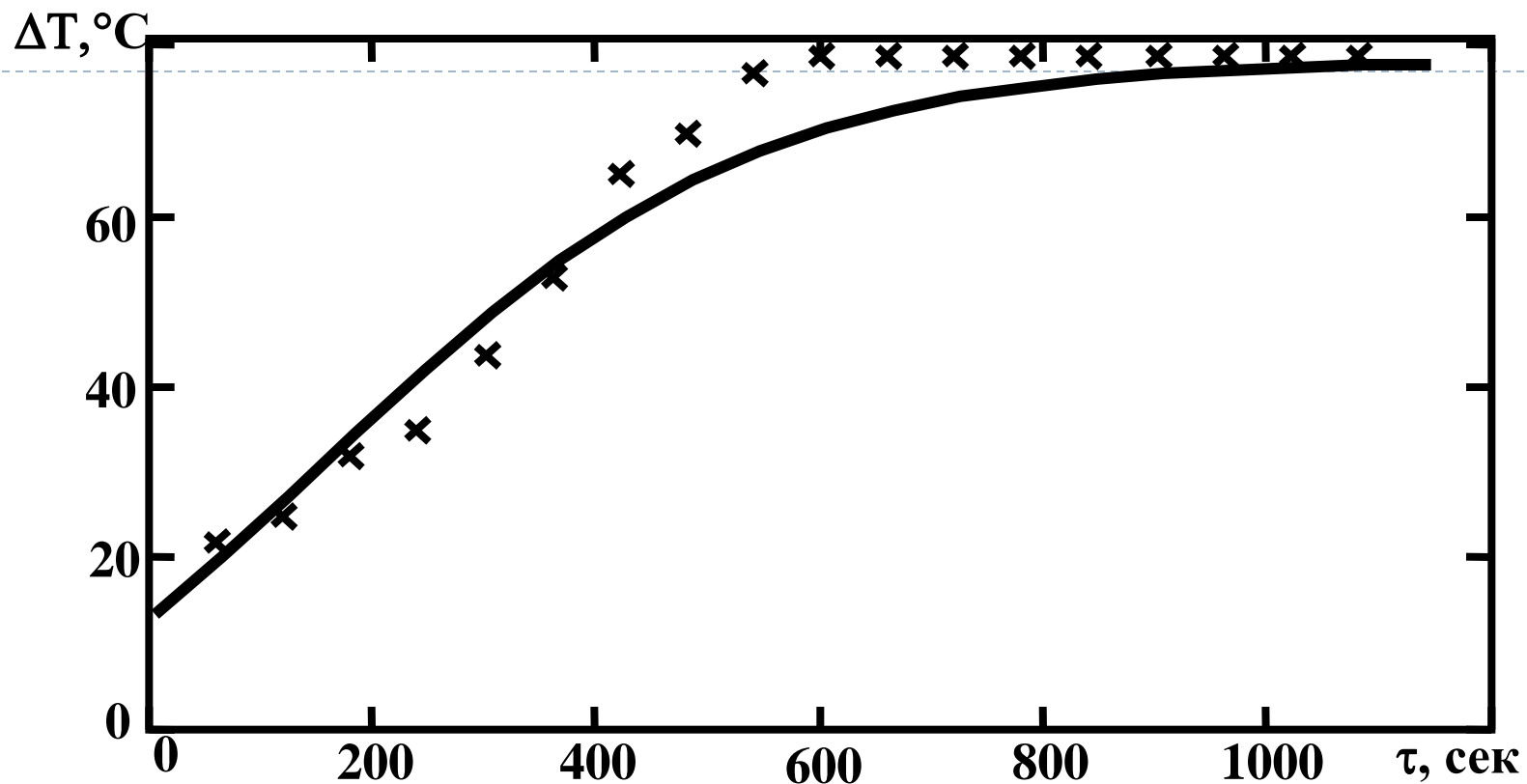
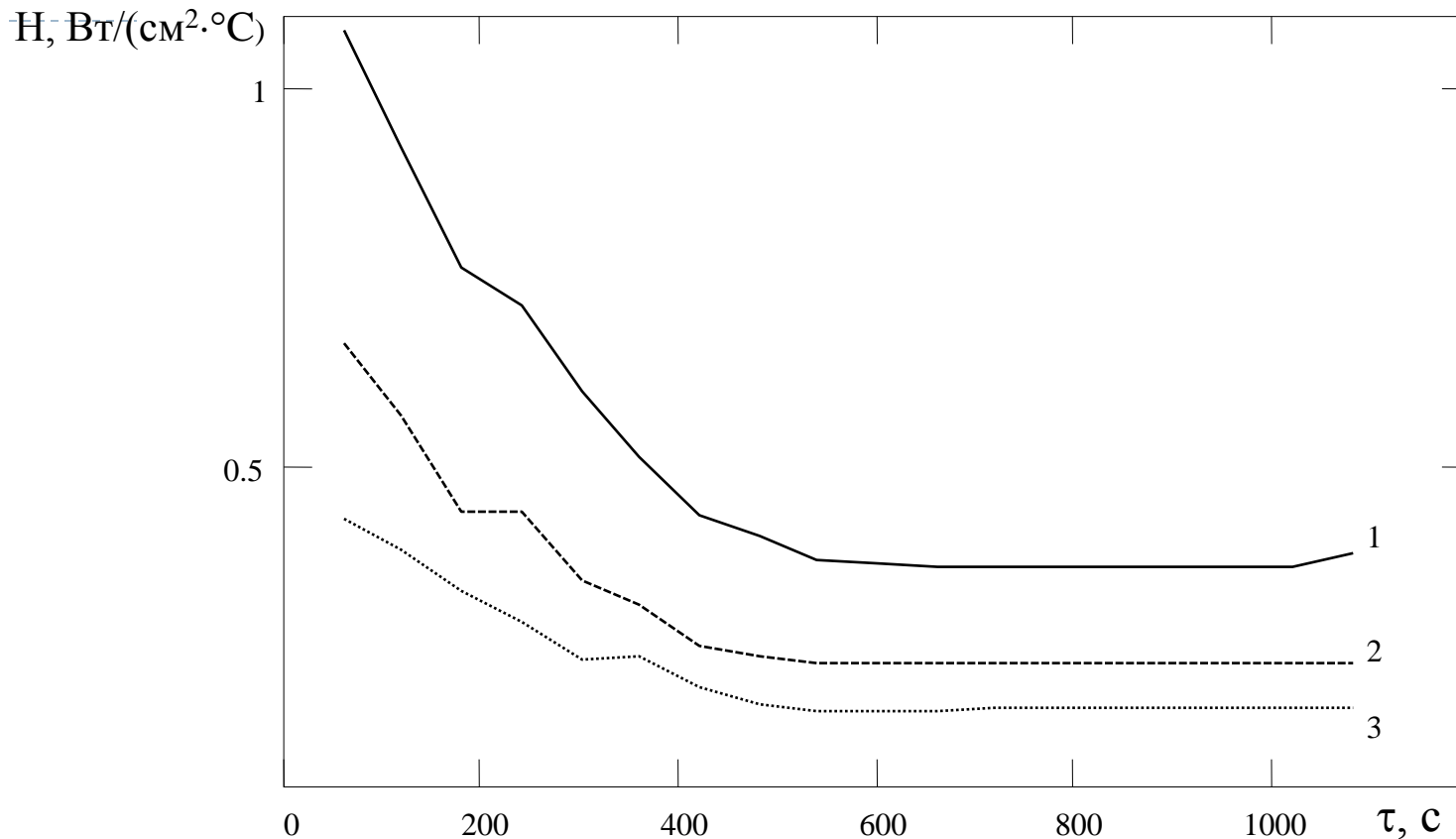


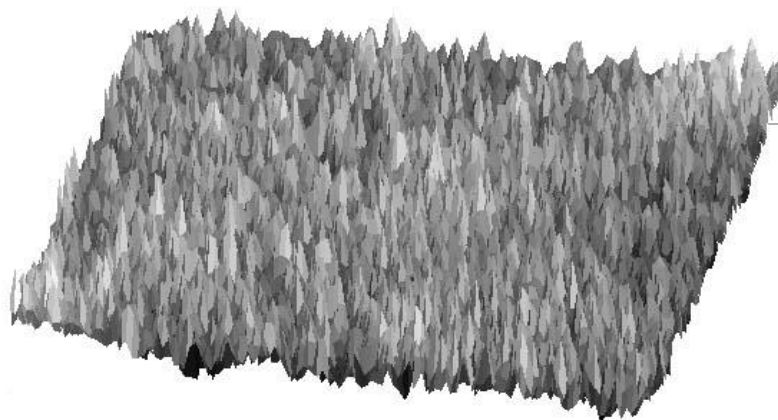
Рисунок 3 – Динамика температуры на расстоянии  $r=0,1$  см от ЗТВ при лазерном электрохимическом осаждении серебра

# Моделирование температурного поля

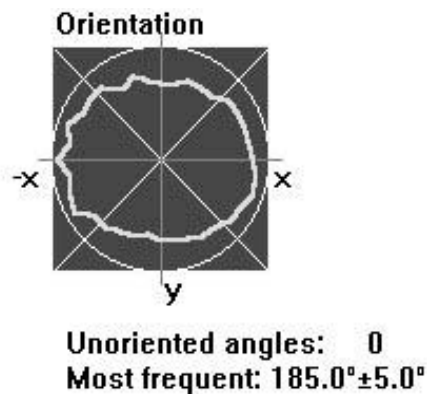
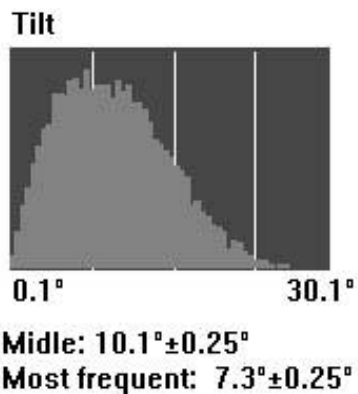


**Рисунок 4 – Динамика теплообменного коэффициента  $H$  в процессе осаждения олова в точках  $r=0,1$  см (1);  $0,21$  см (2);  $0,33$  см (3) при плотности мощности лазерного излучения  $W = 4,5 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>**

# Результаты исследования топологии



a)

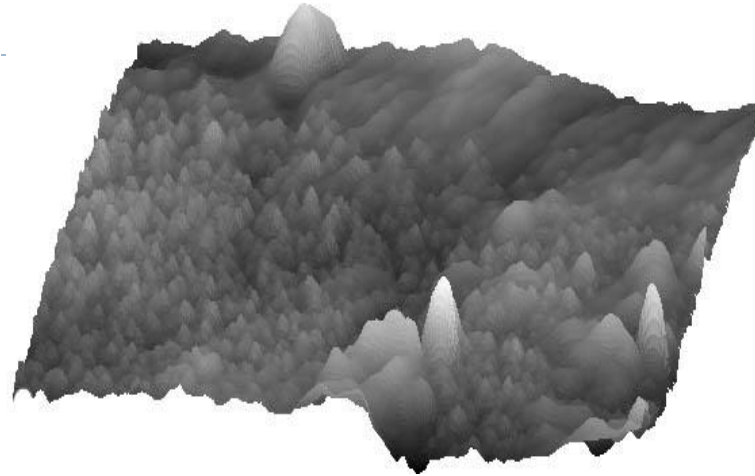


б)

а)– трёхмерное изображение, б)– наклон и ориентация кристаллитов

**Рисунок 5 – Характеристики топологии поверхности серебра вне локального осадка, осаждённого на ванадиевый подслоу ситалловой подложки (площадь сканируемой поверхности 8,5×8,5 мкм)**

# Результаты исследования топологии



a)

Tilt



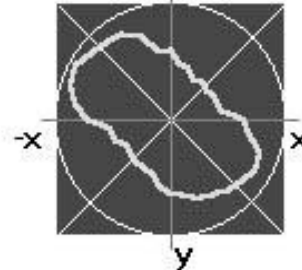
0.0°

59.3°

Midle:  $10.8^\circ \pm 0.25^\circ$

Most frequent:  $5.2^\circ \pm 0.25^\circ$

Orientation



Unoriented angles: 9

Most frequent:  $215.0^\circ \pm 5.0^\circ$

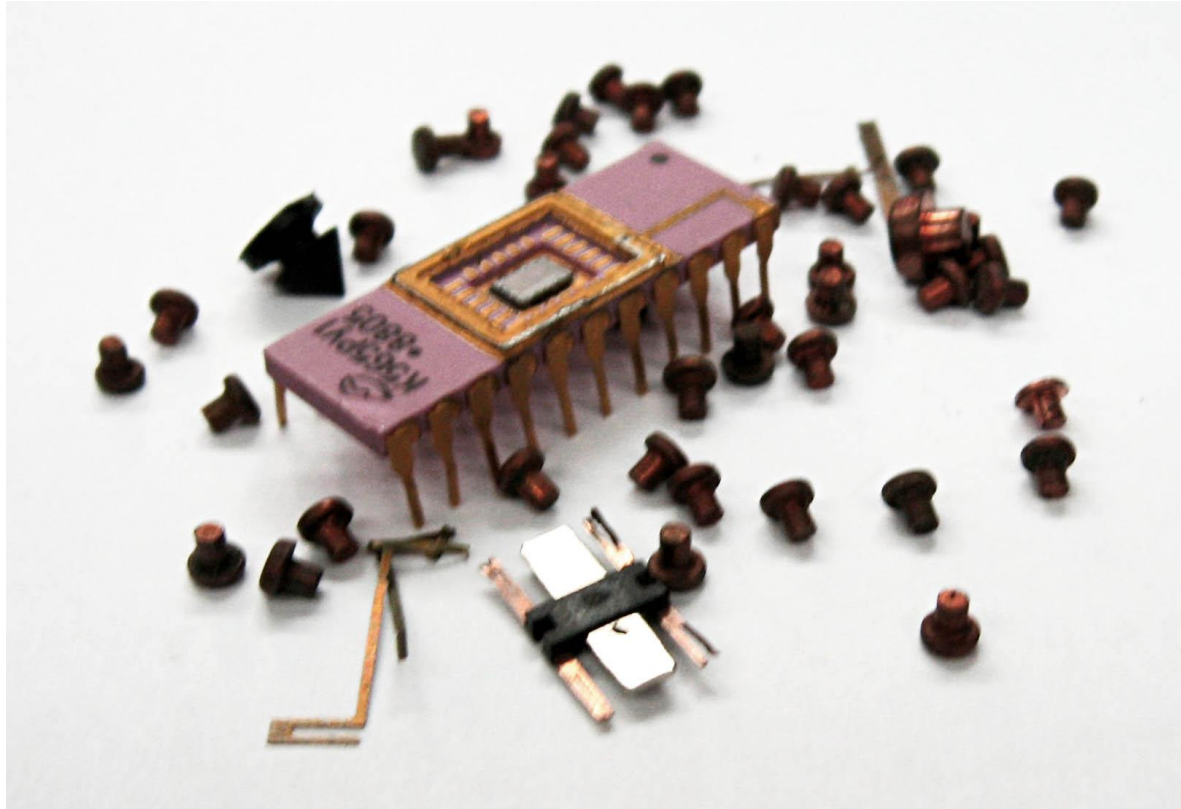
б)

а)– трёхмерное изображение, б)– наклон и ориентация кристаллитов

**Рисунок 6 – Характеристики топологии поверхности серебра в зоне локального осадка, осаждённого на ванадиевый подслоу ситалловой подложки (площадь сканируемой поверхности 8,5×8,5 мкм)**

# Применение технологии лазерно-стимулированного осаждения плёнок металла

---



- ▶ Восстановление металлопроводящих дорожек БИС и СБИС. Изготовление миниатюрных проводящих контактных площадок
- 

