

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ
УКРАЇНИ**



Є.П. Калинушкін ,
Н.М. Федоркова, Ю.П. Синиціна, О.А. Балакін
М.М. Горуля, П.Т. Савченко, К.Д. Підгорна,
В.О. Мілаков, Р.Ю. Чигиринський

**ТОНКОПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ
ТА ТЕХНОЛОГІЇ ЇХ ОДЕРЖАННЯ**

Дніпропетровськ НМетАУ 2009
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ
УКРАЇНИ

Є.П. Калинушкін ,
Н.М. Федоркова, Ю.П. Синиціна, О.А. Балакін
М.М. Горуля, П.Т. Савченко, К.Д. Підгорна,
В.О. Мілаков, Р.Ю.Чигиринський

ТОНКОПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ЇХ ОДЕРЖАННЯ

**Рекомендовано Міністерством освіти і
науки України як навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом
0901 - Інженерне матеріалознавство**

Дніпропетровськ НМетАУ 2009

УДК 621.382

Калинушкін Є.П., Федоркова Н.М., Синиціна Ю.П. та ін.
Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання: Навч. посібник. –
Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009. – 175 с.

Наведені теоретичні основи існуючих та новітніх прогресивних технологій виготовлення тонких та наноплівочок різного складу та призначення, у тому числі компактних джерел електричного струму. Описуються конструктивні особливості виготовлення для вакуумних систем та пристроїв для напилювання тонких плівок.

Представлені одно- та багатокомпонентні, а також багат шарові тонкоплівкові катодні та анодні матеріали для створення композитних електродів, показана їх структура та вимоги щодо будови та властивостей електродного матеріалу.

Призначений для студентів напрямку 0901 – інженерне матеріалознавство.
Іл.113. Табл. 4. Бібліогр.: 46 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих
навчальних закладів, які навчаються за напрямом
інженерне матеріалознавство 19.12.2008, № 1.4/18-Г2761

Рецензенти: В.С. Вахрушева, д-р техн. наук (ДП “НДТІ ім. Я.Ю. Осади”)
В.О. Заблудовський, д-р техн. наук, проф. (ДНУЗТ ім. акад. В. Лазаряна)
І.М. Спиридонова, д-р техн. наук, проф. (ДНУ)

© Калинушкін Є.П., Федоркова Н.М.,
Синиціна Ю.П., Балакін О.А.,
Горуля М.М., Савченко П.Т.,
Підгорна К.Д., Мілаков В.О.,
Чигиринський Р.Ю.,
© Національна металургійна академія
України, 2009

ЗМІСТ

1.	ВСТУП	5
1.1.	Історія розвитку тонкоплівкових процесів.....	6
1.2.	Класифікація тонкоплівкових матеріалів.....	7
2.	КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	9
3.	ВАКУУМ У ТЕХНОЛОГІЯХ НАПИЛЮВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК.....	18
3.1.	Вплив вакууму на процеси нанесення плівок.....	23
3.2.	Вакуумна система та устаткування для одержання вакууму.....	25
3.3.	Конструкція та режими роботи вакуумної системи.....	31
3.4.	Способи виміру тиску у вакуумній системі.....	34
4.	ОСНОВНІ СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК У ВАКУУМІ. ВАКУУМНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОСАДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ.....	41
4.1.	Класифікація вакуумних способів отримання тонких плівок.....	41
4.2.	Нанесення плівок методом вакуум-термічного випару.....	44
4.2.1.	Переваги VDS процесу в порівнянні з існуючими тонкоплівковими технологіями.....	50
4.3.	Електронно-променеве напилювання.....	52
4.4.	Іонно-плазмове напилювання.....	57
4.5.	Магнетронні пристрої для напилювання.....	62
4.6.	Лазерний метод напилювання тонких плівок.....	70
4.7.	Іонне осадження покриттів.....	71
4.8.	Іонно-дифузійне насичення.....	73
5.	КОНСТРУКЦІЇ ВИПАРНИКІВ.....	74
6.	ВИБІР УМОВ І ПАРАМЕТРІВ НАПИЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНО ВІД ТЕХНОЛОГІЇ ТА ВИДУ МАТЕРІАЛУ.....	80
6.1.	Вибір температурно-часових режимів	80
6.2.	Вплив температури стінок робочої камери на швидкість осадження матеріалу	83
6.3.	Вплив температури підкладки	86
6.4.	Вплив тиску пари в робочому об'ємі	89
7.	СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ ...	92
7.1.	Механізми зародження конденсованих фаз на твердій підкладці	92

7.2.	Закономірності утворення епітаксialьних тонких плівок	98
7.3	Вплив щільності пари на формування структури тонких плівок.....	114
7.4.	Вплив температурного градієнта в напрямку від випарника до підкладки на формування структури тонких плівок	118
7.5.	Вплив енергії дисоціації матеріалів на характеристику їхнього осадження.....	123
7.6.	Вплив температури підкладки на охолодження матеріалу.....	124
8.	СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТОНКИХ ПЛІВКАХ, ОТРИМАНИХ ЗА ДОПОМОГОЮ HDS ТЕХНОЛОГІЇ	126
9.	ВИКОРИСТАННЯ ДІАГРАМ СТАНУ ДЛЯ РОЗРОБКИ РЕЖИМІВ ОДЕРЖАННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ	129
9.1.	Однокомпонентні системи	130
9.2.	Багатокомпонентні системи.....	133
9.3.	Використання діаграм стану при напилюванні холодним методом.....	136
10.	КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРІВ ТОНКИХ ПЛІВОК І ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ ЇХНЬОГО НАНЕСЕННЯ.....	139
11.	ПРИКЛАДИ ОДЕРЖАННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ВАКУУМНО-ТЕРМІЧНИМ МЕТОДОМ.....	146
11.1.	Отримання тонких плівок із оксиду молібдену MoO_3 за допомогою VDS установки.....	146
11.2.	Одержання плівок графіту методом VDS.....	152
11.3.	Структура тонких плівок із шпінелі складу LiMn_2O_4 та багатошарових двофазних композитів вуглець-шпінель	157
	Додаток А.....	161
	Додаток Б.....	167
	Рекомендована література	172

1. ВСТУП

Розвиток технології одержання матеріалів у вигляді тонких плівок можна віднести до найбільш пріоритетних напрямів матеріалознавства. Цей факт зумовлений тим, що в тонких плівках властивості матеріалів часто значно відрізняються від тих, які були типові для тих самих матеріалів у вихідному стані.

Тонкі плівки, що наносяться у вакуумі, широко застосовуються у виробництві дискретних напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем (ІМС), а також при виготовленні фотошаблонів – основного технологічного інструменту мікроелектроніки. Сьогодні тонкоплівкові елементи займають до 80% площі напівпровідникових кристалів, що зумовлено постійним функціональним ускладненням ІМС.

Одержання високоякісних і відтворюваних за електрофізичними параметрами тонкоплівкових шарів є одним з найважливіших технологічних процесів формування структур дискретних діодів і транзисторів, а також активних і пасивних елементів ІМС. Тонкі плівки наносяться також під час заключних технологічних операцій виготовлення напівпровідникових приладів та ІМС, тобто після виконання безлічі інших операцій. При цьому брак є особливо економічно відчутним і, природно, повинен бути зведений до мінімуму.

Таким чином, від досконалості технологічних процесів нанесення тонких плівок у значній мірі залежать надійність та якість виробів мікроелектроніки, технічний рівень і економічні показники їхнього виробництва.

Тонкоплівкова технологія базується на складних фізико-хімічних процесах і застосуванні різних металів та діелектриків. Так, тонкоплівкові резистори, електроди конденсаторів і проміжні з'єднання виготовляють шляхом осадження металевих плівок, а міжшарову ізоляцію та захисні покриття – діелектричних плівок.

Важливим етапом є контроль параметрів тонких плівок (швидкості нанесення, їхньої товщини та рівномірності, поверхневого опору), який здійснюється за допомогою спеціальних приладів як під час виконання окремих технологічних операцій, так і по завершенні всього процесу.

Тонкі плівки наносять у вакуумі методами термічного випару та іонного розпилення. У першому методі використовують випарники з резистивним або електронно-променевим нагріванням, а у другому – системи діодного або магнетронного розпилення.

Для реалізації цих методів розроблене спеціальне вакуумне устаткування періодичної, напівбезперервної та безперервної дії, на якому можна напилювати з різних джерел декілька різних за складом та властивостями шарів у єдиному технологічному циклі. При цьому виключається вплив атмосферного повітря на кожний нанесений шар, підвищується продуктивність за рахунок зменшення циклів висмоктування робочої камери і нагрівання або охолодження підкладки. З'являється можливість повної автоматизації устаткування на основі мікропроцесорних систем керування.

Сучасне вакуумне устаткування для нанесення тонких плівок оснащено випомповувальними системами, які складаються з насосів різних принципів дії, спеціальних арматур та приладів для виміру вакууму. Ефективність роботи багато в чому залежить від правильності його експлуатації, знання персоналом основ вакуумної техніки.

1.1. Історія розвитку тонкоплівкових процесів

Створення тонких плівок можна віднести до кінця XVII століття. Воно було пов'язане з удосконалюванням холодної та вогнепальної зброї. Першими плівками були зносостійкі покриття і покриття підвищеної твердості.

У XVIII столітті були розроблені технології одержання захисних корозійностійких плівок для поверхонь із заліза та його сплавів. Цей процес був названий **воронуванням**. В Росії наукові засади одержання захисних плівок на поверхні металу були закладені роботами Чернова.

Нанесення покриттів випаром і конденсацією у вакуумі вперше було застосовано в 20-х роках XX сторіччя для одержання тонких плівок (від 1 до 10 нм) в оптиці та радіотехнічній промисловості.

Утворення покриття починається з виникнення зародків. З розвитком технологій одержання тонкоплівкових покриттів з'являлися все нові та більш досконалі методи нанесення тонких плівок.

У таблиці Додатка А даного навчального посібника наведений опис існуючих способів обробки поверхонь, який відображає історичний розвиток технологій одержання тонких плівок та тонкоплівкових покриттів різного призначення.

1.2. Класифікація тонкоплівкових матеріалів

Головною характеристикою тонких плівок є **адгезія** – здатність матеріалів міцно зчіплюватися один з одним. Тому залежно від адгезійних властивостей напилюваного матеріалу всі тонкоплівкові покриття можна поділити на дві групи:

- 1) адгезійні покриття;
- 2) неадгезійні покриття.

1 група – **адгезійні покриття**, до яких відносять матеріали, отримані у вигляді тонких плівок, що мають високе зчеплення матеріалу з підкладкою. Прикладом використання сильної адгезії є операція залуження, коли при одержанні адгезійних покриттів матеріал наноситься на підкладку і далі експлуатується разом із нею.

До адгезійних покриттів відносяться:

- зносостійкі, наприклад нітриди титана;
- корозійностійкі, наприклад нікелювання, хромування;
- жаростійкі, наприклад сплав Х77ТВ;
- покриття з особливими фізичними властивостями:

а) з особливими оптичними властивостями – тоновані стекла, зворотна сторона дзеркала;

б) флуоресцентні покриття;

в) з особливими електричними властивостями: струмопровідні покриття на діелектриках, діелектричні покриття (конденсатори) та мікросхеми.

2 група – **неадгезійні покриття** – матеріали, які відділяються від підкладки та мають своє функціональне призначення, тобто їх наносять на

підкладку таким чином, щоб згодом їх можна було б легко видалити з підкладки й використовувати як самостійні матеріали.

До неадгезійних покриттів відносяться:

- іонні та молекулярні фільтри, які можуть фільтрувати молекули й атоми певних розмірів;
- гелієвий течешукач;
- рентгенівські апарати;
- тонкі покриття методичного призначення: вугільні репліки для електронно-спектрографічних досліджень.

За будовою плівки розділяють на дві групи:

- епітаксіальні;
- не епітаксіальні або пористі.

Як буде показано в розділі 7 даного посібника «Структурування в тонких плівках» під час аналізу закономірностей утворення епітаксіальних плівок, епітаксіальні плівки завжди будуть адгезійними, тому що буде спостерігатися ідеальний збіг будови підкладки з будовою нанесеної плівки.

2. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Існують наступні групи методів синтезу тонких плівок.

1. Методи хімічного осадження. В основі цієї технології лежить утворення матеріалів у результаті хімічної окислювально-відновної реакції підкладки із середовищем, тобто між шихтою, складеною із заданих компонентів, та підкладкою або між компонентами самої шихти. При цьому підкладка виступає відновником, наприклад, залізо відновлює мідь із розчину залізного купоросу.

До цієї ж групи відносять способи хімічного газового осадження з пари. У цьому випадку компоненти матеріалів перебувають у стані насиченої пари при заданій температурі.

Останнім часом в якості карбюризатора широко використовується нагрітий газ (рис. 2.1).

За допомогою цього методу зручно одержувати товсті плівки на предметах складної геометрії або форми, а також великих розмірів. Він найбільш економічно вигідний, тому що тривалість процесу є мінімальною. Крім того, для газу відсутнє таке поняття як змочуваність, що уможливорює напилювання матеріалів різноманітного складу.

Переваги: дешевизна, простота, висока швидкість процесу.

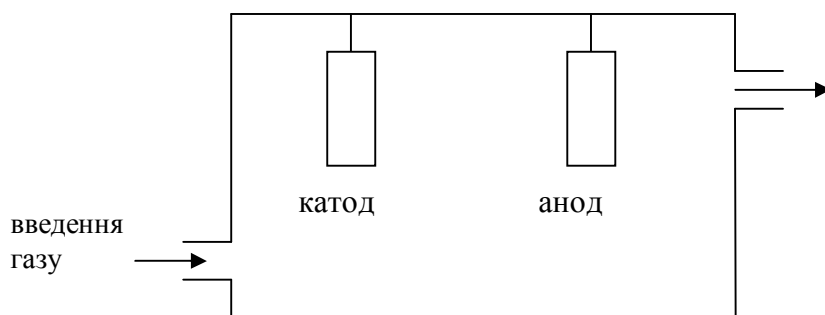


Рис. 2.1. Схема хімічного осадження матеріалів

Недоліки:

- 1) зміна складу розчину або газового середовища в процесі реакції та, як наслідок, недостатній контроль за технологічним процесом;
- 2) поява на поверхні газоподібних продуктів реакції, внаслідок чого стає можливим утворення пористої поверхні.

2. Електролітичний метод. Тонкі плівки одержують в результаті реакції електролізу розчину або розплаву. В цьому випадку схема процесу така ж, як в попередньому випадку, але катодом служить підкладка.

Переваги: ті самі, що й у метода хімічного осадження.

Недоліки:

- 1) підкладка повинна бути струмопровідною;
- 2) забруднення гальванічної ванни продуктами розпаду.

3. Плазмові методи одержання матеріалів.

Плазма – це іонізований газ, що відрізняється від звичайного високою тепло- та електропровідністю. В залежності від способу одержання і температури розрізняють низькотемпературну та високотемпературну плазму. Високотемпературну – за допомогою електричного пробоя або електромагнітного впливу (рис. 2.2,а). Низькотемпературну плазму одержують в результаті процесу горіння (рис. 2.2,б).

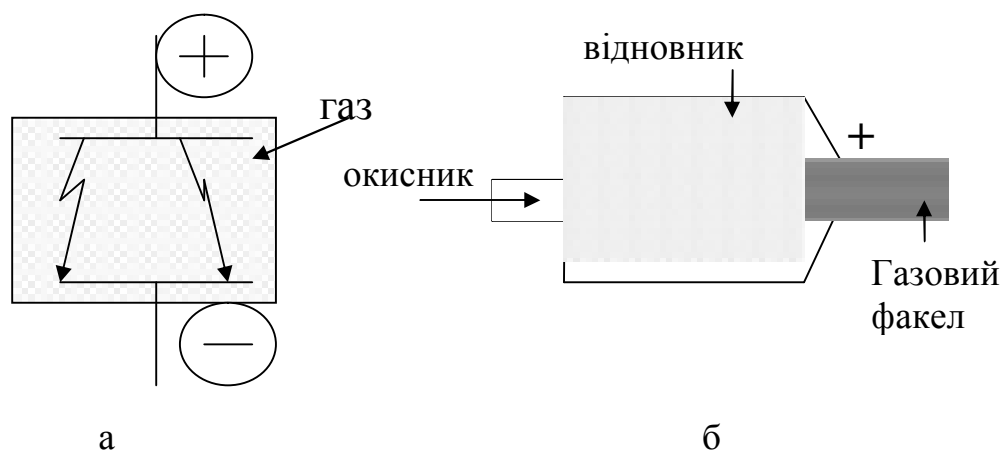


Рис. 2.2. Способи отримання плазми: а- за допомогою електричного пробоя; б- в результаті процесу горіння

Спрощена схема роботи плазмотрона представлена на рисунку 2.3. Як видно із даного рисунка, плазмі може надаватися будь-яка форма за рахунок зовнішнього магнітного поля.

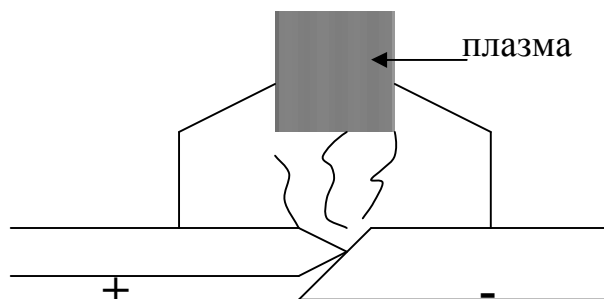


Рис. 2.3. Схема роботи плазмотрона

Нижче на рис. 2.4 показаний спосіб отримання покриття за допомогою плазмотрону.

У цій групі методів вихідний матеріал переводиться в стан плазми (іонізованого газу), яка здобуває заряд за допомогою магнітних смолоскипових систем і може спрямовано переміщатися під впливом електричного поля, а напрямок руху може корегуватися за допомогою магнітного поля.

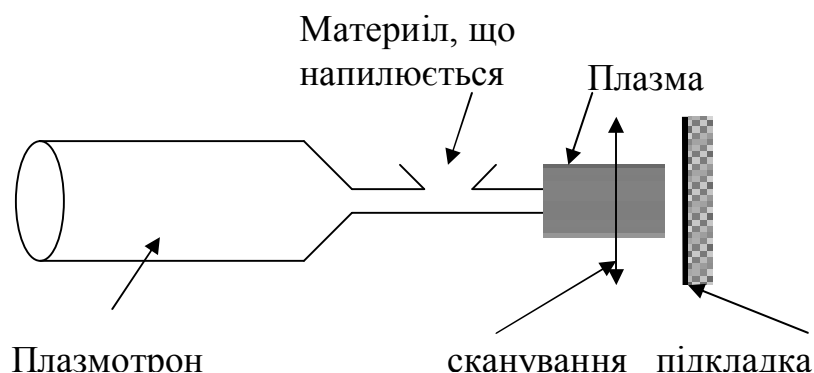


Рис. 2.4. Схема отримання покриттів за допомогою плазмотрона

Потрапляючи на підкладку, плазма відновлює свій стан і утворення речовини відбувається за тим самим механізмом, що й звичайне газове напилювання.

Переваги: У порівнянні з методом газового хімічного напилювання плазмові технології забезпечують:

- більш ефективно осадження матеріалу;
- можливість керування процесом одержання плівок шляхом зміни величини електричного або магнітного поля.

Недолік полягає в тому, що при іонізації газу багато речовин при дисоціації молекул втрачають свої первісні властивості.

Загальний недолік всіх перерахованих методів: речовина, що наноситься, перебуває в безпосередньому контакті з навколишнім середовищем.

4. Газодинамічне напилювання – HDS-(high-pressure deposition solidification) – заключається у нанесенні матеріалів на металеву підкладку за допомогою високошвидкісного потоку газу. Використання цієї технології дозволяє отримувати щільні шари різноманітних матеріалів товщиною 1-1000 мкм із надвисокою адгезією до металевої підкладки.

Суть даного методу полягає в наступному. Зжатє повітря під тиском закачується в конус більшого розміру (сопло Лаваля) та в меншому конусі прискорюється до надзвукової швидкості (рис. 2.5).

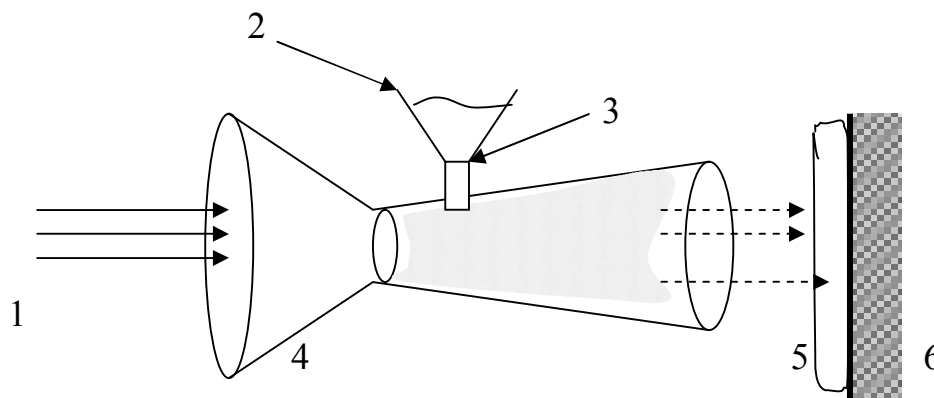


Рис. 2.5. Схема отримання покриття за допомогою газодинамічного напилювання: 1- стиснуте очищене сухе повітря або інертний газ; 2- контейнер с дозатором речовини, що напилюється; 3- інжектор; 4- сопло Лаваля; 5- покриття; 6- підкладка

За допомогою інжектора у повітряний потік вдувається порошок напилувальної речовини, який захоплюється повітрям та рухається у напрямку підкладки. Із-за високої швидкості потоку співударяння часток з матеріалом підкладки носить не пружний характер та супроводжується сильним екзотермічним ефектом. Внаслідок цього матеріал підкладки та речовини, що напилюється, частково оплавляється, і отримується адгезійне покриття високої щільності.

Даний метод частіше використовують для отримання металокерамічних покриттів.

У сучасній класифікації цей метод отримав назву HDS-процесу. Загальний вигляд установки показаний на рис. 2.6.

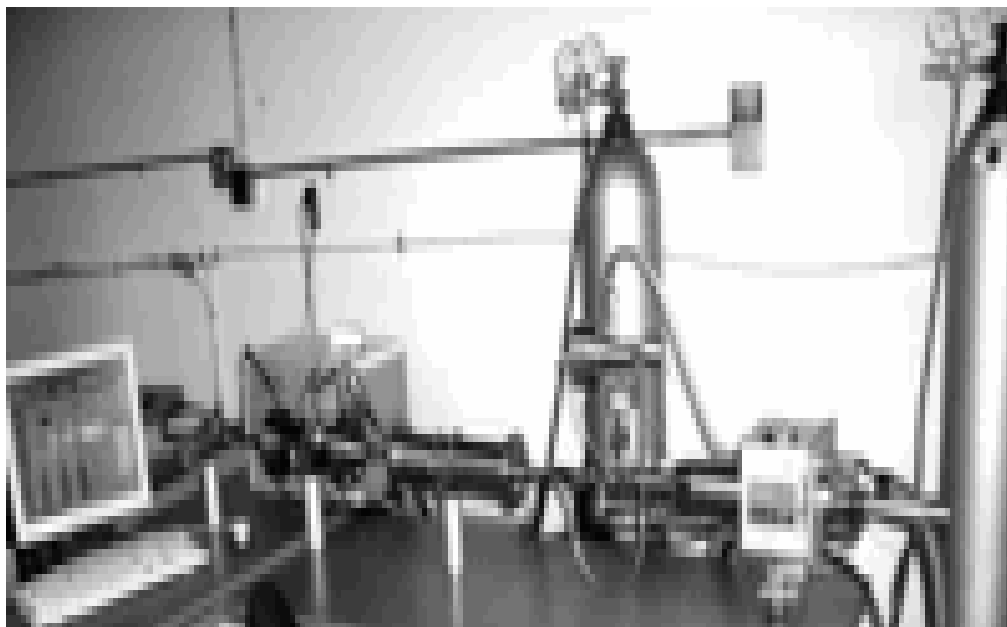


Рис. 2.6. Зовнішній вигляд HDS-установки

Принцип дії установки полягає в прискоренні порції напилуваної речовини, в даному випадку порошку монооксиду кремнію, потоком газу високого тиску до надзвукової швидкості і спрямуванні цього потоку у бік мідної підкладки. Установка може працювати як в імпульсному так і в безперервному режимі, тобто напилування може проводитися як на одиничні підкладки так і на стрічку.

Дана технологія має усі переваги існуючих традиційних вакуумних, плазмових і лазерних технологій по якісних характеристиках структури

покриття на атомному або «нано» рівні. Крім того, вона має високу ефективність напилювання. В деяких випадках дана технологія може бути застосована для напилювання в контрольованому газовому просторі або на повітрі. Принципова схема роботи установки HDS-процесу представлена на рис. 2.7.

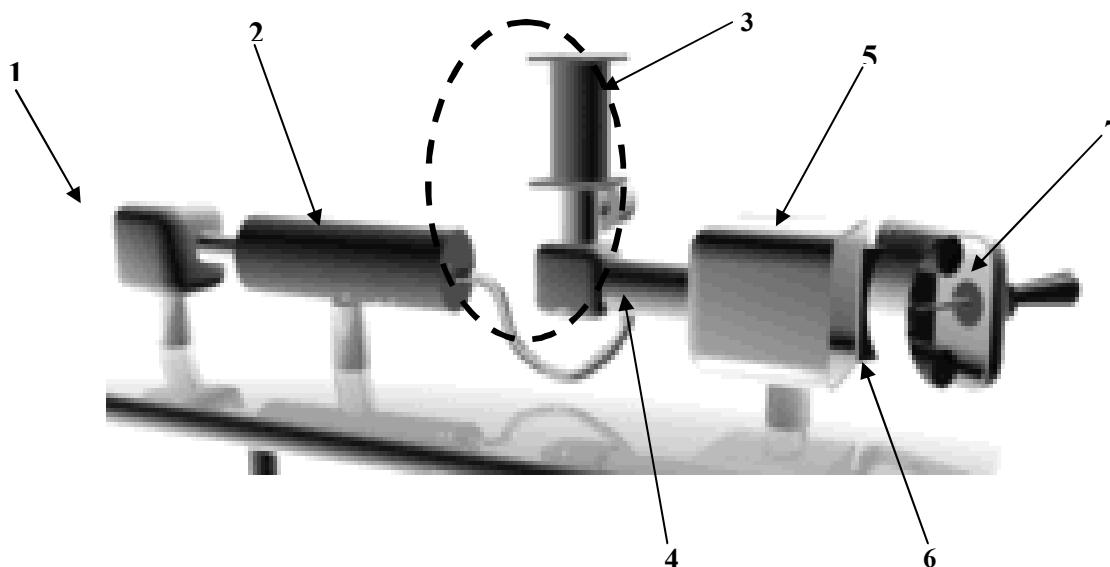


Рис. 2.7. Установка HDS-процесу (принципова схема): 1- клапан подачі тиску, 2- нагрівач печі, 3- системи дозування; 4- прискорювач газопорошкової суміші, 5- робоча камера 6- підкладка, 7- ультразвуковий випромінювач

Процес напилювання відбувається таким чином (рис. 2.7): підкладка - 6 розміщується всередині робочої камери – 5, після чого камера щільно закривається. Потім починає роботу система дозування - 3, яка забезпечує точну подачу необхідної маси початкового матеріалу для напилювання. Далі система дозування закривається і відбувається відкриття клапана високого тиску - 1, підключеного до газових балонів, наповнених газом-носієм. Клапан високого тиску відкривається на певний час, заданий за допомогою комп'ютера. У перебігу цього часу під високим тиском виходить порція газу і проходячи через нагрівач печі - 2, збільшує свою енергію.

Далі починає роботу система дозування - 3, яка забезпечує точну подачу необхідної маси початкового матеріалу для напилювання. Далі система

дозування закривається, і відбувається відкриття клапана високого тиску - 1, підключеного до газових балонів, що наповнені газом-носієм. Клапан високого тиску відкривається на певний час, заданий за допомогою комп'ютера. По закінченню цього часу під високим тиском виходить порція газу, і проходячи через нагрівач печі – 2, збільшує свою енергію. Далі газ захоплює порцію порошку початкового матеріалу і потрапляє в пристрій прискорення газо-порошкової суміші - 4. На виході з даного пристрою частинки порошку мають надзвукову швидкість і потрапляють на раніше встановлену підкладку для напилювання. Для підвищення ефективності процесу нанесення покриттів застосовують ультразвуковий випромінювач - 7, який посилює кавітаційні ефекти на підкладці. Цей пристрій постійно діє під час процесу напилювання.

На рисунку 2.8 представлена умовна схема HDS-процесу.

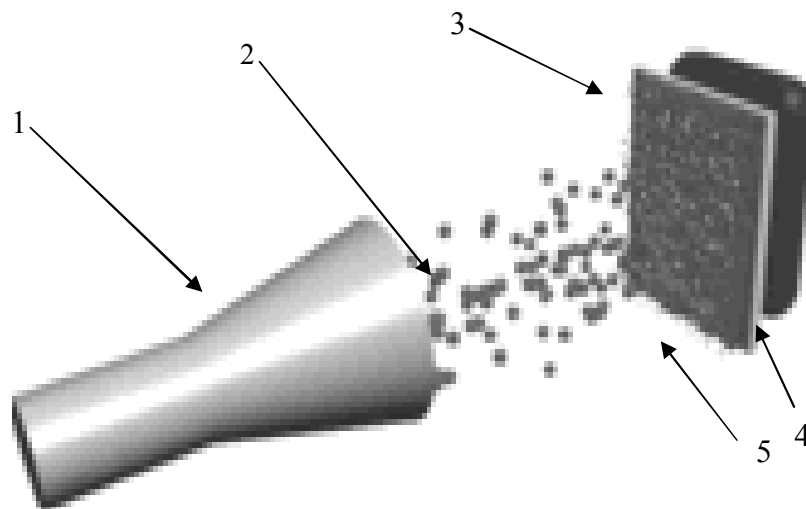


Рис. 2.8. Умовна схема HDS-процесу: 1 – прискорювач потоку, 2 – частинки активної речовини; 3 – металева підкладка, 4 – ультразвуковий випромінювач, 5 – металевий аерозоль

Дана технологія має переваги порівняно з існуючими традиційними вакуумними, плазовими та лазерними технологіями за якісними характеристиками структури покриття на атомному або нанорівні.

Порівняно з традиційними методами напилювання, HDS процес забезпечує:

- високоефективне нанесення широкого спектру матеріалів на різні види підкладок;
- відсутність необхідності у використанні сполучних речовин із зберіганням високих адгезійних властивостей покриттів;
- отримання широкого діапазону товщини покриттів з мінімальним відхиленням;
- створення наноструктурних тонких покриттів високого ступеня гомогенності з мінімальною кількістю поверхневих дефектів;
- низьку вартість виробництва.

Крім того наведена технологія має наступні переваги:

- немає потреби у використанні речовин, що пов'язують із збереженням надвисоких адгезійних властивостей покриттів;
- немає потреби у використанні додаткових попередніх операцій підготовки активного матеріалу для напилювання (наприклад, подрібнення, змішування і так далі);
- оригінальна конструкція устаткування і особливості технології приводять до подрібнення часток напилюваного матеріалу до нанорівня безпосередньо в процесі напилювання.

Основною особливістю даної технології є те, що напилювання матеріалу відбувається при одночасному збільшенні чинників, які неможливі при напилюванні іншими методами, а саме, збільшенні кількості матеріалу, що наноситься на підкладку, а також збільшенні товщини нанесеного матеріалу, який осідає на підкладку.

Швидкість напилювання перевищує 100 нм/сек, що в 100-1000 разів більше, ніж в існуючих вакуумних PVD, CVD технологіях і в 10 разів вище порівняно з плазовими і «коатинг» технологіями нанесення матеріалів. Збільшення перенесення кількості матеріалу досягається шляхом використання потоку пару високого тиску (традиційна технологія VDS), потоку газу (пари) з частками початкового матеріалу в рідкому стані (PVD технологія) або потоком газу (пари) з частками початкового матеріалу в твердому стані (HDS технологія). Також необхідно відзначити, що в даній технології існує унікальне технологічне рішення. В процесі отримання покриття підкладка піддається дії ультразвукових коливань за допомогою ультразвукового випромінювача. Дане технологічне рішення забезпечує

крім посилення ефектів кавітацій ще і очищення поверхні підкладки від окисної плівки, що буде описане нижче.

Прискорені частки активної речовини вилітають з прискорювача потоку, після чого, потрапляючи на металеву підкладку, викликають її локальне плавлення в місцях контакту з подальшим формуванням металевого аерозолі.

Переваги:

- висока щільність покриттів;
- можливість отримання покриттів на рельєфних деталях;
- низька вартість обладнання.

Недоліки:

- складність контролю товщини та однорідності покриття.

Товщина плівок, отриманих цим методом, складає 30 мкм і вище.

Перед тим, як перейти до вивчення вакуумних методів отримання тонких плівок, ознайомимось з принципом отримання вакууму в установках.

3. ВАКУУМ У ТЕХНОЛОГІЯХ НАПИЛЮВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

Технологія нанесення тонких плівок і створення вакууму в робочій камері установки базуються на молекулярно-кінетичній теорії будови речовини.

Речовини в природі складаються із дрібних часток (молекул), які можуть існувати самостійно і мають всі властивості даної речовини. Молекули складаються з декількох дрібніших часток (атомів), а можуть бути й одноатомними (наприклад, молекули інертних газів).

Спостереження за поведінкою будь-якої речовини показують, що його молекули (атоми) перебувають у постійному безладному русі незалежно від того, чи у твердому, рідкому або газоподібному стані воно перебуває. Цей рух зумовлений внутрішньою кінетичною енергією речовини, що пов'язана з його температурою. Тому безладний рух, у якому перебувають молекули, називають тепловим, а теорію, що вивчає тепловий рух молекул, – кінетичною теорією матерії.

Молекули речовини, що перебувають у безперервному хаотичному русі, є зв'язаними між собою силами зчеплення, від значення яких залежить перебування речовини у твердому, рідкому або газоподібному стані.

Тепловий рух часток твердого тіла носить коливальний характер: вони коливаються біля середнього положення з різними амплітудами й у різних площинах. Коливальний характер теплового руху часток твердого тіла обумовлений тим, що між ними є міцні зв'язки, які дозволяють тілу зберігати об'єм та форму.

Якщо тверде тіло піддати нагріванню, то при деякій температурі (температурі плавлення) воно почне розм'якшуватися та перетворюватися на рідину. Тепловий рух молекул рідини має переважно поступальний характер із різними швидкостями та в різних напрямках. Це пояснюється меншою, ніж у твердого тіла, міцністю зв'язків між молекулами рідини: вона здатна зберігати тільки об'єм, але не форму.

При подальшому нагріванні рідина починає випаровуватися, перетворюючись на пару, тобто переходить у газоподібний стан. Тепловий

рух молекул газоподібної речовини має тільки поступальний характер з дуже слабкою взаємодією між ними, особливо при низькому тиску. Завдяки тепловому руху за наявності лише слабого зв'язку між молекулами газоподібна речовина не здатна самотійно зберігати ані форму, ані об'єм і завжди займає весь наданий йому об'єм. Постійним хаотичним тепловим рухом молекул газу легко пояснюються багато явищ, з якими доводиться зіштовхуватися при вивченні як процесів нанесення тонких плівок, так і процесів, що відбуваються у вакуумному просторі.

Розріджений стан газу, тобто стан, при якому тиск газу в деякому замкнутому герметичному об'ємі є нижчим за атмосферний, називають *вакуумом* (від лат. – порожнеча).

Вакуумна техніка займає важливе місце у виробництві плівкових структур. Для створення вакууму в робочій камері з неї повинні бути відсмоктані гази. Ідеальний вакуум не може бути досягнутий у робочих камерах, що висмоктуються, технологічних установок, завжди є присутньою деяка кількість залишкових газів, чим і визначається тиск у відсмоктаній камері (глибина або ступінь вакууму).

В Міжнародній системі одиниць (СІ) одиницею тиску є паскаль (Па), що дорівнює 1 Н/м^2 . Широко поширеною у вакуумній техніці є позасистемна одиниця — міліметр ртутного стовпа (мм рт. ст.), що відповідає тиску стовпчика ртуті заввишки 1 мм при 0°C .

Між цими одиницями тиску існують наступні співвідношення: $1 \text{ мм рт.ст.} = 133,3 \text{ Па}$ або $1 \text{ Па} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$. Надалі поряд з Паскалями іноді в дужках будуть наведені значення тиску в міліметрах ртутного стовпа, тому що деякі прилади проградуєвані в них. Відзначимо, що основні одиниці СІ, що використовуються, є наступними: довжина – метри (м); маса – кілограми (кг); час – секунди (с); температура – градуси Кельвіна (К); сила струму – амperi (А).

Як ми вже відзначали, відповідно до молекулярно-кінетичної теорії всі молекули (атоми) газів перебувають у постійному безладному тепловому русі. Умовно можна виділити шлях окремої молекули (рис. 3.1).

Хаотичний рух молекул пояснюється їхніми взаємними зіткненнями. У результаті цього шлях молекул у просторі при їхньому тепловому русі являє собою ламану криву, що складається з окремих прямолінійних

ділянок. Ці ділянки відповідають переміщенню молекули без зіткнень із іншими молекулами. Кожний злам шляху, позначений на рис. 3.1 кружечком, є результатом пружного зіткнення розглянутої молекули з іншою молекулою.

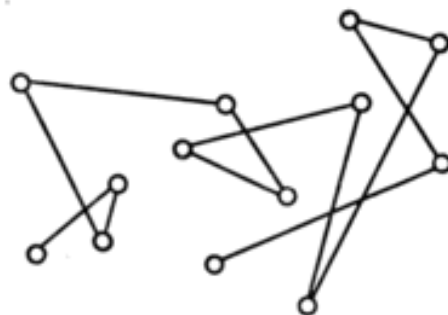


Рис. 3.1. Тепловий рух молекул у розрідженому газі

Для простоти будемо вважати, що після зіткнення молекула може з рівною імовірністю полетіти у будь-який бік незалежно від свого первісного напрямку руху. Шлях, що проходить молекула газу між черговими зіткненнями, не може бути однаковим через хаотичність теплового руху молекул. Тому говорять про середній шлях, пройдений молекулою газу між двома черговими зіткненнями.

Середня довжина прямолінійних проміжків, з яких складається зигзагоподібний шлях молекул газу, називається *середньою довжиною вільного пробігу молекул*, позначається λ і є одним з найважливіших понять вакуумної техніки.

Очевидно, що значення λ залежить від концентрації молекул. За атмосферного тиску, коли концентрація молекул є високою, в результаті теплового руху вони дуже часто зіштовхуються одна з одною. Чим нижчою є концентрація, тобто чим менше молекул утримується в одиниці об'єму газу, тим рідше відбуваються їхні взаємні зіткнення та більшим є значення λ . У зв'язку з тим, що концентрація молекул в об'ємі є пропорційною до тиску P , значення λ є обернено пропорційним до тиску газу.

Нижче наведено середню довжину вільного пробігу молекул повітря при 20°C та різних тисках, яку можна розрахувати за формулою:

$$\lambda = 5 \cdot 10^{-1} / p \quad (3.1)$$

Таблиця 3.1

Середня довжина вільного пробігу молекул повітря при 20°C при різних тисках

P , Па (мм рт. ст.)	10^5 (760)	10^1 (10^{-1})	10^0 (10^{-2})	10^{-1} (10^{-2})	10^{-2} (10^{-4})	10^{-3} (10^{-5})	10^{-4} (10^{-6})
λ , см	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,055	0,55	5,5	55	550	5500

З формули (3.1) і табл. 3.1 випливає, що в міру видалення повітря з об'єму, тобто зменшення тиску, λ збільшується. Причому може наступити такий момент, коли взаємні зіткнення молекул практично припиняться й будуть відбуватися лише їхні зіткнення зі стінками посудини (камери).

Щоб визначити вид зіткнень молекул газу, необхідно визначити співвідношення між середньою довжиною вільного пробігу молекул λ і характерним розміром d – діаметром посудини, якщо вона є циліндричної форми, та довжиною меншої сторони посудини, якщо її форма є прямокутною (квадратна камера). Відношення λ/d є критерієм поділу вакууму на низький, середній і високий.

При низькому вакуумі середня довжина вільного пробігу молекул λ є значно меншою за характерний розмір посудини d , тобто $\lambda \ll d$. Молекули при цьому переважно зазнають постійних зіткнень одна з одною, внаслідок чого їхній шлях являє собою ламані лінії (рис. 3.2, а). При зіткненні зі стінками посудини молекули газу втримуються на них, тобто адсорбуються.

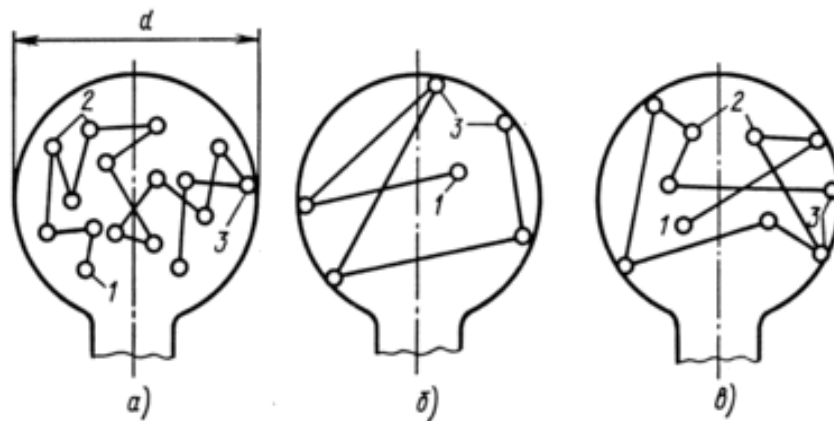


Рис. 3.2. Шлях молекул газу в замкнутій посудині в умовах (а) низького $\lambda \ll d$, (б) високого $\lambda \gg d$ і (в) середнього $\lambda \approx d$ вакууму: 1 – вихідне положення молекули, 2 – точки зіткнення молекул з іншими молекулами, 3 – точки удару молекул об стінку посудини

Процес поглинання газу або пари поверхнею твердого тіла з утворенням на ній плівки газу завтовшки в одну або кілька молекул називають *адсорбцією*.

Адсорбовані на стінках посудини молекули газу безупинно з них випаровуються, але внаслідок того, що їхня λ дуже мала, вони відразу ж зіштовхуються з іншими молекулами газу. Причому молекули, що одержали в результаті зіткнення напрямок свого руху до стінки, знову адсорбуються. Отже в умовах низького вакууму на стінках посудини постійно присутній шар адсорбованих молекул.

Високий вакуум характеризується тим, що середня довжина вільного пробігу молекул λ є значно більшою від характерного розміру посудини d , тобто $\lambda \gg d$ (рис. 3.2, б). При високому вакуумі в сильно розрідженому газі хоча й зберігається хаотичний характер руху молекул, але взаємодія між ними через їхню малу кількість практично зникає, і вони рухаються прямолінійно в межах наданого об'єму, зіштовхуючись переважно зі стінками посудини. Вдарившись об стінку посудини та пробувши на протязі дуже малого часу в адсорбованому стані, молекули відриваються й летять у випадкових напрямках. Тому деякі ділянки стінок посудини можуть бути вільними від шару адсорбованих молекул газу.

Середній вакуум характеризується тим, що середня довжина вільного пробігу молекул λ приблизно дорівнює характерному розміру посудини d , тобто $\lambda \approx d$ (рис. 3.2, в). Причому можливі траєкторії руху молекул можуть частково бути властивими умовам низького, а частково –високого вакууму.

3.1. Вплив вакууму на процеси нанесення плівок

Процеси, що відбуваються при нанесенні тонких плівок, багато в чому визначаються ступенем вакууму в робочій камері, який характеризується середньою довжиною вільного пробігу часток речовини, що осаджується. Для аналізу процесів, що відбуваються при нанесенні тонких плівок, велике значення має співвідношення $\lambda_B / d_{ДП}$. При цьому під λ_B розуміють довжину вільного пробігу часток потоку речовини, що наносять, які були імітовані з джерела, а під $d_{ДП}$ – відстань від джерела до підкладки.

Характер руху часток речовини, що наносять, в умовах середнього та високого вакууму можна пояснити наступним експериментом (рис. 3.3 а,б). У нижній частині скляної камери 1, в якій підтримується вакуум, розміщують джерело 7 потоку часток речовини, що наносять, а у верхній частині встановлюють підкладку 4.

При нанесенні плівок у середньому вакуумі (рис. 3.3,а) частки речовини, що осаджується, мають різний характер руху. Частина з них при русі в напрямку до підкладки перетерплює велику кількість зіткнень із молекулами газу, і траєкторія їхнього руху має вигляд ламаної лінії.

При цьому повністю порушується первісне орієнтування руху часток. У результаті деякі частки 6 після ряду зіткнень потрапляють на підкладку. Деяка кількість часток 5 потрапляє на неї без зіткнень. Деякі частки 2 не потрапляють на підкладку, а конденсуються на стінках камери 1, утворюючи рівномірне плівкове покриття. Зіткнення окремих часток 3 може призвести навіть до осадження плівки на звороті підкладки 4.

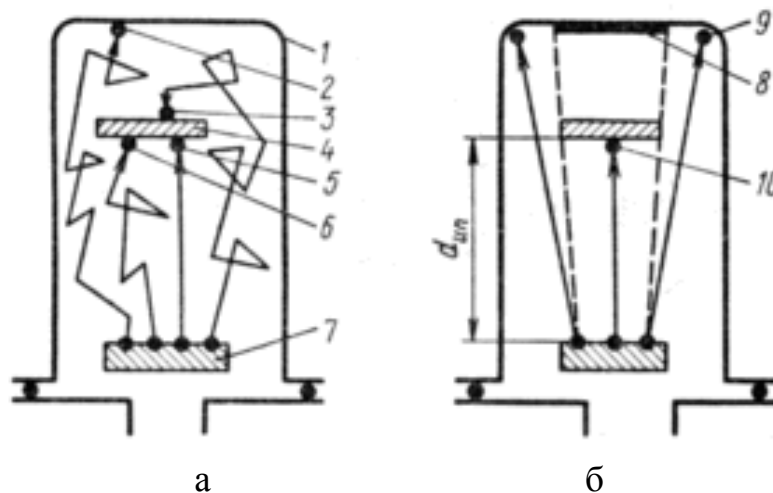


Рис. 3.3. Рух часток речовини, що наноситься, в умовах середнього (а) і високого (б) вакууму: 1 – скляна камера; 2, 9 – частки, осаджені на стінку камери; 3 – частка, осаджена на зворотну сторону підкладки; 4 – підкладка; 5, 10 – частки, осаджені на лицьову сторону підкладки без зіткнень; 6 – частка, осаджена на лицьову сторону підкладки після зіткнення; 7 – джерело потоку часток, 8 – тінь від підкладки (екрана)

При нанесенні плівок у високому вакуумі частки речовини, що осаджується, летять незалежно одна від одної по прямолінійних траєкторіях без взаємних зіткнень або зіткнень із молекулами газу, не змінюючи свого напрямку, і конденсуються (частки 9 і 10) на стінках камери 1 і поверхні підкладки 4.

Умови вакууму впливають на зростання плівок у наступний спосіб.

По-перше, якщо вакуум є не досить високий, помітна кількість часток, що летять із джерела потоку, зустрічає молекули залишкового газу й у результаті зіткнення з ними розсіюється, тобто втрачає первісний напрямок свого руху та не потрапляє на підкладку. Це істотно знижує швидкість нанесення плівки.

По-друге, залишкові гази в робочій камері, що поглинаються в процесі зростання плівки, вступають у хімічні реакції з речовиною, яка наноситься, (хемосорбуються), що погіршує електрофізичні параметри плівки (підвищується її опір, зменшується адгезія, виникають внутрішні напруження тощо).

Розглянемо взаємодію атомів і молекул речовини, що осаджується, та залишкового газу на підкладці у вакуумі. На підкладку падає два різних потоки: корисний – атоми речовини, що осаджується, і фоновий – молекули залишкових газів. Процеси, що протікають при одночасному перебуванні на підкладці молекул газу й атомів речовини, що осаджується, обумовлені їхньою фізичною адсорбцією та хемосорбцією.

Таким чином, чим нижче вакуум і чим більше в залишковій атмосфері вакуумної камери домішків активних газів, тим сильніший їхній негативний вплив на якість плівок, що наносяться, а також на продуктивність процесу.

3.2. Вакуумна система та устаткування для одержання вакууму

Вакуумна система.

Двоступінчаста система – найпоширеніша схема висмоктання об'єму до високого вакууму. Вона припускає використання:

- а) ротаційних або поршневих форвакуумних насосів;
- б) дифузійно-паромастильних або іонних високовакуумних насосів;
- в) векторних систем поглинання залишкових газів механічних ротаційних або дифузійних паромастильних насосів.

Звичайні механічні насоси мають продуктивність (або пропускну здібність) 100 л/хв., з їх допомогою можливо досягти вакуум 10^{-1} – 10^{-2} мм.рт.ст. Пропускна здібність дифузійного насоса досягає 300 л/с, що дозволяє досягнути вакууму до 10^{-6} мм.рт.ст.

На рисунку 3.4 показаний устрій (а) та принцип роботи пластинчато-роторного механічного насоса (б), де для простоти представлена тільки його робоча камера з ротором і впускний і випускний патрубки. Напрямки руху газу, що відкачується, й обертання ротора зазначені стрілками. Римськими цифрами зазначені три характерних положення ротора, послідовно займані їм протягом одного півоберту.

Якщо прийняти положення I за початкове, то в цьому положенні пластина А, просунувшись вниз, створює розширення робочого об'єму з

боку впускного патрубку 8, у результаті чого відбувається усмоктування газу з обсягу, що відкачується (властиво відкачка). Область між пластиною, що рухається долілиць, і впускним патрубком насоса називають об'ємом усмоктування.

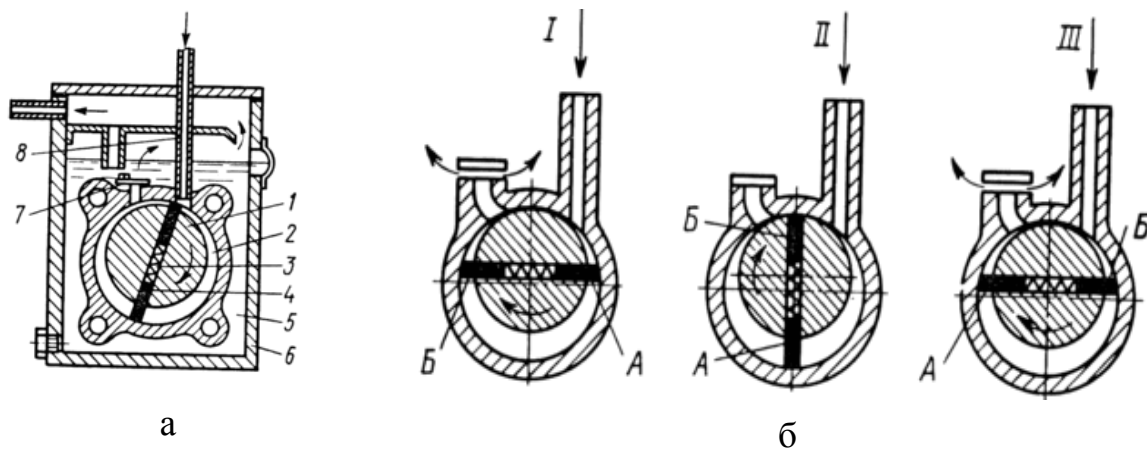


Рис. 3.4. Пластинчато-роторний механічний насос: а – устрій; б-принцип дії; 1– ротор, 2– камера, 3– пружина, 4– пластина, 5– масляна ванна, 6 – корпус, 7 – вихлопний клапан, 8 – впускний патрубок

Надходження газу в робочий обсяг припиняється при підході до впускного патрубку пластини Б (положення II). При цьому об'єм, що перебуває перед пластиною А, відтінається від відкачуваного. Потім газ, захоплений у відсічений об'єм, перегоняють до випускного патрубку, стискається пластиною А і викидається в атмосферу (положення III) через вихлопний клапан 7.

Положення III збігається з початковим положенням I, з тією різницею, що пластини міняються місцями. Далі робота насоса триває в описаному порядку. У робочій камері між пластинами завжди є обсяги: розрідження, що перегоняють, й стиску.

Таким чином, кожна пластина виконує подвійну роль: з одного боку, як би тягне за собою газ, що надходить із впускного отвору, а з іншого боку - стискає газ, що надійшов, для викидання його за межі насоса через випускний патрубок. При безперервному обертанні ротора усмоктування й викидання газу по черзі виконуються обома пластинами, у результаті чого

й відбувається відкачка вакуумного об'єму, до якого насос приєднується впускним патрубком.

Так працює одноступінчастий насос, що створює вакуум порядку 10 Па. Для одержання залишкового тиску по повітрю до 10^{-1} Па застосовують двоступінчастий насос, що складається із двох послідовно з'єднаних щаблів, розміщених в одному корпусі. Перший щабель забезпечує форвакуум для другого щабля, що часто називають високовакуумним. Ці щаблі можна вподібнити двом окремим насосам, причому впускний патрубок одного з них (найближчого до відкачуваного об'єму) приєднується до впускного патрубка іншого.

На рис. 3.5. наведена будова та схема роботи поршневого вакуумного насосу.

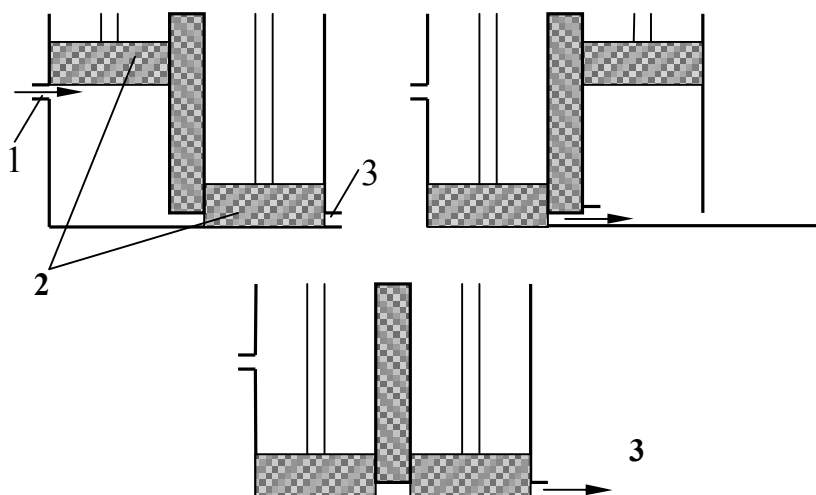


Рис. 3.5. Поршневий вакуумний насос: 1 – впускний патрубок;
2 – поршні; 3 – випускний патрубок

Дифузійні паромасильні насоси можуть працювати в умовах початкового вакууму не нижче ніж 0,1 мм. рт. ст. Це пов'язане з тим, що при більш низькому вакуумі відбувається окислювання силіконового масла, яке є робочим тілом цього насоса.

Дифузійні паромасильні насоси є найпоширенішими високовакуумними пристроями для відкачування й широко застосовуються в різних областях вакуумної техніки.

Паромасильні насоси дозволяють створювати вакуум до 10^{-5} Па.

Треступеневий дифузійний паромасильний насос (рис. 3.6) має циліндричний корпус 12, що охолоджується холодною водою, яка протікає по змійовику 2. Вхідний патрубок 1 у верхній частині корпусу служить для приєднання насоса до висмокного об'єму. Випускний патрубок 3 розташований у нижній частині корпусу, що являє собою кип'ятильник, куди заливається масло 5, яке підігрівається зовні електронагрівником 4. Паропроводи 6, 7, 8, що розташовані в корпусі насоса, закінчуються зонтичними соплами 9, 10, 11.

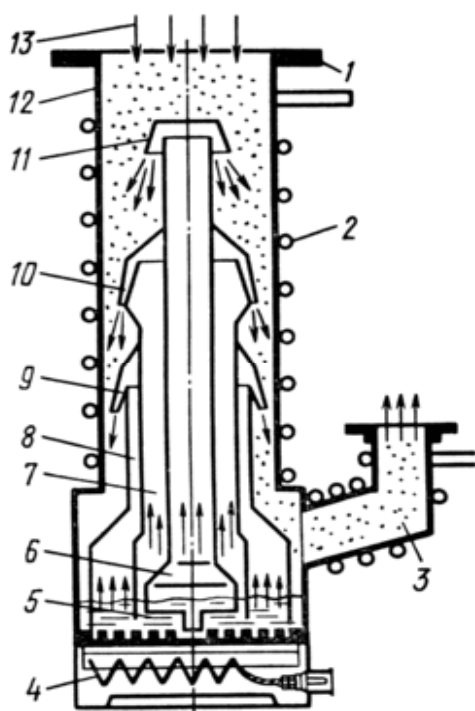


Рис. 3.6. Треступеневий дифузійний паромасильний насос:

- 1 – приєднувальний фланець;
- 2 – змійовик водяного охолодження;
- 3 – випускний патрубок;
- 4 – електронагрівник;
- 5 – масло; 6, 7, 8 – паропроводи першого, другого і третього щаблів;
- 9, 10, 11 – сопла третього, другого і першого щаблів;
- 12 – корпус;
- 13 – напрямок висмоктування

При вмиканні насоса робоча рідина (спеціальне масло) нагрівається у кип'ятильнику, а утворювані пари піднімаються по паропроводах 6, 7 і 8, проходять по паропроводах нагору та з великою швидкістю викидаються у вигляді струменів через сопла 11, 10 і 9 першого, другого і третього ступеню відповідно, що спрямовані під кутом до охолоджуваної стінки насоса. Молекули висмокного газу дифундують у струмені пари першого

ступеню і разом з ними направляються на охолодження водою стінки насоса. При цьому пари масла конденсуються, і краплі, що утворилися, стікають до кип'ятильника.

Таким чином забезпечується безперервна циркуляція робочої рідини в насосі. Захоплений струменем пари газ викидається переважно вниз, послідовно дифундує у струмені пари другого та третього ступенів і викидається через вихідний патрубок 3.

Паромастильні насоси не працюють без попереднього механічного насоса, що приєднується до їхнього вихідного патрубка, забезпечуючи попереднє розрідження, а також без водяного охолодження кожуха. Припинення подачі води до водяної оболонки може призвести до перегріву насоса та згорянню масла, а отже до порушення нормальної роботи.

Недолік дифузійних паромастильних насосів – можливість потрапляння молекул масла до висмокнутого робочого об'єму, що може відбуватися двома шляхами: прольотом у паровій фазі або міграцією по стінках вакуумних трубопроводів.

Кріогенні насоси є безмасляними пристроями висмоктування і тому набули найбільшого поширення при нанесенні тонких плівок.

Кріогенні насоси дозволяють створювати вакуум до 10^{-5} Па.

Принцип дії цих насосів заснований на фізичних явищах, що відбуваються при наднизьких – кріогенних – температурах ($120 \div 4$ К): конденсації газів у твердий стан на охолоджених металевих поверхнях та адсорбції (поглинанні) їх твердими охолодженими пористими адсорбентами.

Найбільшого поширення набули кріогенні насоси, що охолоджуються газовими холодильними машинами – *кріогенераторами*. Кріогенні насоси (рис. 3.7) складаються із чотирьох основних елементів: кріопанелі 4, захисного екрану 8, корпусу 9 і системи охолодження – кріогенератору 1.

Кріопанель 4 є активним (висмоктувальним) елементом насосу і являє собою охолоджувану до низьких температур (близько 20 К) металеву поверхню, на якій відбувається конденсація у твердий стан висмокнутих газів.

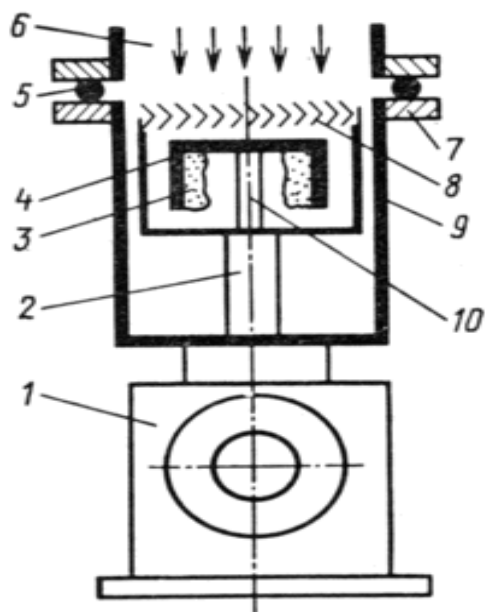


Рис. 3.7. Кріогенний насос:
 1 – кріогенератор; 2, 10 – циліндри
 першого та другого ступенів;
 3 – шар адсорбенту, 4 – кріопанель;
 5 – ущільнювальна прокладка;
 6 – відсмокний об'єм; 7 – фланець;
 8 – захисний екран; 9 – корпус

Водень, який в процесі нанесення плівки виділяється з матеріалу, що випаровується, за цієї температури не конденсується і його видаляють адсорбцією. Як адсорбенти використовують гранули активованого деревного вугілля, що приклеюються у вигляді тонкого шару 3 до поверхні кріопанелі.

Захисний екран 5, верхня частина якого виконується у вигляді шевронних жалюзі, оточує кріопанель і захищає її від теплового випромінювання стінок корпусу 9 насоса, що перебувають при кімнатній температурі. Температура захисного екрану повинна бути близько 100 К.

Корпус 9 кріонасоса послугує для монтажу елементів насоса і являє собою перехідний циліндричний патрубок із фланцем 7 для з'єднання з висмокуваним об'ємом 6 через ущільні прокладки 5.

Кріогенератор 1 є найбільш складною частиною кріогенного насоса і послугує для попереднього охолодження кріопанелі та захисного екрану від кімнатної температури до робочої та підтримки її на цьому рівні під час роботи. Принцип дії кріогенератора заснований на фізичному ефекті, що полягає в тому, що при різкому розширенні стисненого газу його температура знижується. Кріогенератори мають два ступені розширення робочих газів: перший служить для охолодження захисного екрану до 100 К, а другий – для охолодження кріопанелі до 20 К.

При роботі кріогенного насоса газ із висмокуваного об'єму надходить (як зображено на малюнку стрілками) через жалюзі захисного екрану 8 до кріопанелі 4 і конденсується на її зовнішній поверхні або поглинається порами адсорбенту.

Перед вмиканням кріогенного насоса робочу камеру попередньо відсмоктують механічним форвакуумним насосом до тиску, приблизно рівного $2 \div 2,5$ Па. Потім за працюючого механічного форвакуумного насосу вмикають кріогенератор, час виходу якого на робочий режим приблизно дорівнює $100 \div 120$ хв. Після виходу на режим, тобто охолодження кріопанелі, починається відсмоктування кріонасосом, а форвакуумний насос вимикають.

3.3. Конструкція та режими роботи вакуумної системи

Для одержання високого вакууму у висмокуваному об'ємі, в ньому необхідно створити попередній вакуум (форвакуум), для чого застосовують форвакуумні насоси. Вони можуть бути толокові, плунжерні та пластинчато-роторні. Найбільш застосовувані – пластинчато-роторні насоси. Вакуумне масло використовується як ущільнювач.

Глибина створеного вакууму характеризується залишковим тиском, що вимірюється в Па або в мм.рт.ст.:

$$1 \text{ атм.} = 10^5 \text{ Па (Н/м}^2\text{)}.$$

760 мм.рт.ст. – атмосферний тиск.

$$1 \text{ мм.рт.ст.} = 133 \text{ Па} = 1 \text{ TORR}$$

Залежно від залишкового тиску розрізняють:

- низький (попередній) вакуум – до 0,1 TORR;
- середній вакуум – $0,1 \dots 10^{-3}$ TORR;
- високий вакуум – $10^{-3} \dots 10^{-7}$ TORR;
- надвисокий (глибокий) вакуум – $10^{-7} \dots 10^{-12}$ TORR

Попередній вакуум необхідний:

- 1) для запобігання окислювання робочої рідини;
- 2) для одержання стійких струменів пари масла.

Попередній і середній вакуум може бути забезпечений форнасосами, високий вакуум забезпечують за допомогою дифузійного паромасильного насосу.

На схемі рис. 3.8, що відображає дію паромасильного насосу в процесі одержання попереднього та високого вакууму, ми спостерігаємо наступні складові:

- 1 – паропровід з парасолями;
- 2 – атоми захоплюваного газу;
- 3 – охолоджувач;
- 4 – нагрівач;
- 5 – робоча рідина.

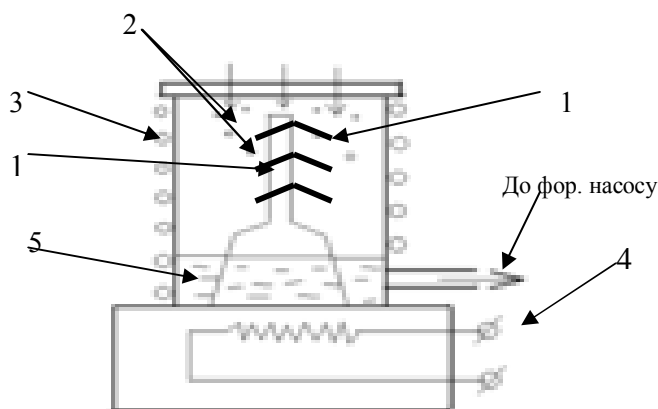


Рис. 3.8. Схема паромасильного насоса:
1 – паропровід з парасолями;
2 – атоми захоплюваного газу; 3 – охолоджувач;
4 – нагрівач;
5 – робоча рідина

Для досягнення глибокого вакууму використовують:

- 1 – іонізаційні насоси;
- 2 – гетерні поглиначі.

Після того, як був отриманий вакуум $10^{-5} \dots 10^{-6}$ TORR у спеціальній камері, подають напругу, внаслідок чого повітря іонізується. Потім у камеру поміщають уловлювальний електрод, за ним – катод. Отримані іони відкачують.

Атоми масла, що випаровується, виходять із отворів парасолів 1 і захоплюють атоми газу 2, потім вони осаджуються на стінках водоохолоджуваного циліндра та відсмоктуються насосом (рис. 3.8).

На виході дифузійного насоса необхідне розрядження 10^{-1} мм. рт. ст. Максимально досягнуте розрядження – 10^{-2} мм.рт.ст.

Рядовий паромасляний насос дає 10^{-4} мм рт. ст. Для підвищення рівня вакууму використовують особливі робочі рідини (виморожуючі пастки). У такому випадку можна досягти вакууму на рівні 10^{-7} мм. рт. ст.

Порядок відкачки на високий вакуум.

На рисунку 3.9 наведено схему вакуумної системи, за допомогою якої можна одержати як низький та середній, так і високий вакуум.

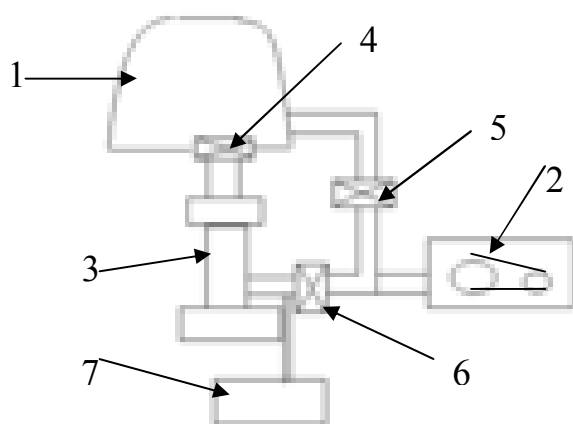


Рис. 3.9. Схема висмоктування на високий вакуум: 1 –об'єм, який висмоктується;
2 – форвакуумний насос;
3 – дифузійний насос;
4, 5, 6 – вакуумні клапани;
7 – форвакуумний балон

Процес висмоктування на високий вакуум складається з наступних етапів:

1) Розігрівання дифузійного насоса; вмикання форвакуумного насоса 2; відкривається клапан 6; нагрівач дифузійного насоса ввімкнений; клапани 4 і 5 закриті.

2) Після розігрівання дифузійного насоса об'єм робочої камери висмоктується на форвакуум. У цей час дифузійний насос від'єднується від форнасоса, клапан 6 закривається; клапан 5 відкривається; дифузійний насос працює; джерелом розрядження послуговує форбалон 7.

3) Клапан 5 закривається; клапани 6 і 4 відкриваються і починається висмоктування об'єму 1 на високий вакуум.

3.4. Способи виміру тиску у вакуумній системі

Тиск у вакуумних установках для нанесення тонких плівок зазвичай становить $10^2 - 10^5$ Па.

У такому широкому діапазоні вимірювати тиск одним універсальним приладом неможливо. Зараз розроблено велику кількість приладів різних типів, принцип дії яких заснований на залежності того або іншого фізичного параметра газу від тиску. Кожний з цих приладів відповідає певному інтервалу тисків.

Прилади для виміру тисків, нижчих за атмосферний, називають *вакуумметрами*. Вони складаються із двох частин: манометричного перетворювача та вимірювального пристрою. Манометричний перетворювач (іноді називаний манометричною лампою) призначений для перетворення вимірюваного тиску на пропорційну йому електричну величину (струм або напругу) і приєднується безпосередньо до вакуумної системи. Вимірювальний пристрій служить для виміру цієї величини з індикацією на шкалі, проградуєований в одиницях тиску.

Існуючі способи вимірювання тиску розподіляються на 3 категорії:

1. Манометричний спосіб

Він базується на використанні трубки з пружинної сталі, згорнутої у спіраль та запаяної з одного кінця, яка за допомогою трубопроводу приєднується до робочої камери (рис. 3.10).

Зі зниженням тиску кривизна трубки збільшується, що призводить до відхилення вимірювальної стрілки.

Зазначений метод дозволяє визначати тиск, починаючи з $20 \div 50$ мм рт. ст.



Рис. 3.10. Схема манометричного способу вимірювання вакууму

Теплові вакуумметри засновані на пропорційній залежності теплопровідності газу від його щільності та поділяються на прилади опору й термопарні. Відомо, що молекули газу здатні під час руху переносити теплоту від нагрітої нитки, розташованої всередині вакуумного балону, до його стінок. У зв'язку з тим, що при зниженні тиску теплопровідність газу зменшується, віддача теплоти нагрітим тілом також стає меншою.

В основі роботи перетворювача вакуумметра опору (рис. 3.11) лежить залежність опору металевої нитки від температури.

Перетворювач являє собою скляний балон 3 із трубкою 1 для приєднання до вакуумної системи. У балоні змонтована металева нитка розжарення 2, що нагрівається струмом, який надходить від джерела живлення 7.

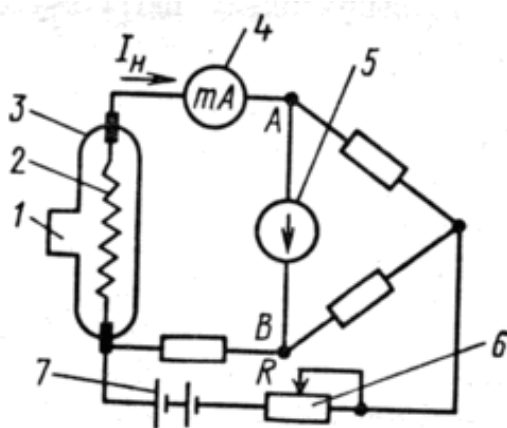


Рис. 3.11. Вакуумметр опору:

- 1 – трубка; 2 – нитка розжарення;
- 3 – скляний балон;
- 4, 5 – міліамперметри,
- 6 – змінний резистор;
- 7 – джерело живлення

Вимірювальна частина приладу являє собою міст для виміру опорів. Для регулювання й підтримки стабільного струму розжарення в процесі вимірів послуговує змінний резистор 6. Струм, що проходить через нитку перетворювача, вимірюють міліамперметром 4, а струм, що проходить між

точками А і В мосту, – міліамперметром 5, шкала якого проградуєвана в одиницях тиску.

2. Термопарний спосіб. Принцип дії цього приладу базується на тому, що за низької температури нагрівання теплова енергія в термопарі передається за рахунок коливального руху молекул. У зв'язку з цим термоелектрорушійна сила є пропорційною кількості молекул газу в одиниці об'єму робочої камери, тобто тиску газу. Метод дозволяє визначити тиск P починаючи з 0,01 до 0,5 мм. рт. ст. (рис. 3.12).

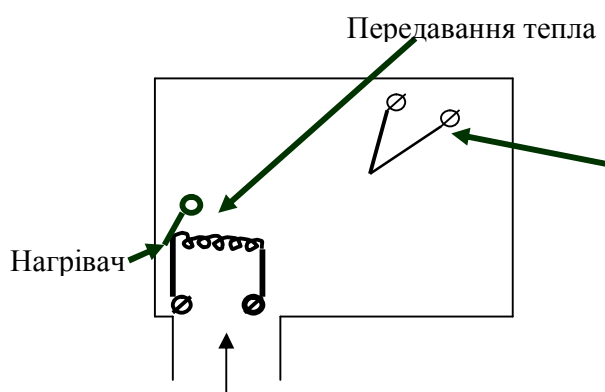


Рис.3.12. Схема термопарного способу вимірювання вакууму

Принцип дії термопарного вакуумметра полягає також в тому, що при зниженні тиску газу його теплопровідність зменшується, а отже, підвищується температура хрестоподібної перемички й змінюється ЕРС, відповідно до значення якої, використовуючи градувальну криву, визначають тиск газу.

Схема та принцип дії термопарного вакуумметра представлена на рисунку 3.13.

Даний прилад зроблений у вигляді скляного балону 4 із трубкою 1 для приєднання до вакуумної системи та вмонтованої в нього термопари 3 з тонких (близько 0,05 мм) дротів, приварених до підігрівача 2.

Термопара та підігрівач з'єднані хрестоподібною перемичкою. У вимірювальну частину вакуумметра входять змінний резистор 7, мілівольтметр 6 та міліамперметр 8.

Підігрівач 2 нагрівається струмом, що подається від джерела живлення 9 через струмове введення 5, регулюється змінним резистором 7 і

вимірюється міліамперметром 8. Спай термопари 3, що нагрівається підігрівачем, служить джерелом ЕРС, яку вимірюють мілівольтметром 6.

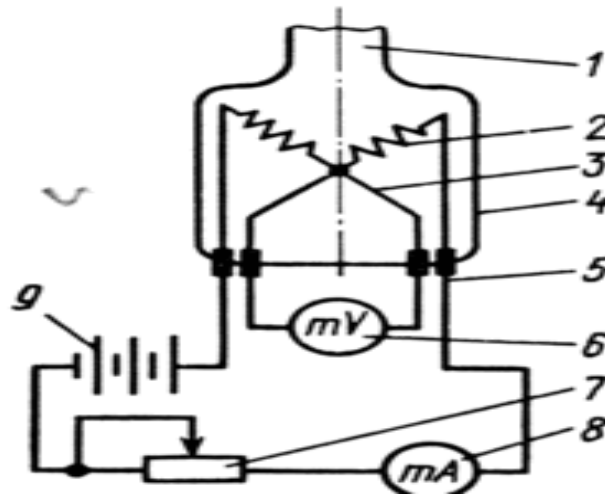


Рис. 3.13. Термопарний вакуумметр: 1 – трубка; 2 – підігрівач;
3 – термопара; 4 – скляний балон; 5 – струмове введення;
6 – мілівольтметр; 7 – змінний резистор; 8 – міліамперметр;
9 – джерело живлення

3. Іонізаційний спосіб

Принцип дії такого приладу (рис. 3.14, 3.15) базується на вимірюванні електропровідності плазми, що утворюється між двома коаксіальними циліндричними електродами. При постійній напрузі в міжелектродному просторі провідність плазми є пропорційною до тиску вихідного газу (рис. 3.14).

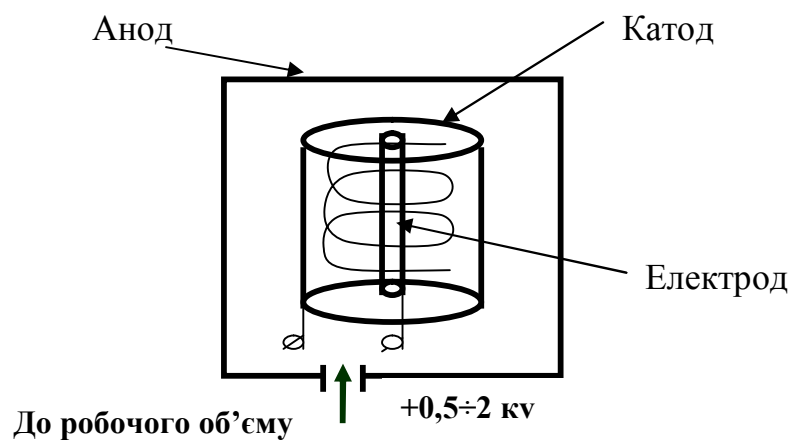


Рис. 3.14. Схема іонізаційного способу вимірювання вакуума

Тиск, який можна вимірювати цим методом, складає

$$P = 10^{-7} \div 10^{-3} \text{ мм. рт. ст.}$$

Іонізаційні вакуумметри мають перетворювач, принцип дії якого заснований на прямій залежності між тиском та струмом, що утворюється в результаті іонізації молекул залишкових газів.

Іонізаційний перетворювач (рис. 3.15) являє собою скляний балон 5 із трубкою 1 для приєднання до вакуумної системи, у якій впаяні три електроди: катод 6, сітка 4 і колектор йонів 3. Катодом 6, що емітує електрони, слугує вольфрамова нитка діаметром 0,1 мм, що при нормальному струмі розжарення, який надходить від джерела 11, забезпечує одержання струму емісії електронів.

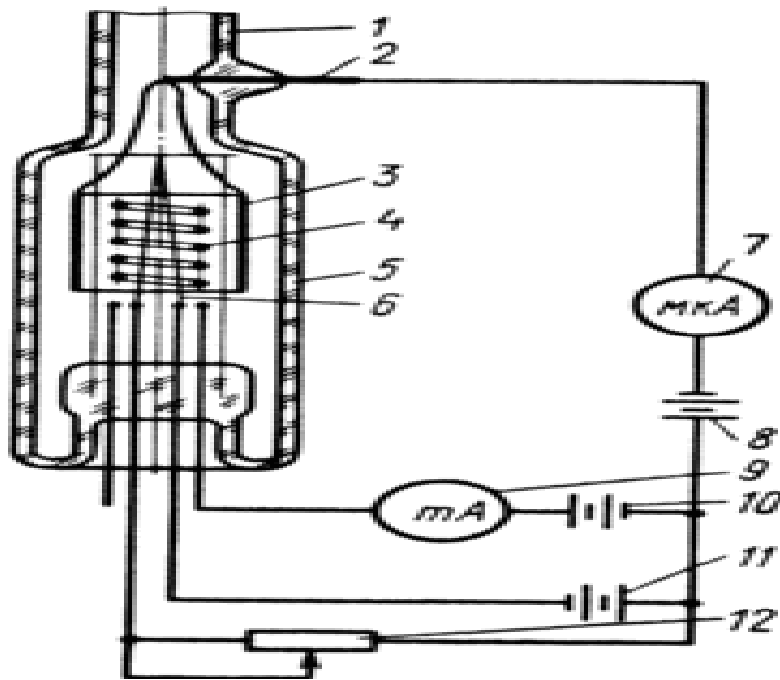


Рис. 3.15. Іонізаційний вакуумметр: 1 – трубка; 2 – вивід колектора; 3 – колектор йонів; 4 – сітка; 5 – скляний балон; 6 – катод; 7, 9 – мікро- та міліамперметри; 8, 10, 11 – джерела струму; 12 – змінний резистор

Сітка 4 у вигляді подвійної спіралі служить прискорювальним електродом (анодом) для електронного потоку, емітованого катодом.

Спіраль сітки має порівняно великий крок (3 мм при діаметрі дроту 0,2 мм) і кріпиться до двох виводів, тому добре дегазовується при нагріванні

струмом. В робочому режимі від джерела 10 на сітку подається позитивний відносно катода потенціал 200 В.

Колектор іонів у формі циліндра 3 закріплений на виводі 2, впаяному у верхню частину балона. Таке розташування виводу забезпечує високу електричну ізоляцію між ним та іншими електродами, що є необхідним при вимірюванні іонних струмів, які мають порядок величини у декілька часток мікроампера. На колектор від джерела 8 подається негативна напруга 25 В.

При роботі іонізаційного вакуумметра вольфрамовий катод випускає електрони, частина яких, рухаючись до сітки та пролітаючи крізь неї, потрапляє до простору між нею та колектором. Оскільки потенціал колектора відносно катода є негативним, електрони не потрапляють на нього. У точці простору з нульовим потенціалом електрони зупиняються й починають рух у протилежному напрямку – до позитивно зарядженої анодної сітки. Таким чином, навколо анодної сітки відбувається безперервне коливання електронів: перш ніж потрапити на анод, вони роблять у середньому до п'яти коливань. При зіткненні з електронами молекули газу іонізуються. Позитивні іони, що утворилися в результаті цього, збираються на маючому негативний потенціал колекторі, створюючи в його ланцюзі іонний струм, за значенням якого судять про тиск залишкового газу у вакуумному об'ємі.

До вимірювальної частини приладу входять: ланцюг катода 6, що складається із джерела постійного струму 11 та змінного резистора 12; ланцюг сітки 4, що складається із джерела постійного струму 10 і міліамперметра 9 (при цьому сітка служить анодом); ланцюг колектора іонів 3, що складається із джерела постійного струму 8 і мікроамперметра 7. Для визначення тиску достатньо при заданому електронному струмі виміряти іонний струм у ланцюзі колектора, використовуючи мікроамперметр 7, проградуваний в одиницях тиску.

Принцип вибору методу вимірювання вакууму залежить від ступеня глибини вакууму (рис. 3.16).

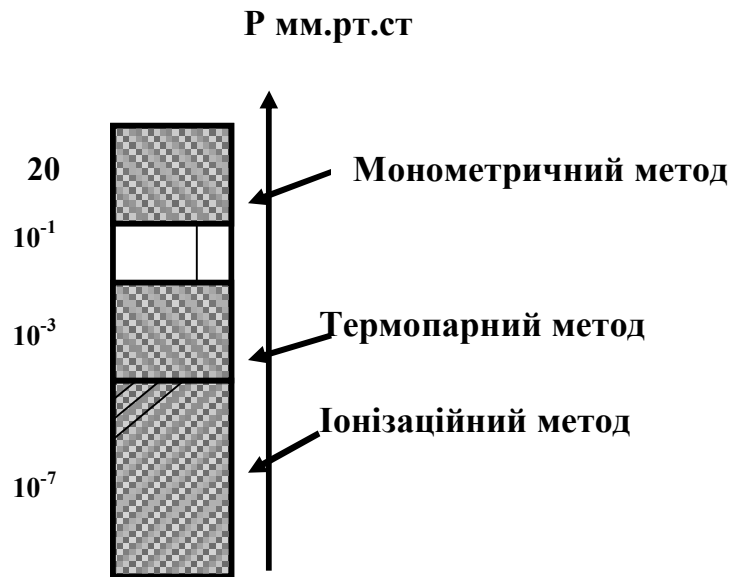


Рис. 3.16. Вибір способу виміру в залежності від ступеня глибини вакууму

Тиск газу в інтервалі $10^{-1} \div 20$ мм рт. ст. визначається розрахунковим шляхом виходячи із щільності газу, що обчислюється як відношення продуктивності випарника до робочого об'єму камери.

4. ОСНОВНІ СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК У ВАКУУМІ. ВАКУУМНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОСАДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

Вакуумні технології одержання тонких плівок. В основі цих технологій лежить випар речовини в попередньо відкачаному до високого вакууму об'ємі та її послідовне осадження (конденсація) на холодну підкладку.

Основні *переваги*:

- можливість одержання із шихтових матеріалів плівок високої чистоти та щільності, запобігаючи їхній взаємодії з вологою та газами, що входять до складу повітря;
- істотне підвищення щільності одержуваних плівкових матеріалів за рахунок значної довжини вільного пробігу молекул розрідженого газу, що формується при випарі речовини у вакуумі.

Недолік: висока собівартість.

4.1. Класифікація вакуумних способів отримання тонких плівок

Існує три основних способи осадження матеріалу:

1) PDV (physical vapor deposition) фізичний метод випаровування – цей процес передбачає отримання пари вихідних компонентів та його конденсацію або сублімацію на підкладці у вигляді тонкої плівки того ж складу, що й вихідний матеріал.

До фізичних методів відносяться й іонні методи:

- DCS (direct current sputtering) – розпилення постійним струмом та
- RFS (radio frequency sputtering) – розпилення радіочастотним методом.

При цьому використовується ефект розпилення речовини із твердої мішені під час її бомбардування потоками іонів тяжких газів. Імітовані атоми мішені осаджуються на підкладці та формують тонку плівку;

2) CDV (chemical vapor deposition) хімічні методи випаровування – коли тонка плівка формується в результаті хімічної реакції між газоподібними компонентами в робочій камері.

3) HDS (High deposition solidification) – новітній метод високоенергетичного впливу, що входить до категорії PDV методів. Це

принципово новий метод, тому що він має здатність напилювати велику кількість матеріалів. Крім того, його продуктивність (швидкість нанесення покриттів) у сотні разів перевищує продуктивність PDV метода та у тисячі разів – CDV метода.

4) VDS (vapour deposition solidification) процес - представляє собою вакуумний процес нерівноважної конденсації із пари рідкої фази з її наступним затвердінням. Циклічність процесу та можливість контролю його параметрів у широких межах робить його придатним для отримання матеріалів будь-якого структурного класу – от монокристалічних до аморфних, має всі переваги існуючих традиційних вакуумних, плазмових і лазерних технологій за якісними показниками структури покриття на атомному або «нано» рівні. Разом з тим, вона має неперевершену ефективність напилювання. У деяких випадках дана технологія може бути застосована для напилювання в контрольованому газовому середовищі або на повітрі.

У порівнянні із традиційними методами напилювання, VDS процес забезпечує:

(1) Високоєфективне нанесення широкого спектру матеріалів на всілякі види підкладок;

(2) Відсутність необхідності у використанні зв'язувальних речовин зі збереженням неперевершених адгезійних властивостей покриття;

(3) Одержання широкого діапазону товщин покриття з мінімумом показника різнотовщинності;

(4) Створення наноструктурних тонких плівок високого ступеня гомогенності й мінімальною кількістю поверхневих дефектів;

(5) Низьку вартість виробництва.

Продуктивність процесу при виробництві плівок методами напилювання визначається основними двома факторами:

- Кількістю матеріалу, що переноситься від випарника до підкладки;
- Кількістю матеріалу, що осаджується на підкладку;

Основною особливістю даної технології є те, що напилювання матеріалу відбувається при одночасному збільшенні обох факторів.

Це забезпечує одержання високощільних або пористих керамічних або металокерамічних покриттів заданої товщини на металевих або керамічних

підкладках. Швидкість напилювання перевищує 100 мкм /сек, що в 100-1000 разів вище, ніж в існуючих вакуумних PVD, CVD технологіях і в 10 разів вище в порівнянні із плазовими й «коатинг» технологіями нанесення матеріалів. Збільшення переносу кількості матеріалу досягається шляхом використання потоку пари високого тиску (традиційна VDS технологія), потоку газу (пари) із частками вихідного матеріалу в рідкому стані (PVDS технологія) або потоком газу (пари) із частками вихідного матеріалу у твердому стані (HDS, HPVDS технологія).

Спочатку дана технологія була розроблена для одержання наноструктурних електродів літій іонних батарей, що володіють високою швидкістю заряду/розряду, з метою їхнього використання в гібридних автомобілях, автономних інструментальних комплексах, низьких за собівартістю супер-тонких первинних і вторинних джерелах струму загального призначення, а також для безлічі інших застосувань.

Розширення використання унікальної технології VDS можливо в наступних напрямках:

- Високоефективні перетворювачі сонячної енергії;
- Компоненти паливних елементів;
- Жароміцні й жаростійкі покриття;
- Захисні покриття;
- Супер конденсатори нового покоління;
- Тонкоплівкові сенсори для більш ефективного контролю температури, випромінювання й вологості;
- Надпровідники, що володіють низьким опором, призначені для масового виробництва.

За характером процесу отримання плівок методи бувають:

- вакуумно-термічний;
- електронно-променевий;
- іонно-плазовий;
- магнетронний (на постійному та перемінному струмі);
- плазовий, тощо.

За температурними умовами процесу напилювання всі методи умовно можна розділити на «гарячі» та «холодні».

До «гарячих» відносять методи:

- вакуумно-термічний;
- електронно-променевий;
- плазмово-дуговий;
- плазмовий високотемпературний.

До «холодних» відносять методи:

- плазмовий низькотемпературний;
- магнетронний на постійному та змінному струмі;
- лазерний;
- іонний;
- іонно-плазмовий;
- іонно-дифузійний;
- високоенергетичний.

4.2. Нанесення плівок методом вакуум-термічного випару

Всі речовини залежно від температури нагрівання можуть перебувати в одному із трьох фазових (агрегатних) станів: твердому, рідкому або газоподібному (пароподібному). Випар, тобто перехід речовини до пароподібного стану, відбувається, коли з підвищенням температури середня коливальна енергія його часток зростає настільки, що стає вищою від енергії зв'язку з іншими частками. Вони залишають поверхню (випаровуються) і поширюються у просторі.

Умовною, практично встановленою температурою випару вважається температура, за якої тиск насиченої пари речовини становить приблизно 1,3 Па.

Температури плавлення й випару найбільш важливих елементів наведено в табл. 4.1, та у таблиці Додатку Б даного посібника. Із таблиці 4.1 видно, що умовні температури випару більшості елементів є вищими за відповідні температури плавлення, тобто випар відбувається з рідкого стану. Деякі речовини мають умовну температуру випару нижчу від температури плавлення, тобто вони досить інтенсивно випаровуються із твердого стану. Процес переходу речовини із твердого стану до пароподібного, минаючи рідку фазу, називають *сублімацією* (або *перегоном*).

Таблиця 4.1.

Температури плавлення та випару елементів

Елемент	Атомна маса	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_B, ^\circ\text{C}$	Рекомендовані матеріали випарника	
				дріт, стрічка	тигель
Ag	107,9	961	1047	Mo, Ta	Mo, C
Al	27	660	1150	W	C,
Au	197	1063	1465	W, Mo	Mo, C
Cr*	52	1800	1205	W, Ta	–
Cu	63,5	1083	1273	W, Mo, Ta	Mo, C, Al_2O_3
Ge	72,6	959	1251	W, Mo, Ta	W, C, Al_2O_3
Mg*	24,3	651	443	W, Mo, Ta, Ni	Fe
Mn	54,9	1244	980	W, Mo, Ta	Al_2O_3
Mo**	95,9	2622	2533	–	–
Ni	58,7	1455	1510	W	Al_2O_3 , Zr_2
Pt	195	1774	2090	W	Zr_2
Si	28	1415	1342	–	Be, Zr_2
Ta**	181	2996	3070	–	–
Ti	47,9	1725	1546	W, Ta	–
W**	183,9	3382	3309	–	

* Випаровується із твердого стану (сублімується).

** Рекомендовано випар електронно-променевим нагріванням або розпилення йонним бомбардуванням.

Швидкість випару, тобто кількість речовини (у грамах), що залишає 1 см вільної поверхні за 1 с при умовній температурі T_B , розраховують за формулою:

$$V_B = 6 \cdot 10^{-4} \sqrt{M/T_B}, \quad (4.1)$$

де M – молекулярна маса, г/моль.;

T_B – температура випаровування.

За цією формулою можна визначити, наприклад, якою є швидкість випару алюмінію, який має $M=27$ г/моль і $T_B = 1423^\circ\text{C}$:

$$V_B = 6 \cdot 10^{-4} \sqrt{27/1423}$$

Швидкість випару більшості елементів при T_B становить 10^{-4} г/(см²·с). Для досягнення прийнятної швидкості росту плівки, а також ощадливого витрачання матеріалу (часто коштовного), варто створювати такі умови, щоб рух часток випаровуваної речовини переважно був спрямований в напрямку до підкладки. При цьому необхідний досить глибокий вакуум, який виключає зіткнення молекул залишкового газу з молекулами речовини та розсіювання їхнього потоку на шляху до підкладки.

Потік випаровуваної речовини, що складається з молекул (атомів), які не зазнають на своєму шляху зіткнень або розсіювань і рухаються внаслідок цього прямолінійно, називають *молекулярним потоком*. Для визначення умов існування молекулярного потоку зручніше характеризувати ступінь вакууму не тиском залишкового газу, а середньою довжиною вільного пробігу його молекул.

З формули (3) випливає, що вже за умови тиску $p = 10^{-2}$ Па середня довжина вільного пробігу молекул λ становить 50 см, що перевищує реальну відстань від випарника до підкладки (звичайно не більше 30 см). Таким чином, для створення прямолінійних траєкторій руху молекул речовини в просторі між випарником та підкладкою необхідним є тиск порядку $10^{-3} - 10^{-5}$ Па.

Крім того, необхідно забезпечувати рівномірність розподілу товщини плівки на підкладці, що є одним з основних її параметрів. Товщина плівки в певній точці підкладки визначається кількістю часток, що дістаються її за одиницю часу. Якби потік часток, що наносять, був однаковий на всій поверхні підкладки, плівка виходила б однакової товщини. Оскільки площа випарників речовин у багато разів менша від площі підкладкотримачів, випарники називають точковими джерелами. У результаті домогтися рівномірності потоку неможливо. З рис. 4.1 а є зрозумілим, що швидкість нанесення плівки буде неоднакова в точці О і в точках А та В: чим далі від осі OS знаходяться ці точки, тим нижчою є швидкість нанесення плівки й тим меншою є її товщина за даний час

нанесення. При використанні плаского підкладкотримача нерівномірність товщини плівки становить $\pm 20\%$.

Найпростішим способом зниження нерівномірності розподілу плівки по товщині є збільшення відстані $d_{ВП}$. Однак це зменшує швидкість конденсації плівки, що негативно позначається на її властивостях. Максимально можлива відстань $d_{ВП}$ обмежена розмірами робочої камери установки.

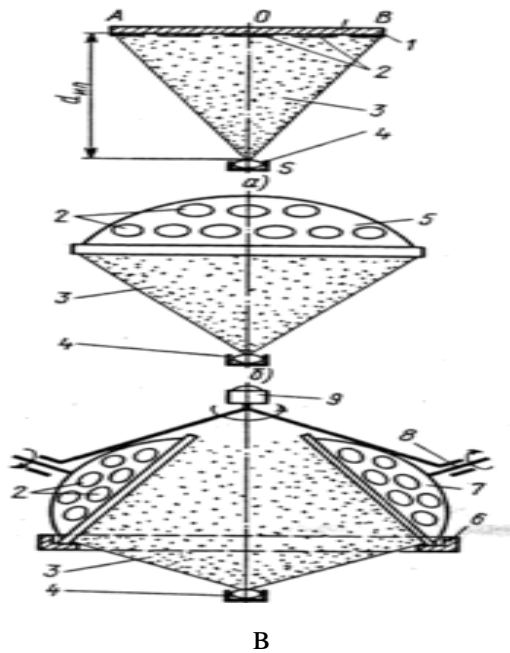


Рис. 4.1. Схема осадження плівок із точкового джерела на плоский (а) та сферичний (б) підкладкотримачі, а також на планетарний підкладкотримач із двома напрямками обертання (в): 1, 5, 7 – плаский, сферичний та планетарний підкладкотримачі; 2 – підкладки; 3 – потік часток, що осаджуються; 4 – точкове джерело потоку часток, що осаджуються; 6 – кільце; 8 – вісь підкладкотримача; 9 – приводна обертова вісь

Таким чином, вакуумно-термічний метод напилювання полягає в розплавленні та випарі вихідних компонентів за допомогою зовнішнього джерела тепла й осадження матеріалу на підкладку згідно механізму конденсації або сублімації.

Цей метод базується на нагріванні вихідного матеріалу вище від температури випару у вакуумі при заданому залишковому тиску та

осадженні (конденсації) охолодженого матеріалу на підкладку в умовах високої однорідності пари.

Схема процесу напилювання тонких плівок вакуум-термічним методом зображена на рис. 4.2. Система складається з вакуумної камери 1, вакуумної системи 2, випарника 4 з речовиною для випарування 3, підкладки 5.

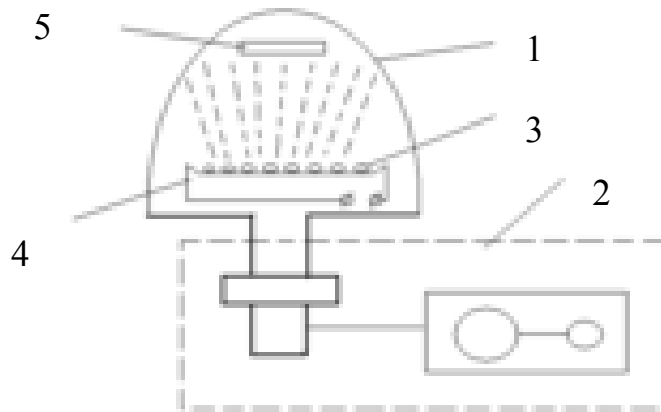


Рис. 4.2. Схема вакуум-термічного методу напилювання: 1 – об'єм вакуумної камери; 2 – вакуумна система; 3 – речовина, що випаровується; 4 – випарник; 5 – підкладка

Можливості вакуум-термічного методу:

- одержання певної щільності пари речовини, що випаровується;
- подальша конденсація пари на холодну підкладку;
- одержання однорідної пари;
- одержання речовини шляхом змішування пар декількох випарників, при цьому можна одержувати покриття будь-якого складу незалежно від їхньої розчинності в рідкому або твердому стані (наприклад, металокерамічне покриття);

- випар з декількох випарників послідовно, що дозволяє одержати багат шарові покриття, коли одна речовина наноситься поверх іншої.

Процес напилювання покриття шляхом випару у вакуумі можна розділити на наступні етапи:

- випар у вакуумі речовини, що наноситься;
- спрямований масообмін речовини, що випаровується, від випарника до підкладки;

- адсорбція атомів на поверхню підкладки;
- поверхнева дифузія адсорбованих атомів до місць переважного зародження нової фази;
- утворення, ріст та коалесценція зародків матеріалу покриття до утворення суцільної плівки;
- ріст суцільного покриття.

Переваги:

- висока ефективність напилювання.

Недоліки:

- слабка адгезія до підкладки за умов сублімаційного осадження.

Незначна адгезійна міцність плівок пояснюється невисокою енергією дисоціації у вакуумі атомів вихідної речовини. Ця енергія за порядком величини складає $0,2 \div 2$ eV (1 eV – це енергія, якої набуває електрон, пройшовши різницю потенціалів у 1 В).

Область застосування: цим методом можливе отримання одно- та багатокомпонентних плівок різного складу, чистих металів (однак, існує обмеження за температурою та часом процесу нанесення), металокерамічних матеріалів. Крім того, даним методом можна отримувати магнітні матеріали для записів інформації у вигляді тонких плівок. В процесі напилювання необхідно дотриматися настопної умови. Перед початком процесу випаровування вихідний матеріал необхідно нагріти до температури вище точки Кюрі, тобто перевести метал із стану феромагнетика у парамагнетик, щоб матеріал став немагнітним, і тільки після цього проводити випаровування та нанесення на підкладку.

4.2.1. VDS-процес та його переваги в порівнянні з існуючими тонкоплівковими технологіями

VDS-процес припускає конденсацію пари з утворенням рідкої фази і її наступну кристалізацію. Це дозволяє одночасно реалізувати цілий ряд переваг, які недосяжні при використанні існуючих інших методів:

- Висока продуктивність (швидкість напилювання речовин), що досягає 100 мкм/с, що є однією з основних переваг. Це забезпечується використанням пари високої щільності й тиску й більш високою швидкістю конденсації речовини (пара → рідина) чим його сублімації (пара → тверда фаза).

- Процес конденсації дозволяє використовувати пару більш високого тиску й щільності в порівнянні з його сублімацією. Це значно збільшує швидкість осадження матеріалу. Цьому також сприяє той факт, що утворення рідкої фази з пари вимагає меншої роботи, чим зародження й ріст кристалів твердої фази (схована теплота конденсації менше схованої теплоти сублімації).

- Рідка фаза на поверхні підкладки забезпечує прекрасну адгезію до підкладки, а також гомогенність плівки за складом (швидкість дифузії в рідкій фазі на 3 порядки вище чим у твердій, що усуває ліквідацію елементів) і за товщиною (рідкі розплави керамік добре змочують металеві підкладки).

- Можливість одержання плівок різної пористості й структури.

Після утворення тонкої рідкої плівки вона кристалізується в умовах контрольованого примусового охолодження. У такий спосіб процес конденсації й кристалізації відбувається циклічно й контролюється. Це дозволяє одержувати як щільні плівки при малому часі циклу так і пористі при більшому без істотного зниження швидкості процесу.

Існуючі на сьогоднішній день методи фізичного осадження (PVD) не дозволяють реалізувати вище перераховані переваги по наступних причинах:

1. Використання пари високого тиску усередині вакуумної камери вимагає спеціальних технічних рішень, сповільнює процес випару речовини, що вимагає застосування спеціальних технічних рішень системи випарник - конденсатор.

2. Плівка рідкої фази на підкладці у вакуумі має тенденцію до випару, що запобігається спеціальною системою придушення цього процесу.

3. Збільшення товщини плівки на підкладці погіршує відвід тепла від її поверхні, що сповільнює процес осадження речовини й приводить до

утворення грубих структурних елементів. Це успішно усувається в VDS процесі.

Звичайні процеси вакуумного осадження (DC, RF sputtering, flash, lazer and elektron beam evaporation) дозволяють одержувати тонкі плівки способом сублімації пари низького тиску (менш 0,1 TORR) на підкладці при швидкостях від $10^{-3} - 10^{-1}$ мкм/сек.

Збільшення швидкості осадження звичайно приводить до падіння адгезії, огрубінню структури й появи сильної неоднорідності плівки по товщині.

Особливе місце серед матеріалів, які можна отримати цим методом займають наноматеріали. Вони вигідно відрізняються від аморфних матеріалів більш високою термічною стабільністю й від монокристалічних - наявністю внутрішньої субструктури, яка передає їм особливі фізичні та механічні властивості. Наноматеріали, що мають мікрокристалічну, глобулярну, трубчасту або нитковидну волокнисту структуру широко використовуються у теперішній час у різних галузях науки та техніки.

Властивості й області використання наноматеріалів визначаються їх структурою. Так, в області напівпровідникової промисловості найбільш широко використовуються нанонитки взамін нанотрубок, тому що це дозволяє більш легко вводити в матеріал необхідні домішки. Важливе значення має також орієнтація структурних елементів наноматеріалів.

Особливістю VDS процесу є те, що він дозволяє контролювати структуру нановолокон або нанокристалів безпосередньо при їх отриманні без використання електромагнітних полів, що значно розширює номенклатуру синтезованих наноматеріалів. В залежності від щільності пари, градієнту його температури, умов конденсації рідкої фази та її затвердіння можливе отримання нанокристалів або нановолокон різної щільності розподілу, розміру й напрямку росту.

Методи хімічного осадження речовини (CVD) припускають реакцію вихідних компонентів. Навіть при здійсненні хімічної взаємодії в рідкій фазі його швидкість невелика й забезпечує швидкість осадження речовини $1 \div 3 \cdot 10^{-2}$ мкм/сек.

4.3. Електронно-променеве напилювання

Принцип електронно-променевого способу нагрівання полягає в тому, що кінетична енергія потоку прискорених електронів при бомбардуванні ними поверхні речовини перетворюється на теплову енергію, в результаті чого вона нагрівається до температури випару. На зразок металу направляють потік електронів від катода та прискорених електричним полем до енергії 5-25 кеВ. Потік електронів (електронний промінь) отримують за допомогою електронно-променевих гармат.

Середня енергія часток у потоці, утвореному випаровуванням, невисока, тому необхідно збільшити енергію часток, що прибувають на підкладку. Простим способом прискорення заряджених часток є використання електричного поля, але так як для утворення потоків в основному використовують нейтральні частки, їх активацію можна здійснювати впливом на атоми потоком електронів, іонів, атомів або фотонів.

У результаті утворення активованого корпускулярного потоку в контакт з металом підкладки чи деталлю входять нейтральні частки (збудженні або не збудженні) з високою енергією та іони. Процес взаємодії такого складного за складом потоку з поверхнею металу зводиться до протікання взаємно пов'язаних фізичних явищ: конденсації, впровадження та розпилення.

Для утворення електронного променя необхідне джерело вільних, тобто не пов'язаних з іншими частками, електронів. Для того щоб електрон вилетів з металу назовні, його швидкість повинна бути спрямована убік поверхні металу, і він повинен перебороти дію сил, що прагнуть повернути його назад у метал.

Емісію електронів металами, нагрітими до високої температури, називають термоелектронною емісією (рис. 4.3,а), а металеві елементи, використовувані для одержання вільних електронів, – термоелектронними катодами, або просто катодами.

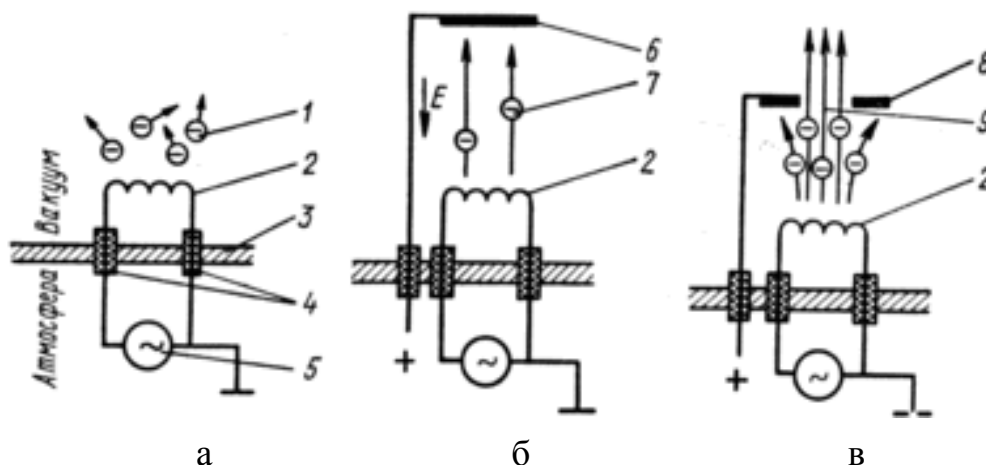


Рис. 4.3. Ефект термоемісії (а), прискорення електронів (б) і формування електронного променя (в): 1 – емітовані електрони; 2 – термокатод; 3 – стінка вакуумної камери; 4 – ізолятори; 5 – джерело живлення термокатада; 7 – прискорений електрон; 6, 8 – аноди; 9 – електронний промінь

Матеріалом катодів зазвичай служить вольфрамовий дріт. Для розжарення катода, що знаходиться у вакуумній камері, потрібно пропустити через нього електричний струм.

Спиральний термокатод 2 закріплюють через ізолятори 4 на стінках 3 вакуумної камери. Під час подачі струму розжарення від джерела 5 відбувається нагрівання термокатада з випускненням електронів 1.

Ці електрони мають різну енергію й напрямок їхнього руху від катода є хаотичним. Для прискорення (підвищення енергії) і спрямованого руху електронів необхідно створити прискорювальне електричне поле.

Електронно-променевий випарник (рис. 4.4) складається із трьох основних частин: електронної гармати, системи відхилення та водоохолоджуваного тигля.

Електронна гармата призначена для формування потоку електронів і складається з вольфрамового термокатада 6 та фокусувальної системи 7. Електрони, емітовані катодом, минаючи фокусувальну систему, прискорюються за рахунок різниці потенціалів між катодом та анодом (до 10 кВ) і формуються в електронний промінь 8.

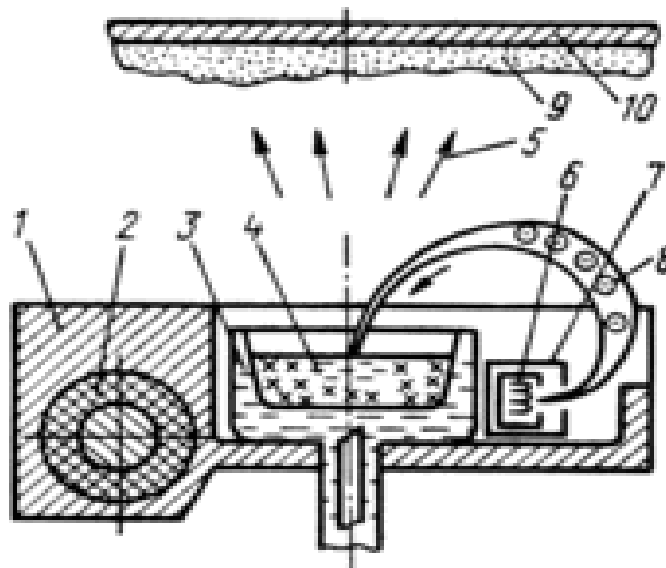


Рис. 4.4. Електронно-променевий випарник: 1 – полюсний наконечник; 2 – електромагніт; 3 – водоохолоджуваний тигель; 4 – випаровуваний матеріал; 5 – потік наошуваної матеріалу; 6 – термокатод; 7–фокусувальна система; 8 – електронний промінь; 9 – тонка плівка; 10 – підкладка

Система відхилення призначена для створення магнітного поля, перпендикулярного до напрямку швидкості руху електронів, що виходять із фокусувальної системи гармати. Вона складається з полюсних наконечників 1 і електромагніта 2. Між полюсними наконечниками розташовано водоохолоджуваний тигель 3 і електронна гармата. Відхиляючи електронний промінь магнітним полем, його направляють до центральної частини водоохолоджуваного тигля 3. На місці падіння променя утворюється локальна зона випару речовини з рідкої фази.

Нагрітий електронним бомбардуванням матеріал 4 випаровується, і потік пар 5 осаджується у вигляді тонкої плівки 9 на підкладці 10. Змінюючи струм у котушці електромагніта 2, можна здійснювати сканування променем уздовж тигля, що запобігає утворенню "кратера" у випаровуваному матеріалі.

Схема електронно-променевого методу напилювання наведена на рисунку 4.5.

Електронно-променеве напилювання здійснюється у вакуумній камері із залишковим тиском $10^{-5} - 10^{-6}$ мм рт. ст. Для поліпшення показників

вакууму іноді перед відкачуванням камеру заповнюють аргоном для зниження парціального тиску кисню.

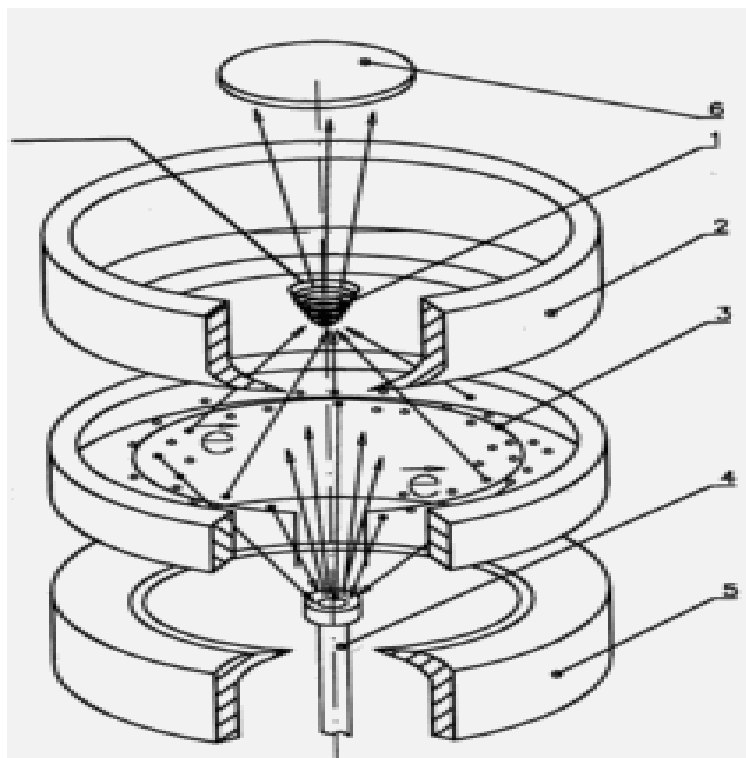


Рис. 4.5. Схема електронно-променевого методу напильовання тонких плівок: 1- вольфрамова корзинка; 2- циліндр Венельта; 3- спіраль, що нагрівається; 4- графітовий тигель; 5- екран, що фокусує; 6- підкладка

За допомогою електродного катода й анода в камері одержують потік електронів високої енергії (до $10\div 15$ еВ). За допомогою циліндра Венельта, що перебуває під негативним потенціалом щодо електронного катода, здійснюється фокусування електронів на речовині, що розпильнюється, яка розташована в тиглі, що має позитивний потенціал. Внаслідок взаємодії електронів високої енергії з тиглем виділяється велика кількість тепла, яка викликає швидкий випар вихідної речовини.

Важливою вимогою метода є те, щоб тигель та, бажано, речовина, що розпильнюється, були електропровідними. В якості матеріалу для тигля використовують вуглець або вольфрам.

Переваги:

На відміну від термічного способу в цьому випадку розпилення речовини відбувається з більшою ефективністю. Крім того, наведений метод не має обмежень стосовно температури нагрівання вихідної

речовини. Однак, максимальна температура напилювання не може перевищувати температуру плавлення вольфраму або вуглецю, тому що це матеріали тиглю.

Недоліки:

1) метод є обмеженим щодо використання для напилювання не електропровідних речовин;

2) необхідний досить глибокий вакуум.

Область використання. Метод можна використовувати для отримання: оксидів металів та чистих металів, окрім нікелю (Ni) та молібдену (Mo).

Разом з тим електронно-променеве напилювання застосовується для одержання тонких плівок тугоплавких металів, керамік на основі граничних оксидів та інших матеріалів з високою температурою плавлення. Можливе також отримання магнітних матеріалів для запису інформації (див. вакуум-термічний метод).

4.4. Іонно-плазмове напилювання

Характерною рисою даного методу є пряме перетворення електричної енергії в енергію технологічного впливу, що базується на структурно-фазових перетвореннях у конденсаті, який осаджується на поверхні, або у самому поверхневому шарі деталі, розміщеної у вакуумній камері.

Принцип дії пристроїв іонного розпилення заснований на таких фізичних явищах, як іонізація часток газу, тліючого розряду у вакуумі й розпилення речовин бомбардуванням прискореними іонами.

Іонізація – це процес перетворення нейтральних часток газу (атомів і молекул) на позитивно заряджені іони. Сутність цього процесу полягає в наступному (рис. 4.6).

Газ, що перебуває між двома електродами, завжди містить кілька вільних електронів. Якщо між електродами – анодом 4 і катодом 9 – створити електричне поле (від джерела 8 через баластовий резистор 7), це

поле буде прискорювати вільні електрони. Під час зустрічі з нейтральною часткою газу 3 прискорений первинний електрон 1 вибиває з неї вторинний електрон 6, перетворюючи нейтральну частку газу на позитивно заряджений іон 5. Таким чином, внаслідок зіткнення з'являється нова пара заряджених часток: вибитий вторинний електрон 6 і позитивно заряджений іон 5.

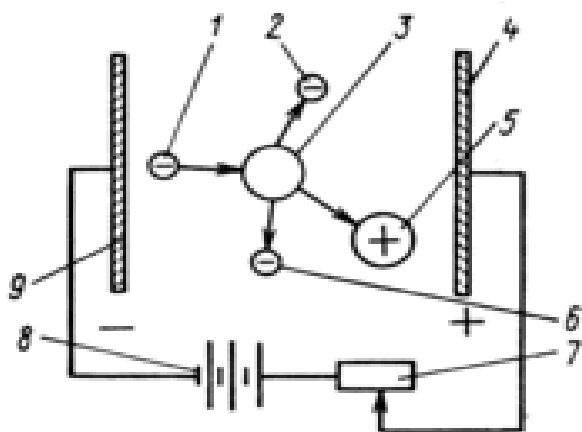


Рис. 4.6. Процес іонізації: 1,2 – прискорені й відбитий первинні електрони, 3 – нейтральна частка газу, 4 – анод, 5 – іон, 6 – вибитий вторинний електрон, 7 – резистор, 8 – джерело живлення

Відбитий первинний електрон 2 та вторинний електрон 6, у свою чергу, можуть бути прискорені електричним полем та при взаємодії з нейтральними частками газу утворити по парі заряджених часток. Так поширюється лавиноподібний процес появи в газовому середовищі двох видів заряджених часток, і газ, будучи в нормальних умовах електричним ізолятором, стає провідником.

Тліючий розряд (рис. 4.7) є одним з видів стаціонарного розряду в газах. Його сутність можна пояснити на найпростішому пристрої, зображеному на рис. 4.7, а. З двох боків у вакуумний скляний балон 3 упаяно два металевих дископодібних електроди – катод 1 і анод 5. При тиску порядку $0,1 \div 10$ Па та подачі напруги близько $3 \div 4$ кВ внаслідок іонізації газу в балоні виникає світіння, що і є зовнішньою ознакою тліючого розряду.

Докладно не розглядаючи структуру розряду, можна розділити розрядний простір на дві основні області: темну катодну 2 і позитивний світний стовп 4. Товщина d темного катодного простору приблизно

дорівнює середній відстані, яку проходить електрон від катода до першого іонізуючого зіткнення, коли він не втрачає повністю своєї енергії.

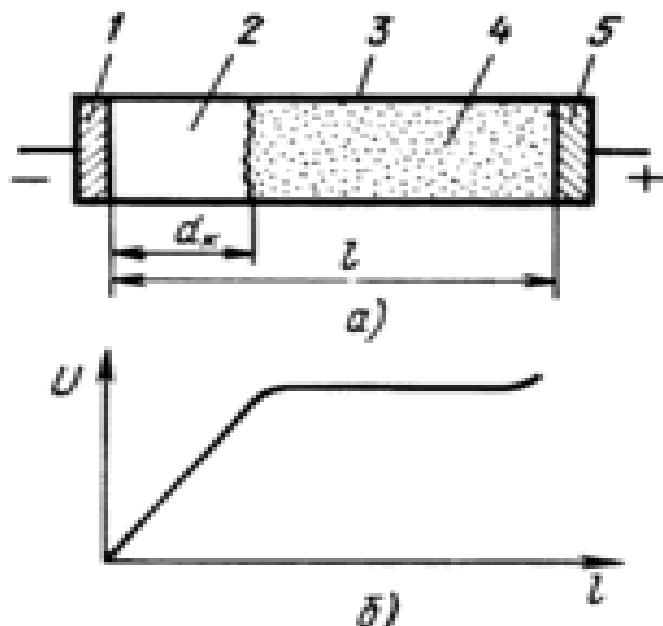


Рис. 4.7. Утворення тліючого розряду (а) і розподіл потенціалу між електродами (б): 1 – катод, 2 – темний катодний простір, 3 – позитивний світний стовп, 5 – анод

Так при подальшому русі до анода електрон здатний багаторазово іонізувати частки газу, безпосередньо за темним катодним простором утвориться область іонізованого газу. Світіння позитивного стовпа пояснюється порушенням нейтральних молекул газу при їхньому зіткненні з електронами. У позитивному стовпі концентрації іонів і електронів приблизно однакові й досить високі.

Стан газового середовища, при якому в ній концентрації електронів і іонів приблизно рівні, називають плазмою.

Для тліючого розряду характерний певний розподіл потенціалу по довжині балона l . Як видно з рис. 4.7,б, переважно падіння прикладеної напруги відбувається на темному катодному просторі. Крім того, у темному катодному просторі, де зосереджені максимальне електричне поле, електрони прискорюються до енергії іонізації газу, у результаті чого підтримується розряд.

Позитивний стовп має однакові концентрації електронів і іонів, характеризується високою провідністю й тому малим спаданням напруги.

Іони, що опинилися на границі темного катодного простору, прискорюються в напрямку катода сильним електричним полем, бомбардують і розпорошують його. При цьому іони нейтралізуються електронами, що надходять на катод із зовнішнього ланцюга. Одночасно з розпиленням катода іони вибивають електрони з його поверхні, що забезпечує постійний приплив електронів для підтримки розряду.

Таким чином, тліючий розряд є генератором іонів, необхідних для ефективного бомбардування катода і його розпилення.

Іонне розпилювання (рис. 4.8) можна пояснити з позицій імпульсного механізму впливу прискорених іонів на поверхневі частки матеріалу, що бомбардується.

В атомному масштабі це явище порівняне з ударом двох більярдних куль, з яких одна являє собою падаючий іон, а інша – атом твердого тіла, зустрінутого іоном. При розпилюванні речовини 3 іон 1 передає імпульс енергії його атому, який, у свою чергу, може передати імпульс іншим атомам, викликавши тим самим каскад зіткнень, як це зображено стрілками на рисунку 4.8.

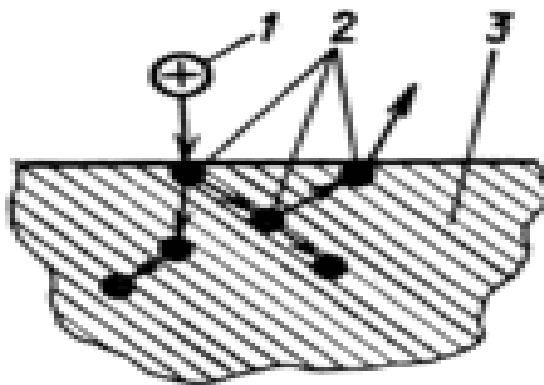


Рис. 4.8. Схема іонного розпилення:

1 – іон, 2 – поверхневий атом, 3 – речовина, що розпорошується

У тому випадку, коли поверхневий атом 2 речовини 3, що розпорошується, одержить достатній для розриву зв'язку з найближчими сусідніми атомами імпульс енергії, спрямований від поверхні, він покине її. Напрямок польоту цього атома відповідає напрямку отриманого імпульсу.

Показником ефективності процесу іонного розпилення є коефіцієнт розпилення, виражений числом вилучених часток речовини, яка розпорошується, що доводяться на один бомбардуючий іон, і звичайно становить від часток одиниць до декількох одиниць. Коефіцієнт розпилення залежить від енергії іона, його маси, кута падіння, матеріалу, що розпорошується й стану його поверхні.

Принцип дії установки для іонно-плазмового напилювання показаний на рис. 4.9. У робочому просторі створюється атмосфера інертного газу аргону (**Ar**) при залишковому тиску $0,01 \div 0,1$ мм.рт.ст. По центрі камери розташовується мішень, виготовлена з речовини, що розпорошується, і яка одночасно є катодом.

За допомогою анода підтримується в розрядному проміжку напруги $500 \div 5000$ В. Підкладки розташовуються на електрично нейтральних тримачах між анодом і мішенню. Атоми Ar іонізуються до позитивного потенціалу й рухаються в напрямку мішені, що є негативним потенціалом. Атоми Ar вибивають із мішені її атоми у вигляді негативно заряджених іонів.

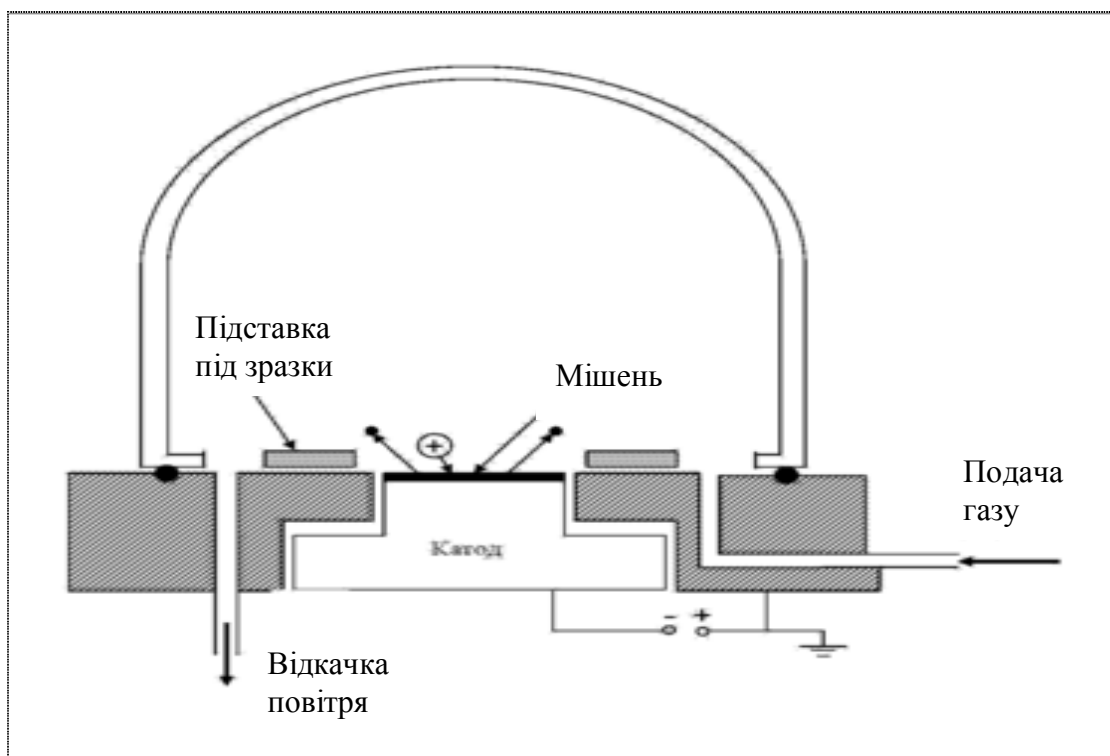


Рис. 4.9. Схема іонно-плазмового напилювання

Методи вакуумної іонно-плазмової технології включають процеси:

1) Модифікування поверхневих шарів:

- іонно-дифузійне насичення (іонне азотування, науглецювання, борування тощо);
- іонне (плазмове) травлення (очистка);
- іонна імплантація (впровадження);
- відпал у тліючому розряді.

2) Нанесення покриттів:

- полімеризація у тліючому розряді;
- іонне осадження;
- електродугове випаровування;
- іонно-кластерний метод;
- катодне розпилення (на постійному струмі, високочастотне);
- хімічне осадження у плазмі тліючого розряду.

Переваги методу: - можливість створення вельми високого рівня фізико-механічних властивостей матеріалів у тонких поверхневих шарах. Крім того, цей метод дозволяє:

- забезпечити високу адгезію покриття до підкладки;
- забезпечити рівномірність покриття за товщиною на великій площині;
- варіювати склад покриття у широкому діапазоні, у межах одного технологічного циклу;
- отримувати високу чистоту поверхні покриття;
- забезпечити екологічну чистоту виробничого циклу;
- висока енергія іонів дозволяє одержувати тонкі плівки високої щільності з гарною адгезією до підкладки.

Недоліки методу:

- Низька ефективність, тобто ефективність осадження матеріалу ($20 \div 1000 \text{ Å/хв}$).

Область застосування. Наведена схема дозволяє одержувати високощільні покриття на основі електропровідних сполук та плівок з електропровідних матеріалів. Для напилювання не електропровідних

матеріалів між анодом і катодом подається змінна напруга високої частоти ($\nu = 10 \div 20$ МГц).

Цей метод використовують для отримання щільних покриттів із тугоплавких металів. Цим методом також можна отримувати тонкі та дуже щільні шари дорогоцінних металів (Au, Ag, Pt тощо...).

4.5. Магнетронні пристрої для напилювання

Нанесення покриттів у вакуумі за допомогою магнетронних систем являє собою процес бомбардування твердої мішені матеріалу, що напилюється, іонами інертного газу, які утворюються у плазмі аномального тліючого розряду при накладанні на нього магнітного поля, силові лінії котрого ортогонально перетинають силові лінії магнітного поля.

Відмінною рисою магнетронних наповнювальних пристроїв є використання потужних магнітів, розташованих коаксиально стосовно мішені. У цьому випадку елементи рухаються по спіралі при постійній напрузі на аноді або по знакозмінній евольвенті при змінній напрузі. У цих умовах імовірність іонізації атомів аргону значно вище, що призводить до підвищення ефективності напилювання в $10 \div 20$ разів. Таким способом можуть бути отримані плівки на основі однокомпонентних і багатокомпонентних матеріалів, а також граничних оксидів. У цьому випадку в робочу камеру подається наряді з Ag невелика кількість O_2 .

Перш ніж розглянути магнетронні системи, необхідно ознайомитися із законами руху заряджених часток у схрещенні (спрямованому під кутом одне до одного) електричного й магнітного полів.

Зупинимося на найпростішому випадку, коли ці поля однорідні й спрямовані перпендикулярно одне до одного (рис. 4.10): електричне E – по вертикальній осі, а магнітне B – перпендикулярно площині рисунка ("від нас"); час τ відлічується по горизонтальній осі.

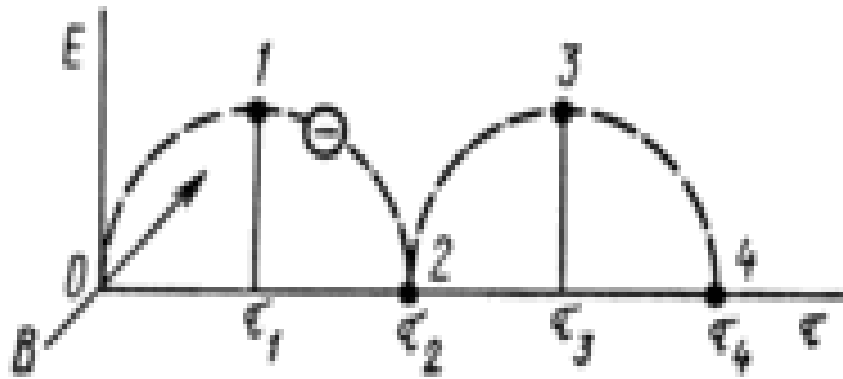


Рис. 4.10. Траєкторія руху електрона у взаємно перпендикулярних магнітному й електричному полях

Нехай у деякий початковий момент часу заряджена частка (електрон) перебуває в крапці 0 і її швидкість дорівнює нулю. Під дією електричного поля електрон починає прискорюватися уздовж осі E . У міру збільшення швидкості сила, що діє з боку магнітного поля, буде зростати, тому що вона пропорційна швидкості, і електрон, що рухається, почне відхилятися, тобто траєкторія буде вигинатися (відхилятися) убік від осі E .

Поступовий поворот траєкторії повинен призвести до того, що електрон, починаючи з деякого моменту часу τ_1 , якому відповідає крапка 1, почне рухатися до горизонтальної осі τ . На ділянці траєкторії від точки 1 до точки 2 швидкість електрона через гальмування в електричному полі зменшується й перетворюється на нуль, коли він у момент часу τ_2 досягає горизонтальної осі — крапка 2.

Потім знову почнеться процес прискорення, що перемінюється фазою гальмування й відхиленням траєкторії від точки 3 до точки 4 і т.д.

Таким чином, траєкторія електрона складається з однакових фаз, що періодично повторюються. Така аарочно-подібна крива носить назву циклоїду.

Розглянемо вплив схрещених полів на процес іонного розпилення (рис. 4.11).

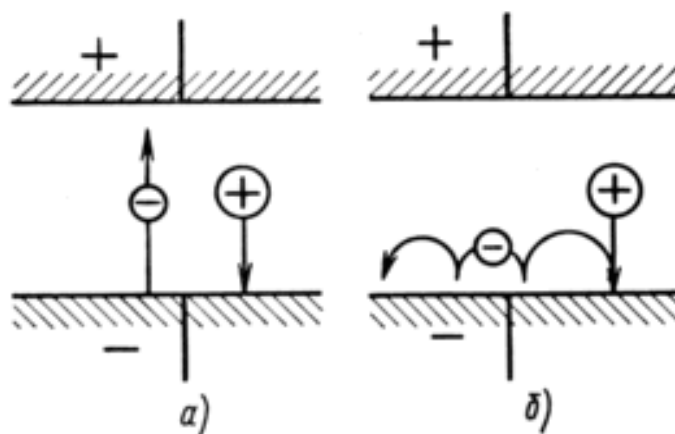


Рис. 4.11. Вплив схрещених полів на характер іонного розпилення в діодній (а) і магнетронній (б) системах

Нагадаємо, що в діодній системі розряд підтримується вторинними електронами, що емітуються з поверхні катода-мішені під дією іонного бомбардування. У цьому випадку (рис. 4.11, а) електрони залишають катод, прискорюються в перпендикулярному до нього напрямку електричним полем E , пройшовши позитивний стовп, потрапляють на анод і захоплюються ним.

Якщо перпендикулярно електричному полю накласти паралельно катоду й дуже близько до нього магнітне поле (рис. 4.11, б), траєкторії електронів будуть являти собою циклоїди. Електрони, що емітуються катодом під дією іонного бомбардування, не можуть при цьому рухатися до анода в перпендикулярному напрямку, тому що виявляються у своєрідній пастці, створеній магнітним полем.

Доти поки не відбудеться кілька іонізуючих зіткнень електронів з атомами робочого газу, вони переміщуються в пастці, втрачають енергію, отриману від електричного поля. Більша частина енергії електронів витрачається на іонізацію в безпосередній близькості від катода, де створюється висока концентрація позитивних іонів. У результаті зростають інтенсивність бомбардування катода й швидкість його розпилення. Швидкість нанесення тонких плівок у магнетронних системах становить 100 – 200 нм/с. Тому що застосування магнітного поля збільшує ефективність іонізації, то й тліючий розряд у магнетронних системах підтримується при більш низьких тисках, чим у діодних. Магнетронні

системи досить ефективно працюють при тисках аж до 10^{-2} Па й постійній напрузі, яка забезпечує високу чистоту плівок, що наносяться.

На рис.4.12 показана елементарна схема магнетронного напилювання.

Як видно з представленої схеми, ця система включає в себе наступні вузли: 1- магнітну систему; 2- екран; 3- підкладку; 4- анод.

Основними елементами магнетрона є: катод-мішень, анод та магнітна система. Силкові лінії магнітного поля замикаються між полюсами магнітної системи. Поверхня мішені, що розташована між системами входу та виходу силових ліній, інтенсивно розпорошується і має вид замкнутої доріжки, геометрія якої визначається формою полюсів магнітної системи. При подачі постійної напруги між мішенню (негативний потенціал) та анодом (позитивний потенціал) під дією сил Лоренца виникає неоднорідне електричне поле та збуджується тліючий розряд. Наявність замкнутого магнітного поля 5 до поверхні мішені, що розпилюється 12, дозволяє локалізувати плазму розряду безпосередньо біля мішені.

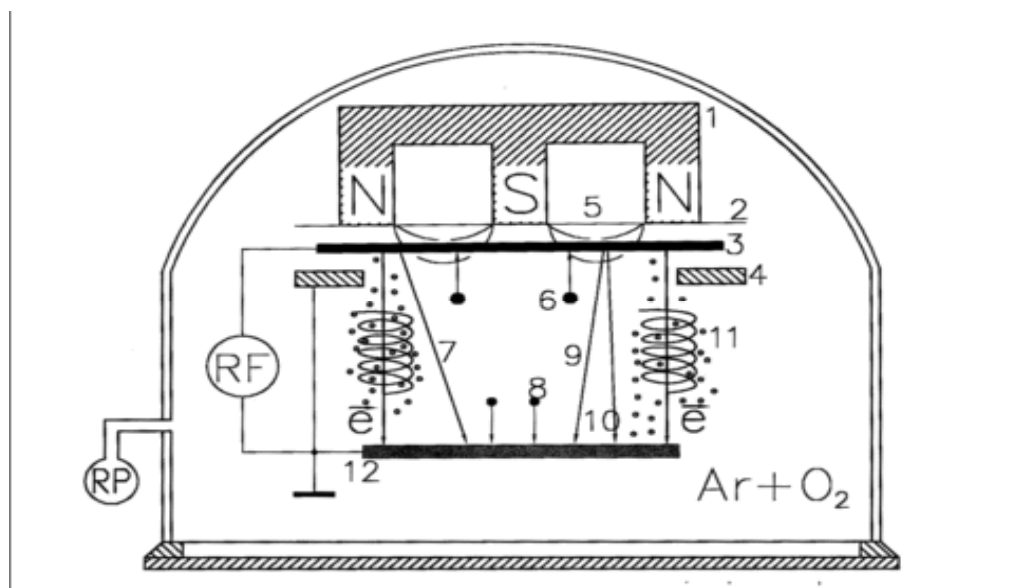


Рис. 4.12. Схема магнетронного методу нанесення тонких плівок:
RP – форвакуумний насос; RF – радіочастота; 1 – магнит; 2- екран;
3- підкладка; 4- анод; 5- магнітне поле; 6- матеріал, що осаджується на підкладку; 7,8,9,10- рух атомів аргону під дією постійного струму, направлених в сторону мішені; 11 – атоми аргону, захоплені магнітним полем, що рухаються в сторону мішені под впливом перемінного струму;

12-мішень-катод

Емітовані з катоду під дією іонного бомбардування електрони захоплюються магнітним полем, та їм надається складний циклоїдальний рух 11 по замкнутим траєкторіям у поверхонь мішені. Електрони попадають мов би в уловлювачі, створені з одного боку магнітним полем, що повертає їх на катод, а з іншого боку, поверхнею мішені, що їх відштовхує. Електрон циркулює в цьому уловлювачі до тих пір, поки не здійсниться декілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу, у результаті яких він втрачає отриману від електричного поля енергію. Таким чином, більша частина енергії електрона, перш ніж він попаде на анод, використовується на іонізацію та збудження, що значно збільшує ефективність процесу іонізації та призводить до зросту концентрації позитивних іонів у поверхні мішені. Це, в свою чергу, призводить до збільшення інтенсивності іонного бомбардування мішені та значному росту швидкості осадження покриття.

Особливістю магнетронних пристроїв для напилювання є використання потужних магнітів, розташованих коаксиально по відношенню до мішені. В цьому випадку електрони рухаються по спіралі при постійній напрузі на аноді або по знакозмінній евольвенті при змінній напрузі. В таких умовах вірогідність іонізації атомів аргону значно вище, що призводить до підвищення ефективності напилювання в 10-20 разів.

Ефективність магнетронів на перемінному струмі вище на порядок у порівнянні з магнетроном на постійному струмі. Це пояснюється тим, що при високих частотах роботи магнетрона проходить більше актів іонізації в одиницю часу, а отже, утворюються й більше іонізований часток, що й підвищує ефективність даного процесу.

Робочі частоти магнетронів на змінному струмі - $\approx 1,0$ МГц. Для порівняння – в сучасних магнетронах використовують частоти від 100 кГц до 1,0 МГц.

При роботі магнетрона на постійному струмі відбувається постійна іонізація робочого простору, що призводить до більшого накопичення зарядів та до можливості електричного пробоя між катодом і анодом

системи. У зв'язку з цим, знижується ефективність роботи даної системи. Такі магнетрони є більш громіздкими та дорогими.

Джерела магнетронного розпилення, які ще називають магратронами, дозволили значно підвищити параметри й розширити технологічні можливості діодних розпилювальних систем:

- збільшити більш ніж на порядок швидкість нанесення плівок, наблизивши її до швидкості термовакуумного осадження, і зменшити на порядок робочий тиск, а, як слід, і ймовірність влучення газових включень у плівку;

- виключити інтенсивне бомбардування підкладок високоенергетичними електронами, тобто знизити неконтрольоване нагрівання підкладок і ушкодження напівпровідникових структур;

- забезпечити нанесення плівок алюмінію і його сплавів з більшими швидкостями розпилення;

- замінити високовольтне встаткування низьковольтним.

Крім того, магратрони забезпечують тривалий ресурс роботи й відкривають можливість створення промислових установок напівбезперервної й безперервної дії. У цей час магратрони є одним з основних пристроїв нанесення тонких плівок всіх типів при їх виробництві.

В устаткуванні для нанесення тонких плівок використовують плоскі (планарні) магратрони з кільцевою й овально–протяжною зонами ерозії, що складаються з наступних основних частин: водоохолоджуваного катода, магнітного блоку й анода.

У кільцевому планарному магратроні (рис. 4.13) всі елементи змонтовані в корпусі 18, що приєднується до робочої камери через проміжне ізолююче кільце 2 і фланець 4 з вакуумними ущільнювальними прокладками 1 і 3. Дискovidна мішень–катод 19 охолоджується проточною водою по трубках 14 і 17. Напруга, що подається на катод через затискач 16, дорівнює 300 – 700 В.

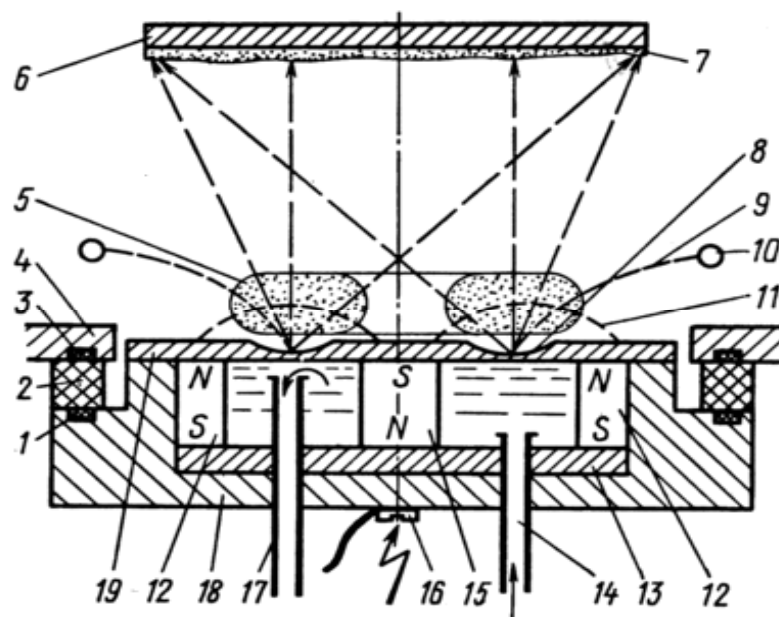


Рис. 4.13. Кільцевий планарний магратрон: 1,3 – ущільнювальні прокладки, 2 – ізолююче кільце, 4 – фланець камери, 5,8 – зони плазми й ерозії, 6 – підкладка, 7 – тонка плівка, 9,11 – електричного й магнітного поля, 10 – анод, 12,15 – периферійні й центральні магніти, 13 – підстава магнітного блоку, 14,17 – трубки подачі й зливу води, 16 – затискач, 18 – корпус, 19 – мішень

Під катодом розташований магнітний блок, що складається із центрального 15 і периферійних 12 постійних магнітів, закріплених на основі блоку 13, виготовленого з магнітом'якого матеріалу. Магнітний блок створює над поверхнею катода магнітне поле 11 (порядку 0,02 – 0,05 Тл). Складова цього поля паралельна площини катода.

Анод 10 розташований над катодом і може перебувати або під потенціалом землі, або під напругою 30 – 100 В щодо катода й забезпечує утворення електричного поля 9. Складова цього поля перпендикулярна площини катода.

При подачі негативного потенціалу на катод у прикатодній області утвориться зона схрещених магнітних і електричних полів. Електрони, що перебувають там під дією цих полів роблять складні рухи, іонізуючи газ. У результаті виникає розряд, і над поверхнею катода утвориться кільцеподібна (торовидна) зона плазми 5 – яка світиться позитивним стовпом. При цьому позитивні іони прискорюються в напрямку катода,

бомбардуючи й розпорошуючи його поверхню в зоні 8, що зветься зоною ерозії. Частки матеріалу, що залишають мішень, осаджуються у вигляді плівки 7 на підкладці – 6, а також частково розсіюються молекулами залишкових газів і осаджуються на стінках робочої камери й поверхнях технологічного унутрікамерного оснащення.

Схема овально-протяжного планарного магратрону показана на рисунку 4.14.

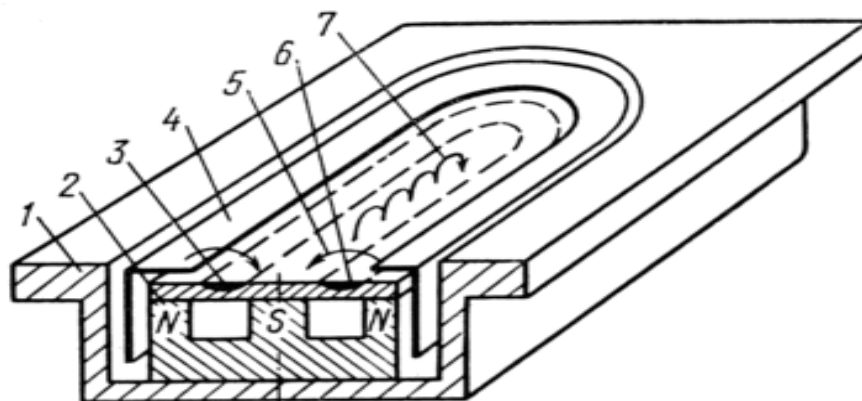


Рис. 4.14. Протяжний планарний магратрон: 1 – корпус, 2 – магнітний блок, 3 – мішень, 4 – екран, 5 – магнітне поле, 6 – зона ерозії, 7 – траєкторія електронів

Цей прилад улаштований аналогічно й відрізняється лише тим, що його магнітний блок має витягнуту конфігурацію, а зона ерозії являє собою як би два паралельних джерела розпилювання. Зверху над полюсами магніту магнітного блоку 2, що має Ш-образний перетин і розміщеного в корпусі 1, розташовується мішень 3, що розпорошується, а по периферії – заземлений екран 4.

Область використання: За допомогою цього методу можуть бути отримані плівки на основі однокомпонентних та багатокомпонентних матеріалів, а також граничних оксидів. В останньому разі в робочу камеру подається разом з аргоном невелика кількість кисню.

4.6. Лазерний метод напилювання тонких плівок

У даному пристрої для напилювання, схема якого наведена на рисунку рис. 4.15, лазер використовується як джерело високої енергії. Як видно з

рисунка, схема напилювання включає безпосередньо лазерну пушку, мішень з матеріалу, який необхідно розпилювати та підкладку, на яку наноситься речовина.

Переваги методу. Дозволяє одержати плівки з високою однорідністю.



Рис. 4.15. Схема лазерного методу напилювання

Недолік методу. Метод розпилення досить локальний, тому що діаметр пучка, що впливає на поверхню металу становить лише 0,5 – 5,0 мм. Тому значна локальність пучка є недоліком цього методу.

Область використання: Лазерний метод дозволяє розпорошити (розпилювати) й осадити практично будь-які метали, особливо ефективний цей метод для тугоплавких металів, які не можна розпилювати іншими методами.

4.7. Іонне осадження покриттів

До методів іонного осадження покриттів відносять методи, в яких плівка, що осаджується, піддається інтенсивному впливу іонного компонента корпускулярного потоку, який забезпечує зміни у структурі та властивостях як перехідної зони, так і самого покриття. Такий результат можливий або при високому ступені іонізації корпускулярного потоку

(газоподібного або металевого) речовини, що осаджується, або при високій енергії іонного компонента корпускулярного потоку.

На рис. 4.16 показана схема іонного напилювання в порівнянні з плазмово-дуговим.

При іонному напилюванні у якості атомів, що бомбардують мішень, тобто вихідну речовину, використовують аргон, який подається у вакуумний об'єм у невеликій кількості. Атоми аргону іонізуються, і іони аргону бомбардують вихідну речовину, вибивають із неї атоми, які й осаджуються на підкладці (див. рис. 4.16,б).

При полум'яно-дуговому методі аргон не використовують. Але тут є присутнім магнітне поле. В якості бомбардуючих атомів – іскра електричного пробиття. Сила індукції магнітного поля повинна бути більше сили індукції пробиття (розряду), тобто:

$$E_{\text{магн.п.}} > E_{\text{проб}}$$

В цьому випадку при пробитті використовуються атоми не газу аргону, а тої ж вихідної речовини, які іонізуються в магнітному полі й вибивають атоми собі подібні з мішені, які й осаджуються на підкладці. Цей процес більш ефективний. За типом джерела генерації металевго компонента потоку розрізняють іонно-термічні, тобто гарячі, системи розпилення та холодні системи.

В перших системах перевід матеріалу, що переноситься із твердого в пароподібний стан, виконується в результаті термічного нагріву, у другому – розпиленням з поверхні інтегрально холодної мішені (катоду).

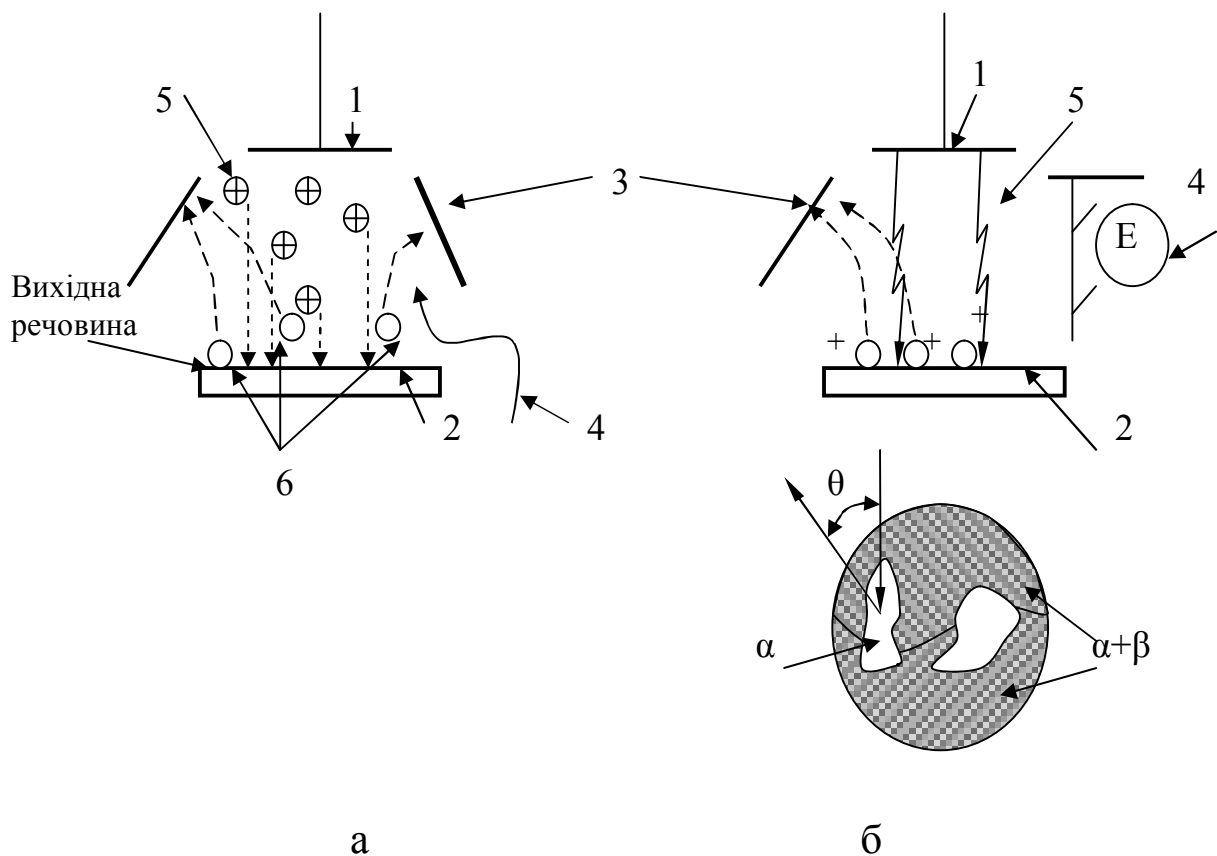


Рис. 4.16. Схеми іонного та плазмово-дугового методів напилювання:

- а) іонне напилювання: 1-анод; 2 – катод – вихідна речовина;
 3-підкладка; 4-газ аргон; 5- аргон іонізований; 6- атоми вихідної
 речовини; б) плазмово-дугове напилювання: 1 – анод; 2 – катод –
 вихідна речовина – мішень; 3 – підкладка; 4 – магнітне поле;
 5 – пробиття електричного струму.

Переваги методу та область застосування. Ці методи дозволяють отримати покриття з високими службовими характеристиками кристалізації плівок та їх властивостями. В машинобудуванні вони знайшли застосування для отримання зносостійких и корозійностійких покриттів як із чистих металів, так і з сполук.

Недоліки. Низький процент іонізованих часток в загальному потоці випаровуваного матеріалу, що впливає на адгезійні властивості та характеристики покриття та умови протікання реакції з реактивним газом.

4.8. Іонно-дифузійне насичення

Система іонного насичення представляє собою вакуумну камеру, яка в електричному плані реалізує двохелектродну схему: катод-електрод с деталями; другий електрод (анод) – заземлений корпус вакуумної камери. Для проведення процесу іонам насичення в вакуумну камеру подається легуючий матеріал (елемент або хімічна сполука) в газоподібному (пароподібному) стані, а до деталей прикладається негативний потенціал – 3000-1000 В. Поверхня деталі бомбардується позитивними іонами легуючого елемента із газорозрядної плазми, що дозволяє значно скоротити тривалість процесу насичення поверхні.

5. КОНСТРУКЦІЇ ВИПАРНИКІВ

Випарники можуть бути відкритого і закритого типу.

Випарник відкритого типу (рис. 5.1) часто має вигляд човника зі звуженням у середній частині. Нагрівання випарника здійснюється прямим випускненням струму до повного випару речовини. Випарники такого типу мають високу міцність.

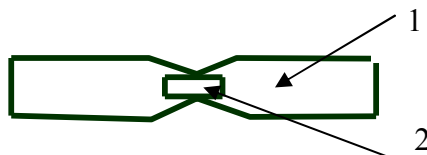


Рис. 5.1. Схема випарника відкритого типу–човника: 1 – випарник;
2– вихідна шихта.

Процес випару здійснюється за кілька секунд. Однак ці випарники використовуються переважно для одержання тонких плівок чистих металів.

Стрічкові випарники відкритого типу (рис. 5.2) застосовуються для випару металів, що погано втримуються на дротових випарниках, а також діелектриків і виготовляються з поглибленнями у вигляді півсфер, жолобків, коробочок або човників.

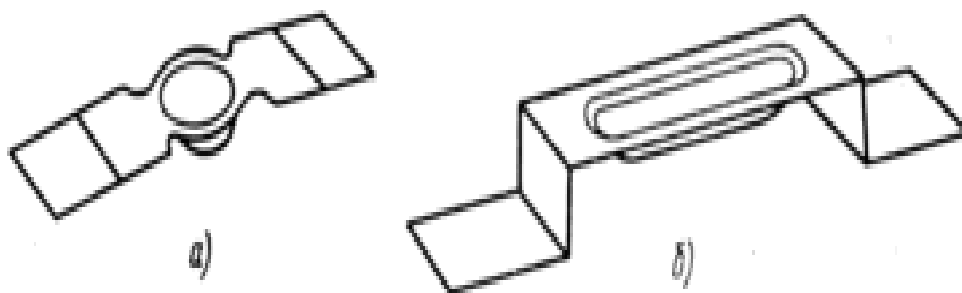


Рис. 5.2. Стрічкові випарники непрямого нагрівання з вольфраму, молібдену й танталу товщиною $0,1 \div 0,5$ мм: а – з поглибленням у вигляді півсфери, б – човнового типу

Найпоширенішими матеріалами для таких випарників є фольга товщиною 0,1 – 0,3 мм із вольфраму, молібдену й танталу. Випарник з поглибленням у вигляді півсфери, призначений для випару щодо малих кількостей речовини, показаний на рис. 5.2, а. Для зниження теплового потоку із зони випару до затискачів струмопідводів по краях півсфери є зменшення перетину (шийки).

Випарники човнового типу (рис. 5.2,б) призначені для випару щодо більших кількостей речовини. По закінченню процесу напилювання нова порція речовини подається у випарник за допомогою дозатора.

Для одержання плівок з керамічних матеріалів, що мають великий кристалізаційний інтервал і схильних до краплинного кипіння, використовуються випарники закритого типу (рис. 5.3).

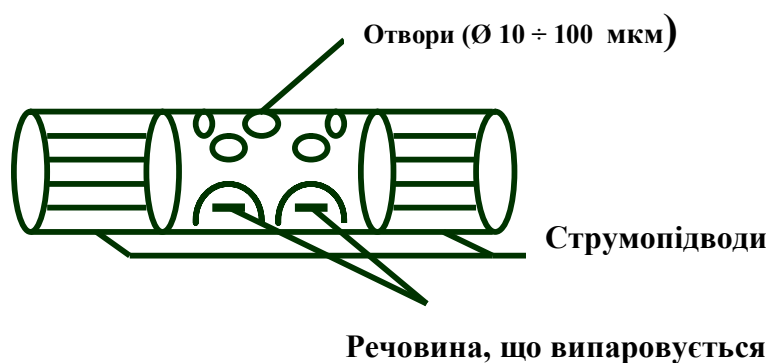


Рис. 5.3. Схема випарника закритого типу

Довжина вільного пробігу атомів і молекул речовини, що випаровується, залежить від залишкового тиску в робочій камері.

Якщо для металів завдяки їхній високій теплопровідності випар у вакуумі є явище поверхневе, то для таких неметалічних речовин поганої теплопровідності, як діелектрики (наприклад, Si_2), існує більша ймовірність їхнього розбризкування при форсованому випарі. У цих випадках застосовують випарники коробчастого типу ускладненої конструкції (рис. 5.4), виконані зі стрічки товщиною 0,1 мм у вигляді коробочки 1, у яку засипають речовину, що випаровується 5. Зверху

коробочка закривається одношаровим або двошаровим екраном 3 з отворами, через які проходять пари матеріалу 4, що наносять.



Рис. 5.4. Випарник непрямого нагрівання коробчатого типу:

1 – коробочка, 2 – потік пари речовини, що наносять, 3 – екран, 4 – пари речовини, що випаровується, 5 – речовина, що випаровується

У випадку застосування двошарового екрана отвори розташовують у шаховому порядку, що повністю виключає прямий проліт великих часток речовини, що випаровується. Крім запобігання від розбризкування такі випарники дозволяють створювати над поверхнею речовини, що випаровується, обмежений простір, у якому пари 4 близькі до насичених, що утрудняє збідніння поєднання більш легко парким компонентом.

Ефективний захист від розбризкування крапель, яким супроводжується процес випару деяких речовин, забезпечують лабіринтові випарники. Як видно з назви, ці випарники мають форму, що виключає прямий шлях для виходу великих часток речовини в момент підривного випару. У результаті гранульована речовина, що поступає у лабіринтовий випарник, виходить із нього тільки у вигляді пари в кращому напрямку - убік підкладок.

Лабіринтовий випарник для оксиду кремнію (рис. 5.5) виконаний у вигляді коробочки 1, по краях якої є лапки 2 для приєднання до затискачів струмопідводу.

Зверху коробочка закрита кришкою 5, що має бічні й нижній 6 екрани для зниження теплових втрат випромінюванням. У верхній частині кришки є два патрубки. Через патрубок 3 у ліву частину коробочки засипають матеріал, що випаровується 7, а потім цей патрубок закривають круглою

кришкою 4. Через правий патрубок 10 надходять пари матеріалу, що наносять, які попередньо в коробочці проходять по лабіринті, утвореному екранами 8 і 9, і з них відсіваються макроскопічні частки.

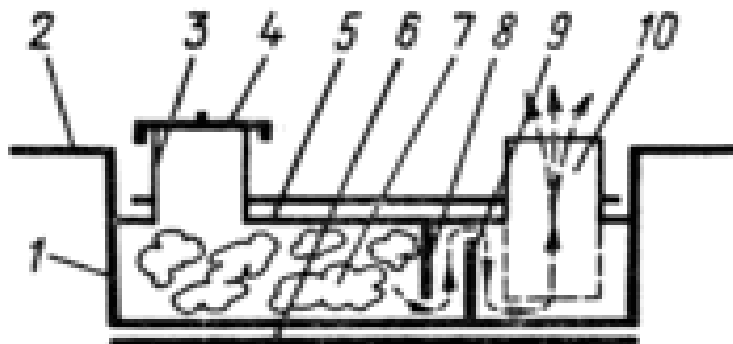


Рис. 5.5. Випарник непрямого нагрівання лабіринтового типу:

1 – коробочка, 2 – лапки, 3, 4 – патрубок для завантаження матеріалу і його кришка, 5 – кришка випарника, 6 – нижній екран, 7 – речовина, що випаровується, 8, 9 – розділові екрани, 10 – вихідний патрубок

У виробництві часто буває необхідно наносити плівки, що складаються не з однієї речовини, а що являються сплавами. Це представляє найбільші труднощі в тонкоплівковій технології. Внаслідок різної пружності парів компонентів сплаву склад плівки може помітно відрізнятися від вихідного (ефект фракціонування сплаву). Так, при нанесенні сплаву ніхрому (Ni 80 %, Cr 20 %) при $t = 1400^{\circ}\text{C}$ на підкладці утвориться плівка, що має наступний склад: Ni — 60 %, Cr—40%.

Для одержання плівок, склад яких відповідає складу вихідного сплаву, застосовують метод мікродозування (дискретний або підливний випар). Сутність цього методу (рис. 5.6) полягає в тому, що з дозатора 4 на стрічковий розігрітий випарник 5 дискретно скидаються невеликі порції порошку 1 сплаву, що випаровується, з розмірами часток 100- 200 мкм.

Випар мікродоз відбувається практично миттєво й повністю, у результаті чого на підкладці 3 послідовно осаджуються дуже тонкі шари. У межах кожного шару спостерігається неоднорідний склад (внаслідок фракціонування сплаву), однак вже в процесі нанесення взаємною

дифузією атомів складових компонентів вирівнюється концентрація кожного з них по товщині плівки.

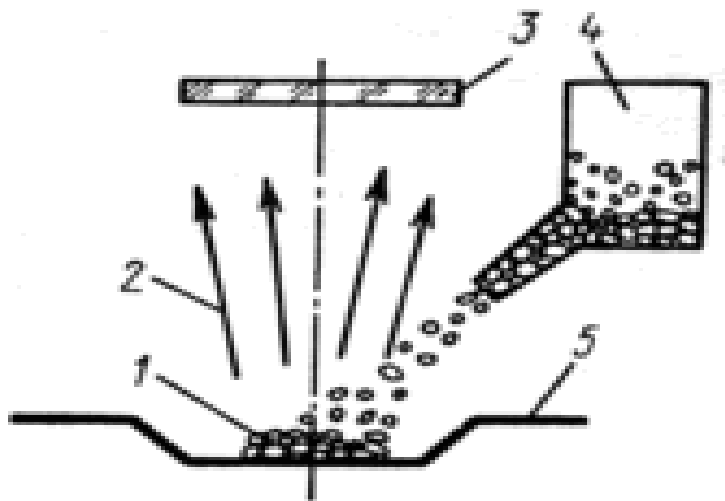


Рис. 5.6. Метод дискретного випару: 1 – порошок, що випаровується, 2 - пара наносимої речовини, 3 - підкладка, 4 - дозатор, 5 - стрічковий випарник

Цей метод особливо ефективний при нанесенні багатокомпонентних сплавів (наприклад, МЛТ-2М, ніхром - оксид кремнію). Достоїнством його є також відсутність забруднень плівки матеріалом випарника (малий час контакту мікродози сплаву з випарником).

Основний недолік методу мікродозування - складність налагодження дозатора для подачі особливо дрібних порцій сплаву, який випаровують. В умовах великого тепловипромінювання (від перегрітого металевого випарника) стійку роботу дозатора забезпечити важко. Крім того, є небезпека не випару, а розбризкування речовини у вигляді крапель або твердих часток.

Тигельні випарники використовують, як правило, для випару більших кількостей сипучих діелектричних матеріалів. Тиглі виготовляють із тугоплавких металів, кварцу, графіту, а також керамічних матеріалів (нітриду бору BN, оксиду алюмінію Al_2O_3 — алунду). Максимально допустима температура кварцу становить $1400^{\circ}C$, графіту — $3000^{\circ}C$, оксиду алюмінію — $1600^{\circ}C$.

Два типи випарників з тиглями з кераміки показані на рисунку 5.7. У випарнику першого типу (рис. 5.7, а) нагрівач у вигляді плоскої

равликоподібної спіралі 1 розташовується в порожнині керамічного тигля 2, куди насипається матеріал, що випаровують. Такий випарник дозволяє випаровувати з високими швидкостями велику кількість речовини.

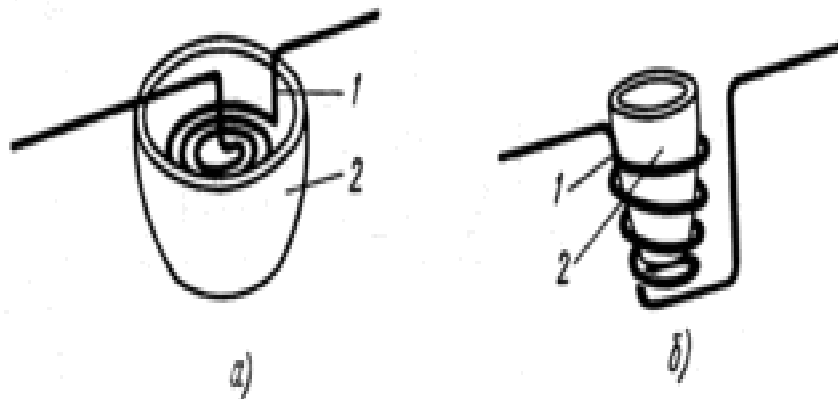


Рис. 5.7. Випарники прямого нагрівання з тиглями із внутрішнім (а) і зовнішнім (б) спіральними нагрівачами: 1 – спіраль, 2 – тигель

У випарнику другого типу (рис. 5.7,б) нагрівач у вигляді конусоподібної спіралі 1 розташований із зовнішньої сторони керамічного тигля 2.

6. ВИБІР УМОВ І ПАРАМЕТРІВ НАПИЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНО ВІД ТЕХНОЛОГІЇ ТА ВИДУ МАТЕРІАЛУ

Структура й властивості тонких плівок визначаються наступними параметрами:

- 1) температурно-часовими режимами нагрівання та випару;
- 2) об'ємом робочої камери й інтенсивністю розпилювання (щільність пари);
- 3) температурою стінок робочої камери;
- 4) температурою підкладки, на якій здійснюється напилювання;
- 5) тиском пари в робочому об'ємі.

6.1. Вибір температурно–часових режимів

Вибір температурно–часових режимів залежить від характеру плавлення вихідного матеріалу. Всі матеріали можна розділити умовно на 2 групи:

I група - матеріали, що плавляться при постійній температурі плавлення;

II група – матеріали, що плавляться при змінній температурі плавлення.

До I групи матеріалів, що *розплавлюються при постійній температурі*, відносяться однокомпонентні матеріали й евтектичні сполуки на основі металевих і керамічних компонентів. У цьому випадку термограма випару речовини буде мати такий вигляд (рис. 6.1).

Як видно із графіка на рис. 6.1, процес нагрівання матеріалу складається із трьох етапів.

I – ізотермічна витримка при температурі $0,6 \div 0,8 T_{пл}$. На цій стадії відбувається гомогенізація й зняття пружних напружень у шихті евтектичного складу. Для однокомпонентних матеріалів цей режим може бути опущений.

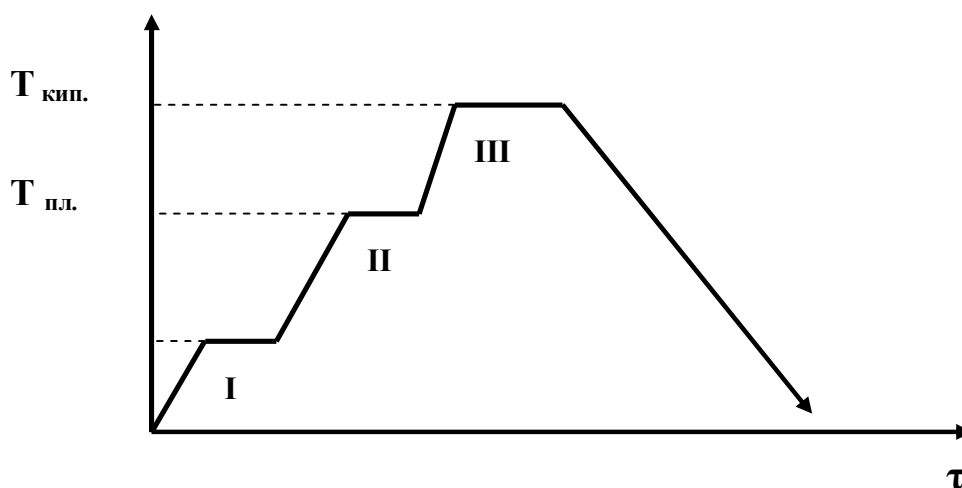


Рис. 6.1. Термограма випару речовини з постійною температурою плавлення

II – відповідає плавленню шихти. При плавленні матеріал нагрівається до температур на $10 \div 20^{\circ}\text{C}$ вище ліквідусу з метою запобігання нерівномірності напиляного шару за рахунок передчасного випару легких компонентів.

III – відповідає випару речовини. Випар здійснюється при нагріванні на $100 \div 150^{\circ}\text{C}$ вище температури випару для підвищення інтенсивності паротворення з метою одержання однорідної за хімічним складом пари.

Термограмма випару речовин зі змінною температурою плавлення $T_{пл.}$ (рис. 6.2):

На даній термограмі також можна виділити три основних етапи:

I – загальний етап, тобто як у випадку речовин з постійною температурою плавлення.

II – відмінність від попередньої термограми полягає в тому, що нагрівання області плавлення відбудеться поступово зі швидкістю $20 \div 50^{\circ}\text{C/хв.}$ Це забезпечує розчинення надлишкових фаз і одержання гомогенного за складом твердого розчину.

III – випар відбудеться при температурах на $100 \div 150^{\circ}\text{C}$ вище в порівнянні з рівноважними значеннями.

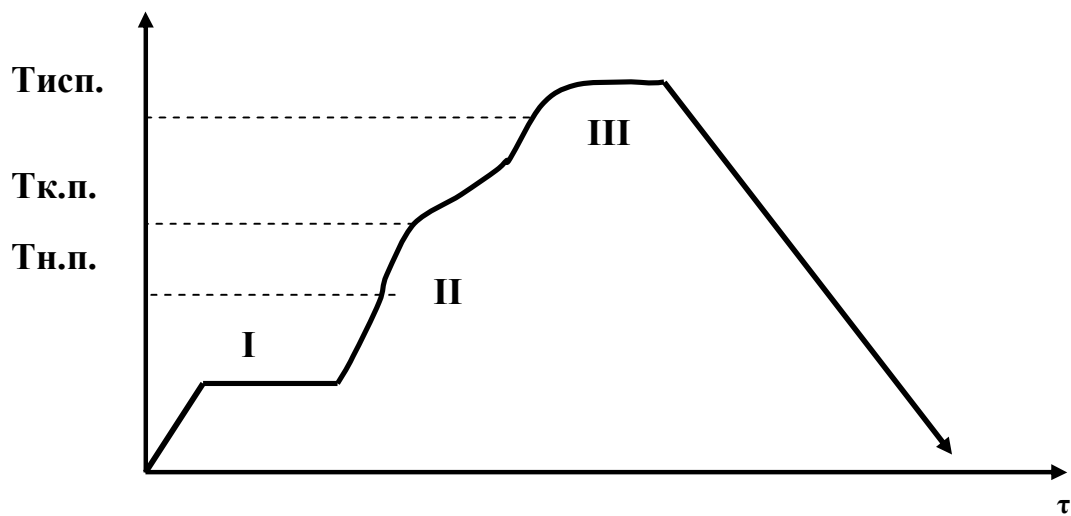


Рис. 6.2. Термограма випару речовини зі змінною температурою плавлення

Вплив швидкості нагрівання/охолодження на процеси структуроутворення демонструє рисунок 6.3.

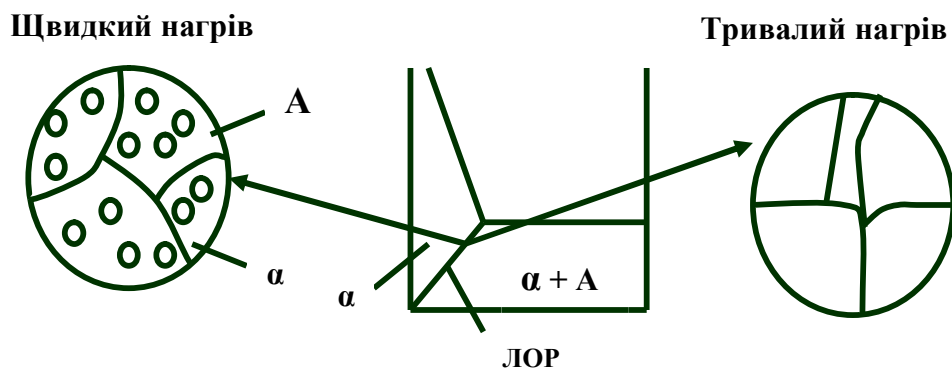


Рис. 6.3. Вплив швидкості нагрівання на структуру

Із рисунка 6.3 видно, що при тривалому нагріві завдяки тому, що в матеріалі встигають пройти всі дифузійні процеси, ми отримаємо однорідний твердий розчин, тобто, однорідну структуру. В той час, як при

швидкому нагріві ми отримаємо двофазний сплав, основною складовою якого буде евтектика.

Осадження матеріалу на підкладці може відбуватися по двох механізмах (рис. 6.4):

- Конденсація – це перехід матеріалів з газоподібного в рідкий стан.
- Сублімація – перехід з газоподібного у твердий стан.

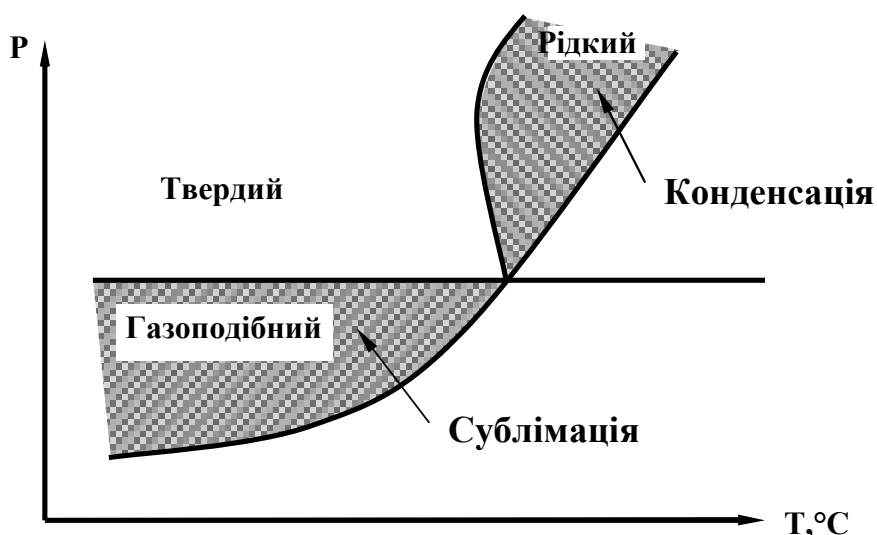


Рис. 6.4. Використання діаграми стану для вибору режиму

Основним фактором, що впливає на перевагу процесу конденсації або сублімації є тиск. Це пов'язане з тим, що одержання тонких плівок вимагає значних переохолоджень, які збільшують за допомогою зниження тиску. Тому реальне значення тиску P , що відрізняє переходи з газоподібного стану у рідкий або твердий стан, вибираються вище потрійної точки діаграми стану однокомпонентної системи.

6.2. Вплив температури стінок робочої камери на швидкість осадження матеріалу

Основною вимогою ефективної роботи випарника є підтримка потрібного температурного режиму стінок робочої камери. Температура робочої камери вибирається таким чином, щоб при заданому залишковому

тиску пари речовини запобігти його конденсації або сублімації на оснащенні усередині робочого простору. На рисунку 6.5 показаний спосіб вибору температури робочої камери по діаграмі стану речовини (а) і схема напильовання вакуумтермічним методом (б).

Використання окремих нагрівальних елементів для підтримки заданого температурного режиму стінок робочої камери допускається в напильовальних установках великої продуктивності, у яких відносини об'єму робочої камери й випарника більше або дорівнює 5:

$$V_K / V_B \geq 5$$

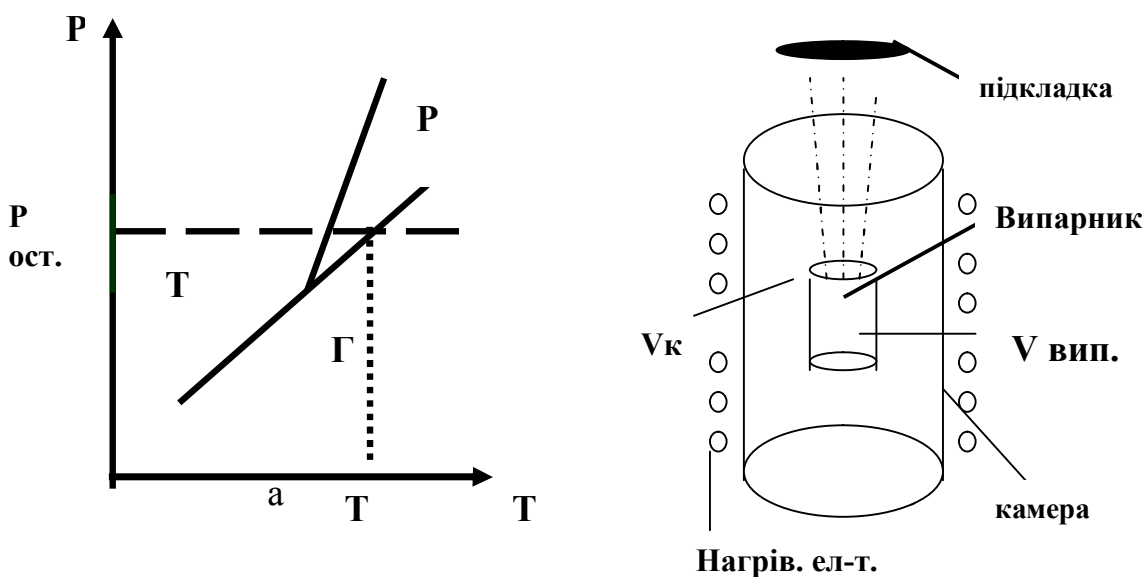


Рис. 6.5. Метод вибору температури (а) для вакуум-термічного методу напильовання (б)

На рисунку 6.6. показана конструктивна схема випарника (а) і графік залежності довжини вільного пробігу атомів від температури.

Коли об'єми робочої камери й випарника не підкоряються такій нерівності, тоді використовують випарник спеціальної конструкції, яка сполучає у собі область випару речовини й стінки робочої камери. Необхідний градієнт температур робочої камери створюється за допомогою нагрівального елемента, що має більшу щільність витків у нижній частині випарника й меншу у верхній частині.

У сучасних пристроях для напильовання часто використовуються монолітні нагрівачі змінного перетину, які виконують ту ж функцію, що й градієнтні печі, однак мають більший коефіцієнт корисної дії.

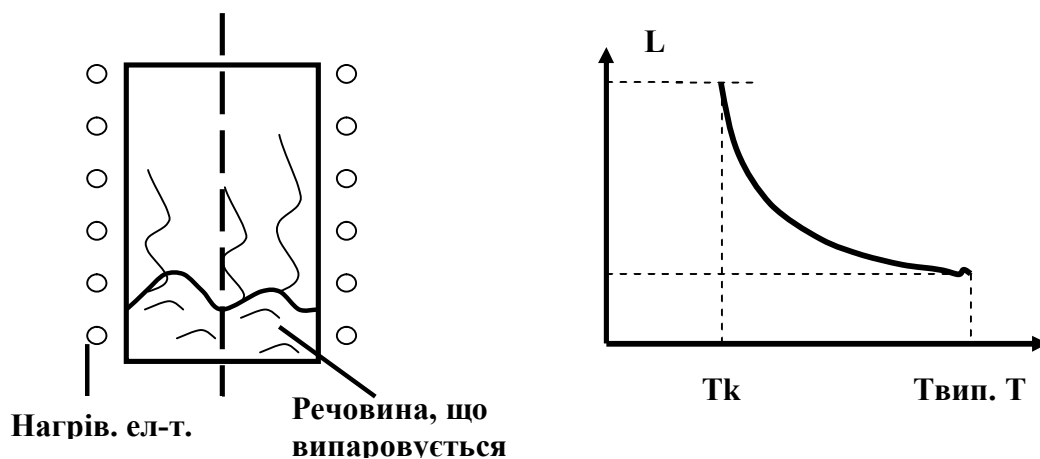


Рис. 6.6. Конструкція випарника (а) і залежність довжини вільного пробігу від температури (б)

У сучасних пристроях для випаровування використовуються спеціальні системи фільтрації пари (рис. 6.7), які усувають наслідок краплинного кипіння в початковий момент плавлення речовини.

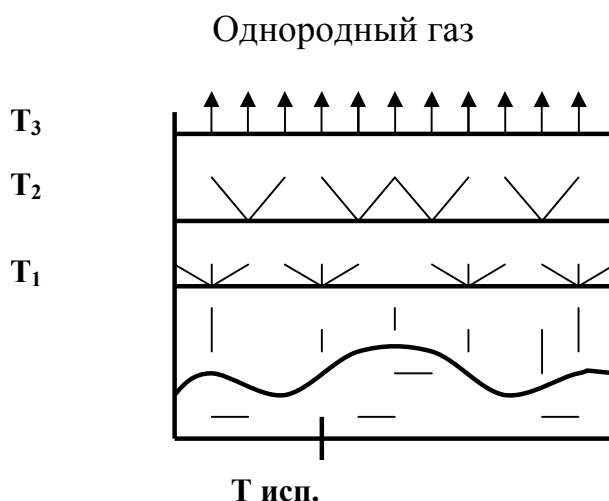


Рис. 6.7. Схема фільтрації пари

Ця система являє собою електро-ізолювані фільтри, що мають різні розміри комірок, які за допомогою спеціальних нагрівачів нагріваються до температур, що задовольняють нерівності:

$$T_3 > T_2 > T_1 \geq T_{\text{исп.}}$$

Для усунення турбулентності газових потоків при випарі складних матеріалів, що включають компоненти з різним парціальним тиском пари використовується прогресуючий режим нагрівання стінок робочої камери (у заключній стадії розпилення температура стінок робочої камери підвищується).

6.3. Вплив температури підкладки

У більшості випадків підкладку, на яку передбачається нанесення тонких плівок, нагрівають до температур вище 100°C для забезпечення задовільної адгезії речовини, що напилюють. Підігрів підкладки здійснюється як для адгезійних, так і для неадгезійних методів напилювання плівок. Схема, що демонструє вплив температури підкладки на формування тонкої плівки, показана на рисунку 6.8.

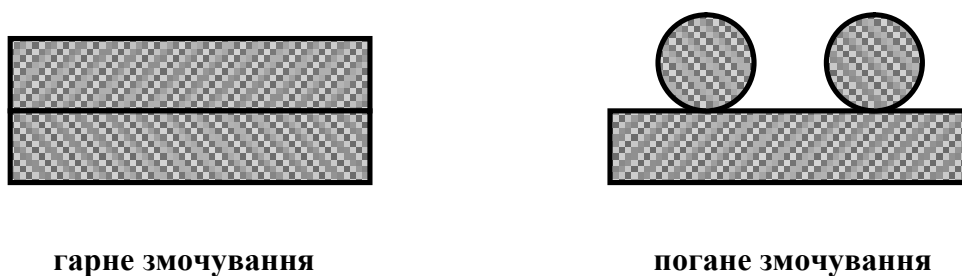


Рис. 6.8. Схема формування тонкої плівки залежно від температури підкладки і її адгезійності

Основною причиною підігріву підкладок при неадгезивному методі одержання плівок є підвищення коефіцієнта змочування матеріалу з ростом температури.

Охолодження підкладок використовується в рідких випадках при необхідності одержання плівок з аморфною й нанокристалічною структурою з матеріалів, схильних до аморфізації.

Вибір температури підкладки виконується на підставі діаграми стану даної системи з урахуванням механізму осадження речовини (рис. 6.9). При конденсації речовини температура підкладки вибирається більш високою, ніж при сублімації.

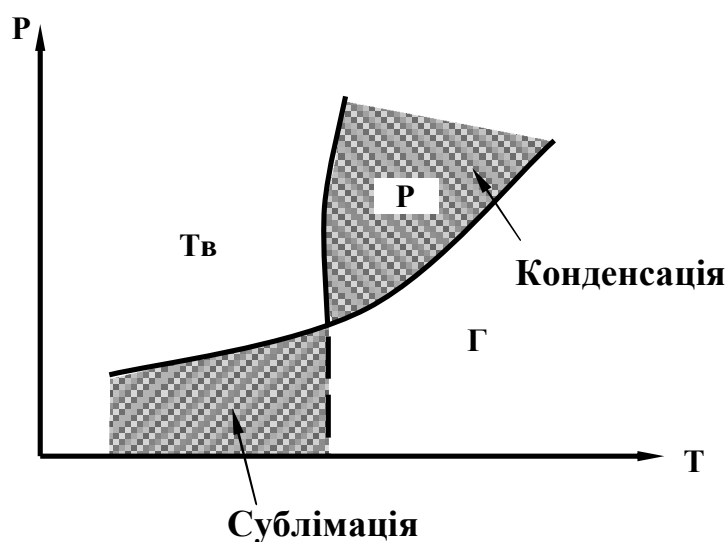


Рис. 6.9. Вибір температури підкладки за допомогою діаграми стану речовини

Під час вибору температури підкладки варто також урахувувати нерівноважність процесу осадження, наприклад: при швидкості осадження речовини 50мкм/сек. Фактичні температури та тиск процесів сублімації й конденсації можуть відрізнятися від рівноважних на 250 ÷ 300 %.

Як сказано вище, найбільш важливими параметрами формування структури тонких плівок при їхньому одержанні методами вакуумного напилювання являється щільність пари, температура підкладки, відстань від випарника до підкладки та ступінь перегріву речовини, що випаровується. Атомна структура твердої фази і її об'ємна структура визначаються рівнем переохолодження підкладки відповідно до

температури стабільної сублімації й концентраційного профілю на межі неконденсованого й конденсованого станів (рис. 6.10).

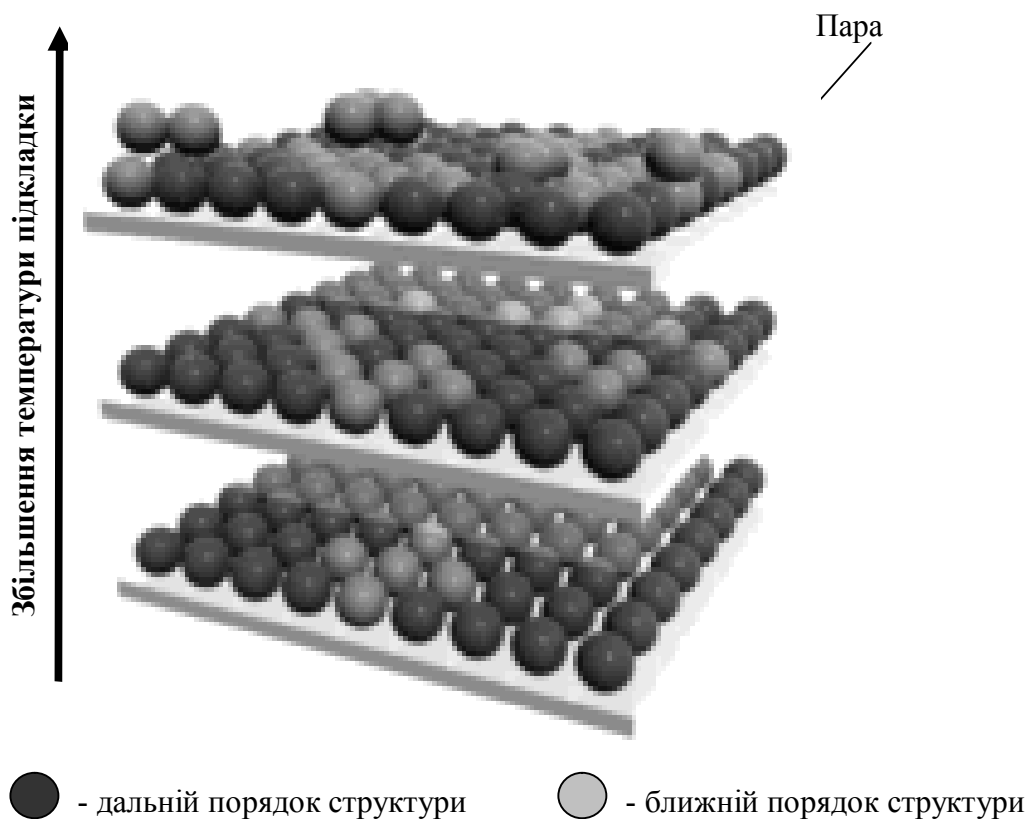


Рис. 6.10. Вплив швидкості охолодження підкладки на формування структури тонкої плівки

При низькій щільності пари й достатньо холодній підкладці формування першого шару твердої фази відбувається в умовах значного переохолодження, що сприяє формуванню в основному аморфної структури. Низька концентрація пари речовини сприяє цьому й перешкоджає швидкому формуванню плівки, а також не дає знижуватися переохолодженню. Збільшення щільності пари приводить до прискорення процесу формування твердої фази в напрямку від підкладки й зниженню ступеня переохолодження на фронті росту плівки. Створюються умови для утворення кристалічної фази з вихідних атомних блоків, що мають переважну орієнтацію в напрямку відводу тепла.

Однак, зі збільшенням щільності пари до деякого критичного значення, перехід до конденсованого стану відбувається настільки швидко, що можливість формування кристалічної фази різко знижується. Також важливо те, що в умовах високих значень щільності пари, кристалічна фаза має більшу область однорідності в порівнянні з фазами, отриманими у звичайних умовах.

6.4. Вплив тиску пари в робочому об'ємі

Як було показано вище, процес одержання плівок і покриттів методом випару і конденсації у вакуумі складається із двох етапів: випару речовини у вакуумі й наступній конденсації пари на підкладці.

Конденсація відбувається при тисках пари речовини більших тиску насиченої пари, коли на одиниці поверхні в одиницю часу конденсується більше число молекул, чим випаровується.

При одержанні плівки з нерівномірністю товщини 10% необхідно розташовувати підкладку на відстані $l = 4,5P$ від джерела, а для зниження нерівномірності до 5% ця відстань повинна бути збільшена до $6,3P$, де P – це тиск пари речовини. Пласке джерело дає більшу, ніж крапкове, швидкість нанесення покриття, але нерівномірність покриття при цьому зростає.

Якщо над поверхнею речовини тиск його пари менше, ніж тиск насиченої пари при даній температурі, то буде відбуватися процес випару речовини. Випар припиняється при рівності тиску пари тиску насиченої пари. При цьому швидкості випару й конденсації молекул на поверхні рівні, що відповідає умовам динамічної рівноваги.

Імовірність вильоту молекул із плаского джерела дорівнює подвоєному добутку відносного тілесного кута на косинус кута між нормаллю до поверхні й напрямком вильоту.

Випар різних матеріалів у вакуумі, у тому числі й металів, відбувається при нагріванні до температури плавлення й випару (сублімації) або при розпиленні (методи катодного й магнетронного розпилення). Метали можна нагрівати резистивним методом (випарники прямонакальні й

непрямого нагрівання), електронним променем, електричною дугою, струмами високої частоти. Способи нагрівання, що визначають конструкції відповідних унутрікамерних пристроїв промислових вакуумних установок, детально описані в інструкціях для експлуатації установок. Більша частина металів при нагріванні переходить у парову фазу через рідкий стан, тобто спочатку вони плавляться, а потім випаровуються. Деякі метали переходять із твердого стану в парову фазу, минаючи рідку (сублімують).

Узагальнена схема конденсації пари представлена на рисунку 6.11.

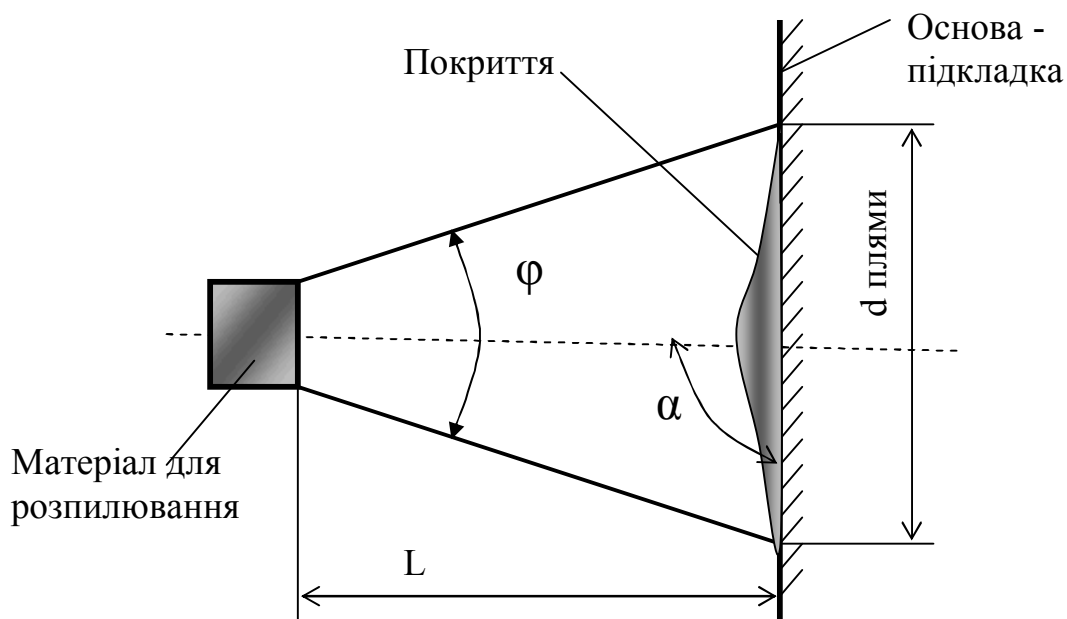


Рис. 6.11. Загальна схема конденсації пари: φ - кут розповсюдження потоку пари; α - кут падіння пари на поверхню основи; L - відстань від матеріалу, що випаровується, до підкладки; d – діаметр плями напилювання речовини

Випар із плоского джерела підкоряється закону косинуса, по якому ймовірність вильоту молекул пропорційна косинусу кута між нормаллю до поверхні й напрямком вильоту (рис. 6.12).

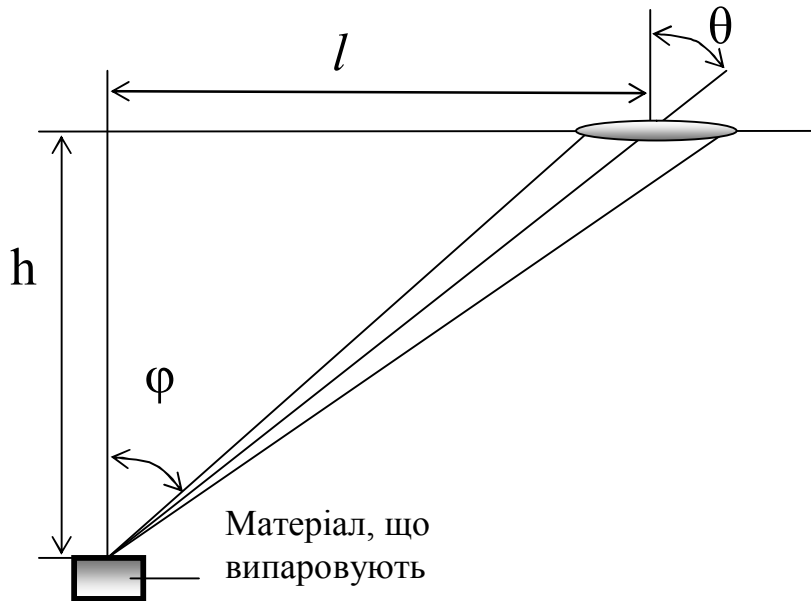


Рис. 6.12. Загальна схема поширення пари у вакуумі, що підкоряється

закону косинуса: Φ - кут розповсюдження потоку пари;

θ - кут падіння пари на поверхню основи;

l - відстань від точки падіння пари до нормалі;

h – відстань від матеріалу, що випаровується, до підкладки

Якщо над поверхнею речовини тиск його пари менше, ніж тиск насиченої пари при даній температурі, то буде відбуватися процес випару речовини. Випар припиняється при рівності тиску пари тиску насиченої пари. При цьому швидкості випару й конденсації молекул на поверхні рівні, що відповідає умовам динамічної рівноваги.

7. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ

Фактори, що впливають на формування структури у тонких плівках, наступні:

1. Щільність пари на фронті росту тонкої плівки.
2. Температурний градієнт у напрямку, перпендикулярному до підкладки.
3. Швидкість тепловідводу від підкладки й з боку покриття.
4. Ступінь дисоціації компонентів у пароподібному стані.
5. Температурна залежність енергії взаємодії компонентів у пароподібному й рідкому станах.
6. Енергія взаємодії компонентів з матеріалом підкладки, коефіцієнт змочування.

7.1. Механізми зародження конденсованих фаз на твердій підкладці

Зародження конденсованих фаз на твердій підкладці та їх подальший ріст залежать у першу чергу від температури підкладки та напрямку тепловідводу від цієї підкладки (рис. 7.1).

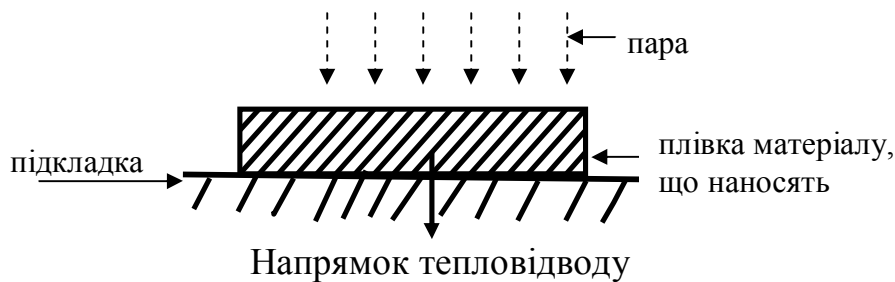


Рис. 7.1. Напрямок тепловідводу в підкладці

Зародження конденсованих фаз може відбуватися по гомофазному й гетерофазному механізмах. Наявність підкладки робить переважним гетерофазний механізм зародження фаз. Будучи гетерофазним при макроскопічному спостереженні, на мікроскопічному рівні можливі різні

механізми утворення конденсованих фаз залежно від напрямку тепловідводу від підкладки.

Пошарова атомна сублімація. У цьому випадку неодмінною умовою є високий ступінь змочування підкладки речовиною, що наноситься, у твердому стані.

Пошарове осадження атомів звичайно порушується після формування декількох атомних шарів. Це пов'язане з тим, що на атомному рівні підкладка має значні нерівності (рис. 7.2).

Осадження атомів на виступаючу сторону підкладки значно полегшено, тому що відбувається в умовах більше високої його концентрації (рис. 7.3).

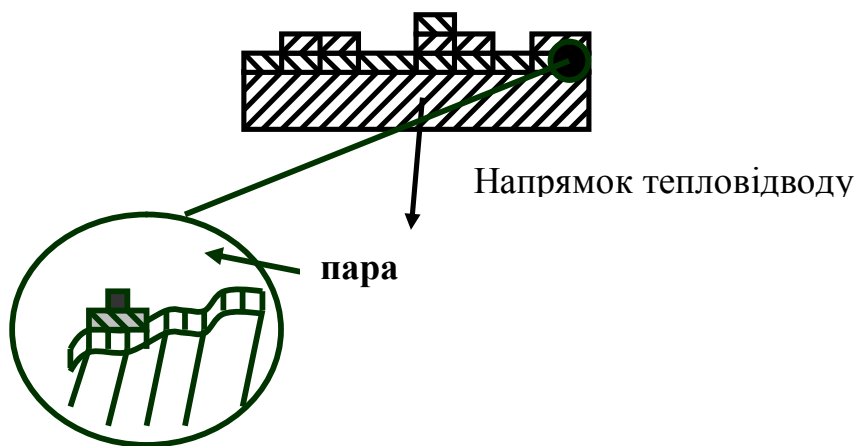


Рис. 7.2. Схема пошарової атомної сублімації

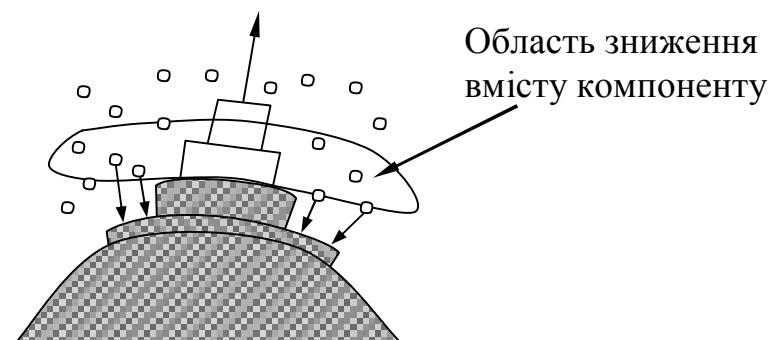


Рис. 7.3. Схема осадження атомів на виступаючу частину підклаки.

$$C_{\text{пари}} = \text{const} < C_{\text{плівки}}$$

Схильність до пошарової сублимації може бути посилена за рахунок уповільнення процесу осадження (зниження температури переохолодження підкладки, зменшення щільності пари). Це уможливило одержання плівок різної товщини $100 \div 200 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$).

Схема утворення твердої фази за рахунок формування гвинтової дислокації показана на рисунку 7.4.

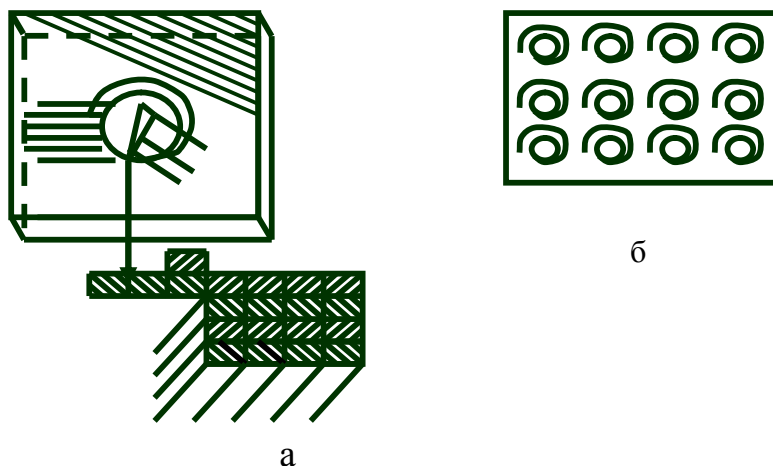


Рис. 7.4. Схема утворення твердої фази за рахунок формування гвинтової дислокації (а) і структура плівки, що спостерігається під мікроскопом (б)

На цей момент визначено кілька моделей росту вакуумних покриттів.

Першою моделлю росту є острівний ріст (рис 7.5). Він має місце при великій роботі утворення тривимірного зародка. Ріст плівки покриття протікає в результаті росту ізольованих зародків. У процесі зіткнення один з одним зародки поєднуються поки не буде вся поверхня заповнена.

Подібний ріст здійснюється при великому розходженні кристалічних ґрат матеріалу основи й матеріалу покриття.

Другою моделлю росту є шаруватий ріст (рис.7.6).

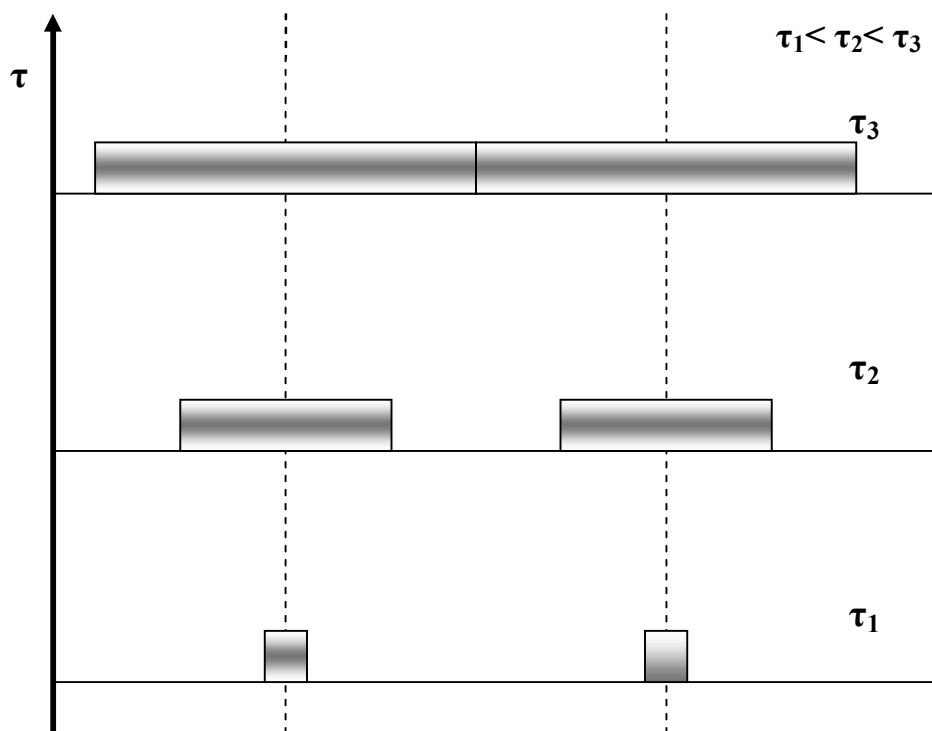


Рис. 7.5. Схема острівного росту вакуумних покриттів

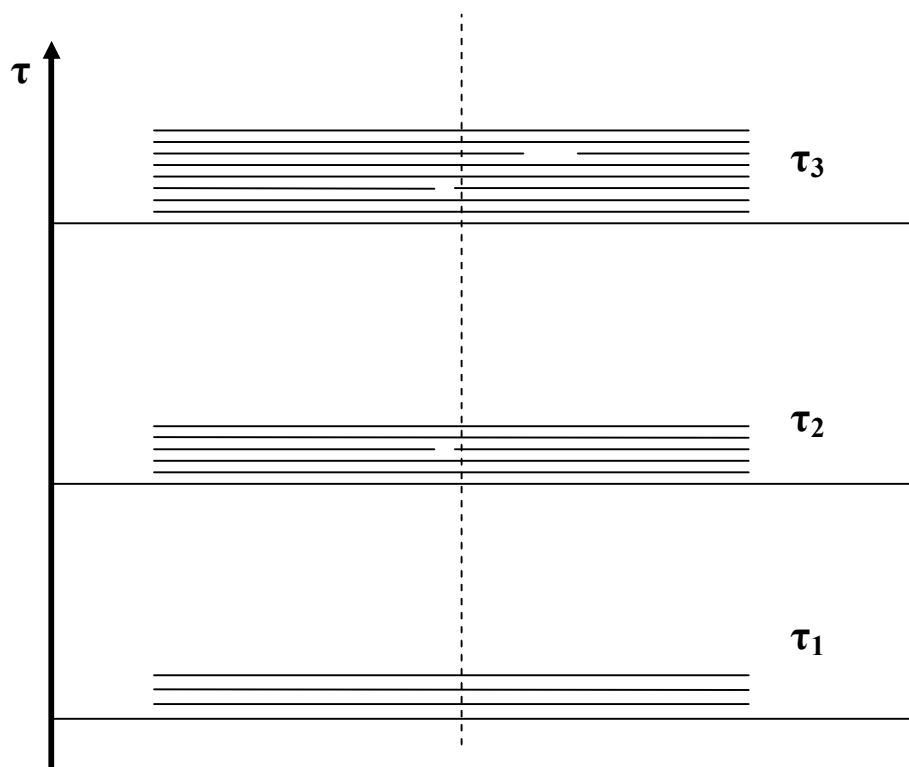


Рис. 7.6. Схема шаруватого росту вакуумних покриттів

Він характерний при малій роботі зародкоутворення. У цьому випадку енергетично вигідно утворювати нові зародки чим добудовувати старі. Ріст іде шарами, зокрема нижній шар може бути аморфним. Такий ріст має місце, коли кристалічні ґратки матеріалу покриття й матеріалу основи однакові.

Третьою моделлю росту є змішана модель росту Сперанського-Крастанова, коли спочатку відбувається шаруватий ріст, а потім острівний. Такий ріст характерний при субкритичних температурах.

Четвертою моделлю є модель стовпчастого росту. Модель характерна для тих випадків, коли кожний атом, що попадає на поверхню, залишається в тім же положенні, у якому він зштовхнувся з поверхнею. Такий ріст можливий при низькій температурі поверхні підкладки.

Критичний розмір зародка конденсованої фази.

Зародження твердої фази завжди пов'язане з появою зародка критичного розміру, тобто, що складається з певної кількості атомів, число яких залежить від переохолодження вихідної рідини або пари й типу атомних зв'язків усередині кристала, що зароджується. Утворення твердої фази з меншим числом атомів не призводить до початку процесу кристалізації, й зародок розміром менше критичного розчиняється (переходить у стадію ближнього порядку розташування атомів).

При утворенні рідкої фази з пароподібної (конденсація) поняття критичного зародка не існує. Таке ж явище спостерігається при плавленні зародків фази критичного розміру.

З теорії зародкоутворення й даних, отриманих за допомогою електронної мікроскопії, впливає наступна послідовність етапів росту вакуумних покриттів (рис. 7.7):

1. Утворення адсорбційних атомів (адатомів).
2. Адсорбційні атоми утворюють ембріони субкритичних розмірів.
3. Утворення зародків критичних розмірів.
4. Зародки ростуть до надкритичних розмірів, при цьому відбувається об'єднання адсорбційними атомами зон захвата, а починаючи з певних розмірів зародки приймають кристалографічну орієнтацію.

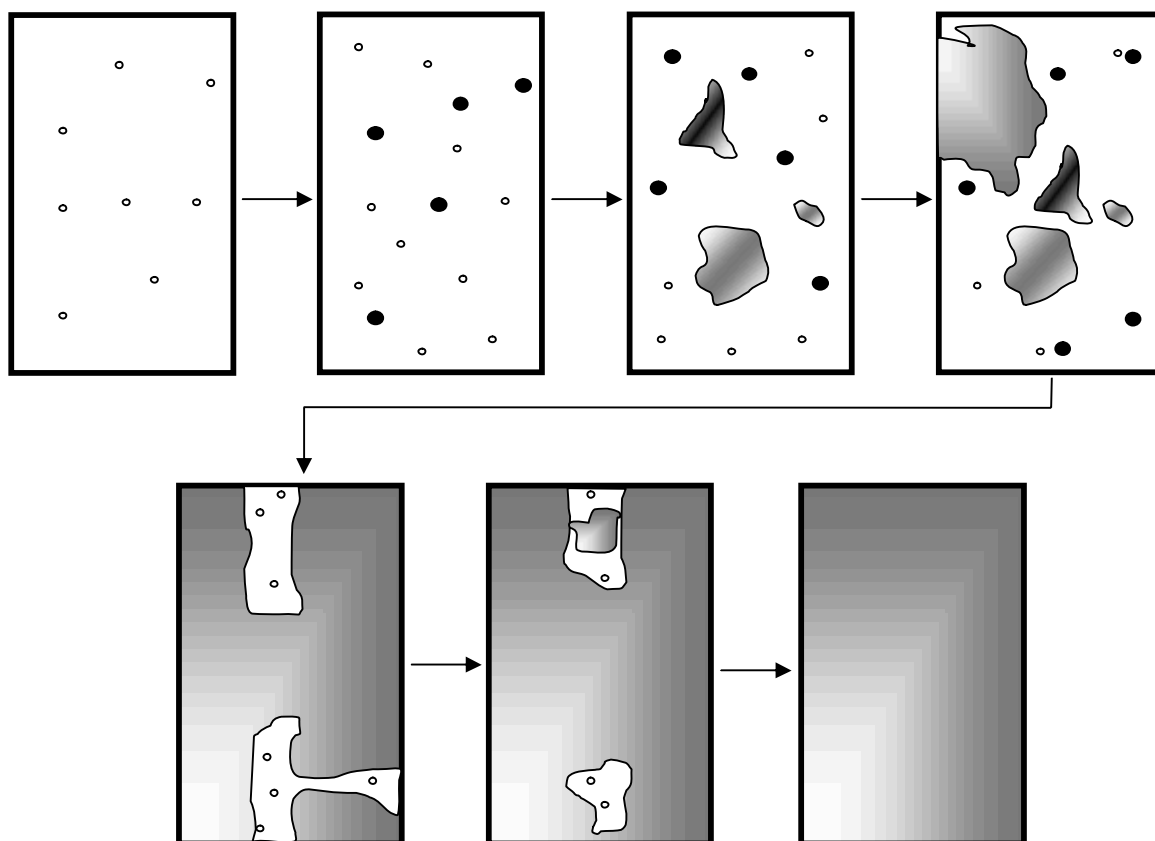


Рис. 7.7. Схема росту вакуумних покриттів

5. Конкуруючим процесом для 4-го етапу росту є ріст зародків критичного розміру на площах, які не об'єднані адсорбційними атомами.

6. У процесі росту зародки стикаються один з одним, протікає процес коалесценції, у результаті якого утвориться острівцець, що займає поверхню меншу, ніж сума площ вихідних зародків.

7. На поверхні, що звільнилася, адсорбуються атоми, вони можуть утворювати зародки критичного розміру. Іде процес «вторинного» зародкоутворення.

8. Більші острівці в процесі росту торкаються один одного при цьому на поверхні основи утворюються великі канали й порожнечі.

9. Канали й пори заростають у ході «вторинного» процесу.

10. Утворення суцільного покриття.

7.2. Закономірності утворення епітаксіальних тонких плівок

Загальне поняття епітаксії. Термін " **епітаксія** " походить від грецьких слів "епі" і "таксі", що має значення "над" і "упорядкування". Технологічний процес епітаксії полягає у вирощуванні на монокристалічній підкладці шарів атомів, упорядкованих у монокристалічну структуру, що повністю повторює орієнтацію підкладки.

Існує три види епітаксії: газова, рідинна й молекулярно-променева.

Причина появи технології виготовлення епітаксіальних плівок і їх переваги. Системи матеріалів, до складу яких входять тонкі плівки, відіграють важливу роль в електротехніці. Плівки товщиною менш 1 мкм можуть бути нанесені на матеріал підкладки шляхом випару, електроосадження з розчинів і розпиленням (плазмовим або катодним). Найбільш важливою характеристикою цих тонких плівок є якість їхнього зчеплення з підкладкою. Тому епітаксіальні плівки завжди будуть адгезійними. Для забезпечення якісного зчеплення структура плівки повинна бути «погоджена» зі структурою матеріалу підкладки, тобто повинна мати місце структурна відповідність між орієнтуваннями площин кристалічних ґрат плівки й підкладки; інакше кажучи, нанесені плівки повинні бути епітаксіальними, тобто «успадковувати» структуру підкладки. Одним із прикладів може служити шар кадмію, осаджений з парової фази на підкладку з дисульфиду молібдену (рис. 7.8).

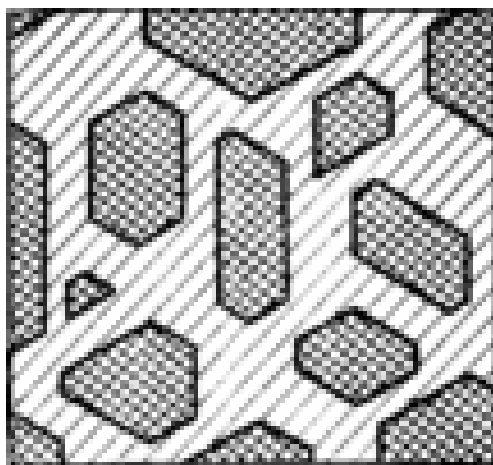


Рис. 7.8. Епітаксіальний ріст шару кадмію на підкладці з MoS_2 (схема)

Це означає, що на відповідним чином підібраних підкладках можуть бути вирощені відносно великі «двовірні» кристали.

Орієнтування площини (0001) у графітоподібної структури підкладки з дисульфиду молібдену визначають орієнтування площини (001) у структури металу, осадженого з парової фази. Надалі ці дрібні кристали кадмію (розміром $\sim 500\text{\AA}$) зливаються, утворюючи плівку металевого кадмію (відстань τ_{1120} для кадмію й MoS_2 становлять 2,98 і 3,16 $\text{\AA}$ відповідно).

Атоми матеріалу плівки й матеріалу підкладки, зв'язані один з одним через площину розділу, належать одночасно двом погодженим структурам, у результаті чого утворилася границя розділу, що характеризується низькою енергією й, отже, високою міцністю. Це дозволяє розглядати підкладку, як великий зародок, що визначає структуру металу, який осаджується. З рисунку 7.9 виходить, що відстань між атомами алюмінію в металі приблизно на 6 % менше, ніж в окислі; незважаючи на це, подібна картина розташування атомів уможливорює узгодження орієнтувань кристалічних ґрат.

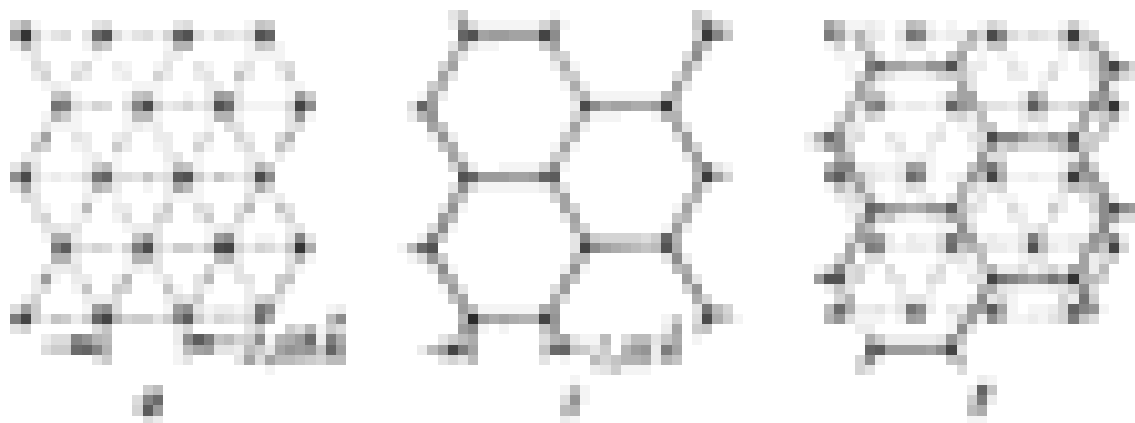


Рис. 7.9. Когерентність ґрат Al_2O_3 і Al

Як видно з рисунку 7.9, відносна непогодженість між розташуванням атомів у площині (111) ґрати металу (а) і в площині (0001) ґрати окислу (б) становить усього 6%. Тому шар іонів алюмінію може розташовуватися над атомами алюмінію в ГЦК ґратах металу (в).

Епітаксія з газової фази. Термін "епітаксія" застосовують до процесів вирощування тонких монокристалічних шарів на монокристалічних підкладках. Матеріал підкладки в цьому процесі виконує роль затравочного (зародкового) кристала.

Якщо матеріали шару, що одержали, й підкладки ідентичні, наприклад, кремній вирощують на кремнії, то процес називають автоепітаксіальним або гомоепітаксіальним. Якщо ж матеріали шару й підкладки розрізняються (хоча їхня кристалічна структура повинна бути подібною для забезпечення росту монокристалічного шару), то процес називають гетероепітаксіальним.

Схема реактора для одержання епітаксіальних плівок наведена на рисунку 7.10.

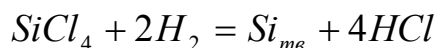
Епітаксіальне вирощування плівки металу, наприклад, кремнію з парогазової фази звичайно проводять у реакторі, виготовленому зі скловидного кварцу, на поміщеному всередині нього п'єдесталі (підкладкотримачі). П'єдестал слугить для установки підкладок і їхнього нагрівання під час процесу. Вирощування кремнію проводиться в потоці парогазової суміші при високих температурах.



Рис. 7.10. Схема реактора для епітаксії з паро-газової суміші:
1- тримач; 2- кремнієва пластина; 3- плівка

Для вирощування епітаксіального кремнію використовується один із чотирьох реагентів, що містять кремній, (тетрахлорид кремнію - SiCl_4 ,

трихлорсилан - $SiHCl_3$, дихлорсилан - Si_2Cl_2 і силан - SiH_4) і водень. За таких умов можливе протікання хімічних реакцій типу



Газ розкладається на поверхні пластини й на неї осаджуються атоми кремнію. Розкладання компонентів, що містять кремній, відбувається піролітично, тобто тільки за рахунок тепла. Швидкість росту плівки пропорційна парціальному тиску силану. Всі речовини, що надходять у реактор, є газами, звідси й назва "хімічне осадження з газової фази".

Формування епітаксціальних плівок здійснюється при ламінарному потоці газу по трубі, тобто коли число Рейнольдса менше критичного значення $Re_{крит} = 2000$,

$$Re = D \cdot v \cdot \rho / \eta = 100, \quad (7.1)$$

де D - діаметр труби реактора,

v - швидкість плинугазу,

ρ - щільність газу,

η - коефіцієнт в'язкості газу.

При конструюванні реактора необхідно враховувати, що в міру просування вглиб труби швидкість руху газу в області біля стінки шириною y падає, а температура відповідно росте (рис. 7.11).



Рис. 7.11. Утворення прикордонного шару в горизонтальному реакторі

Це й визначає швидкість реакції на поверхні, оскільки саме через прикордонний шар вихідні реагенти переносяться з газового потоку до поверхні, а продукти реакції дифундують у зворотному напрямку, віддаляючись потім основним потоком газу. Потік реагентів J від поверхні підкладки або назад задається рівнянням:

$$J = D \cdot dn / dy \quad \text{або} \quad (7.2)$$

$$J = (n_{\text{газ}} - n_{\text{нов}}) \cdot y, \quad (7.3)$$

де $n_{\text{газ}}$ і $n_{\text{нов}}$ - концентрація реагентів у газовому потоці й поблизу поверхні відповідно,

- D - коефіцієнт дифузії реагенту в газовій фазі, що є функцією тиску й температури,
- J - потік реагентів, що характеризує кількість молекул, що проходить через одиницю площі за одиницю часу,
- dn / dy - градієнт концентрації реагентів,
- y – потік реагентів до поверхні.

При конструюванні реактора в першу чергу повинен бути врахований вплив величини y на процеси масопереносу. Оскільки величина y , що визначає потік реагентів до поверхні, обернено пропорційна швидкості потоку газу, то для досягнення однорідності швидкості росту епітаксіальної плівки по довжині реактора при заданій температурі необхідно підбирати оптимальне значення товщини прикордонного шару, погоджене зі зміною температури й концентрації реагентів. Цього можна досягти, наприклад, шляхом зміни потоку газу в реакторі (тобто числа Re). Таким чином, змінюючи число Рейнольдса, можна варіювати швидкість потоку газів і швидкість росту плівки одночасно й домогтися умов рівномірності (рис. 7.12).

Наприклад, для труби діаметром $D = 20\text{см}$ звичайна швидкість плинущого газу становить $v = 50\text{см/с}$, а значення

$$y = (D \cdot \chi / Re)^{1/2} \quad (7.4)$$

менше, ніж половина діаметра труби (χ - відстань уздовж осі реактора).

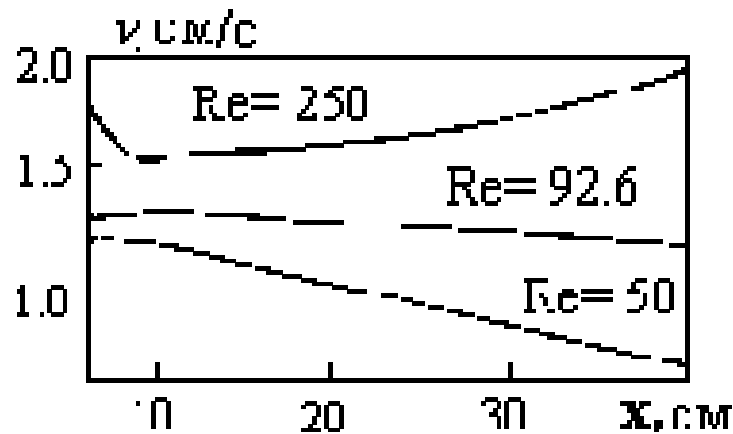


Рис. 7.12. Залежність швидкості росту плівки від відстані уздовж підкладкотримача

Для одержання монокристалічної плівки необхідно досить сильно нагріти пластину так, щоб атоми кремнію, що осаджуються, могли переміщатися в положення, у яких би вони утворювали з підкладкою ковалентні зв'язки. При цьому атоми повинні встигнути продовжити монокристалічні ґрати до того, як вони будуть накриті наступними шарами атомів, що осаджуються. Це відбувається при температурах процесу від 900 °С до 1250 °С. Звичайно швидкість росту епітаксимальної плівки становить величину порядку декількох мікрометрів у хвилину.

Механізми нарощування епітаксимальних плівок. Виділяють прямі й непрямі механізми. Непряме нарощування відбувається, коли атоми кремнію утворюються за рахунок розкладання кремнієвих сполук на поверхні нагрітої підкладки. Пряме нарощування відбувається, коли атоми кремнію безпосередньо попадають на поверхню підкладки й осаджуються на ній, як це має місце при молекулярно-променевій епітаксії (рис. 7.13).

При відповідних умовах осадження атоми кремнію, рухаючись по нагрітій поверхні, займають положення, що відповідають кристалічній структурі підкладки.

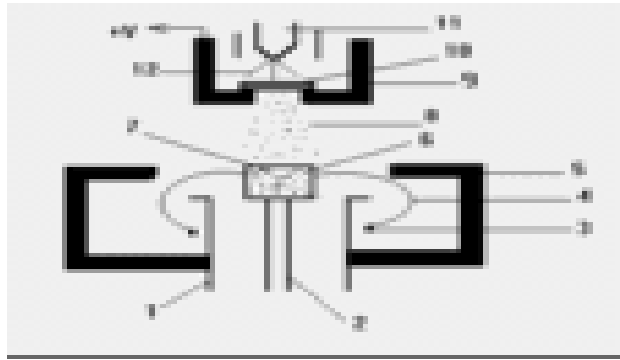


Рис. 7.13. Схема реактора для МЛЕ кремнію (пряме нарощування кремнію на підкладці): 1 - екран; 2 - основа з водяним охолодженням; 3 - нитка розжарення джерела; 4 - електронний пучок; 5 - електростатичний екран (-V); 6 - твердий кремній; 7 - розплавлений кремній; 8 - пари кремнію; 9 - тримач підкладки; 10 - кремнієва підкладка; 11 - нитка підігріву підкладки; 12 - електронний пучок

Іншими словами епітаксіальне нарощування полягає в утворенні центрів кристалізації й послідовному формуванні двовимірних ґрат з островців, що ростуть уздовж поверхні. Процес епітаксіального нарощування на поверхні пластини (рис. 7.14) відбувається в наступній послідовності:

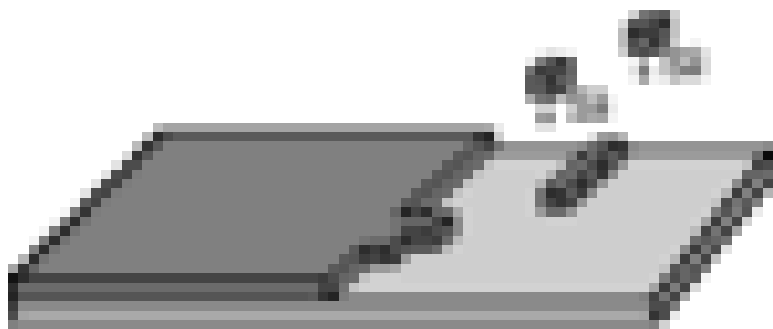


Рис. 7.14. Формування шару кремнію на підкладці

- масопередача молекул, що вступають у реакцію, за допомогою дифузії з турбулентного потоку через граничний шар до поверхні кремнію;
- адсорбція молекул поверхнею;
- процес реакції на поверхні;
- десорбція продуктів реакції;
- масопередача молекул продуктів реакції за допомогою дифузії через граничний шар до основного потоку газу;
- упорядкування адсорбованих атомів кремнію в ґратах.

Результуюча швидкість росту плівки визначається самим повільним процесом у наведеній вище послідовності. У рівноважних умовах всі процеси протікають із однаковими швидкостями й епітаксціальний шар росте рівномірно.

Енергія активації процесу дорівнює приблизно 5 еВ і відповідає енергії активації самодифузії кремнію. Спроба збільшення швидкості росту плівки вище оптимального значення, що залежить від температури, приводить до росту полікристалічної плівки (зменшується час поверхневої міграції й відбувається вбудовування кремнію в довільні, а не тільки кристалографічно сприятливі місця).

Легування при епітаксії. Для легування використовуються гідриди домішкових елементів, наприклад арсин AsH_3 , диборан B_2H_6 , фосфін PH_3 . Процеси, що відбуваються на поверхні кремнію при осадженні:

- адсорбція миш'яку на поверхні;
- дисоціація молекул;
- вбудовування миш'яку в зростаючий шар.

Швидкість росту плівки впливає на кількість домішок, що вбудовується в електронний шар, тому що зі збільшенням швидкості не досягається рівновага між твердою й газоподібною фазами реагуючих речовин. Якщо потік легуючої домішки в реактор різко перервати, це не приведе до швидкої зміни рівня легування, що вказує на більшу інертність процесу легування.

Процес впровадження в епітаксціальний шар домішкових атомів із пластини називається автолегуванням. Розрізняють макроавтолегування, коли небажані легуючі атоми переміщуються усередині реактора від однієї

пластини до іншої, і мікроавтолегуювання, коли сторонні домішкові атоми впроваджуються в локальні області епітаксiального шару тої ж самої пластини.

Технологічне встаткування. При організації технологічного процесу особлива увага приділяється техніці безпеки. Можливий вибух або загоряння водню, спостерігається сильна корозія, обумовлена наявністю в технологічному циклі HCl , має місце висока токсичність легуючих газів (концентрація асину AsH_3 величиною 0,025% приводить до смертельного результату).

Загальний вид і схема технологічної установки наведені на рис. 7.15, 7.16. В якості реактора використовується кварцова труба з холодними стінками (примусове охолодження). Пластини розташовуються на підкладкотримачеві, який є одночасно нагрівачем індукційного типу. Він виготовляється із графіту, що нагрівається добре у ВЧ полі і покривається шаром Si для зменшення взаємодії з парами HCl .

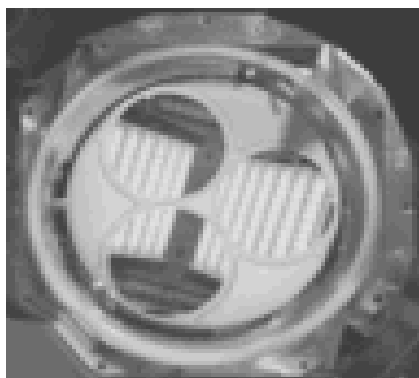


Рис. 7.15. Загальний вид технологічної установки для одержання епітаксiальних плівок

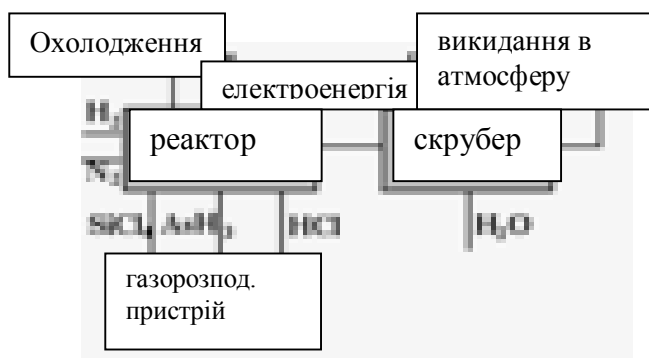


Рис. 7.16. Схема технологічної установки

Скрубер, що має більшу площу зіткнення з водою, використовується для видалення продуктів реакції, що не прореагували. Температура в реакторі вимірюється оптичним пірометром, а витрата газу - ротаметром.

Дефекти епітаксiальних плівок.

Виділяють наступні типи дефектів (рис. 7.17):

- лінійна дислокація, що проросла в епітаксiальний шар (1);

- дефекти, що зароджуються на домішкових преципітатах, розташованих на поверхні підкладки (2);
- домішкові преципітати, що виникли під час росту епітаксимального шару (3);
- горбки на поверхні, що виникають через незадовільні умови процесу або поганого вихідного стану поверхні (4);
- дефекти впакування, що проросли в епітаксимальний шар (5).



Рис. 7.17. Типи дефектів епітаксимальних плівок

Причина появи технології виготовлення епітаксимальних плівок і їхні переваги. Причиною появи епітаксимальної технології послужила необхідність удосконалювання процесу виготовлення біполярних транзисторів. Ці прилади звичайно формуються в обсязі напівпровідникової підкладки з більшим питомим опором ρ , який визначається високою напругою пробою база-колектор $U_{б-к}$.

З іншого боку, високі значення ρ приводять до збільшення потужності, що розсіюється в напівпровідниковій підкладці, і зменшенню коефіцієнта підсилення транзистора на високих частотах. З метою розв'язання цього протиріччя була розроблена технологія одержання напівпровідникових шарів з високим опором на підкладці з низьким опором.

У цей час при виготовленні інтегральних схем використовуються епітаксимальні шари з низьким опором із протилежним щодо підкладки типом провідності. Утворений при цьому р-n перехід служить для

електричної ізоляції сусідніх транзисторів, а високолегований n^+ дифузійний шар використовується як колекторний контакт.

Шари, синтезовані по епітаксiальній технології, мають наступні переваги:

- широка область зміни рівня й профілю легування;
- зміна типу провідності вирощуваних епітаксiальних плівок;
- фізичні властивості епітаксiального шару відрізняються від властивостей матеріалу підкладки в кращу сторону, наприклад, у них менше концентрація кисню й вуглецю, менше число дефектів;
- процес може відбуватися при температурах менших, чим температура нарощування злитка монокристалу;
- можна нанести епітаксiальний шар на підкладку великої площі;
- епітаксiальний шар може бути нанесений локально.

Молекулярно-променева епітаксія. Молекулярно-променева епітаксія (МЛЕ) проводиться у вакуумі й заснована на взаємодії декількох молекулярних пучків з нагрітою монокристалічною підкладкою.

Переваги методу:

- Низька температура процесу. Зниження температури процесу зменшує дифузію домішки з підкладки й автолегування. Це дозволяє одержувати якісні тонкі шари.
- Висока точність керування рівнем легування. Легування при використанні даного методу є безінерційним (у відмінність епітаксії з газової фази), що дозволяє одержувати складні профілі легування.

Опис процесу МЛЕ.

МЛЕ полягає в осадженні випаруваних елементарних компонентів на підігріту монокристалічну підкладку. Цей процес ілюструється за допомогою рис. 7.18, на якому наведені основні елементи для одержання сполуки (GaAs).

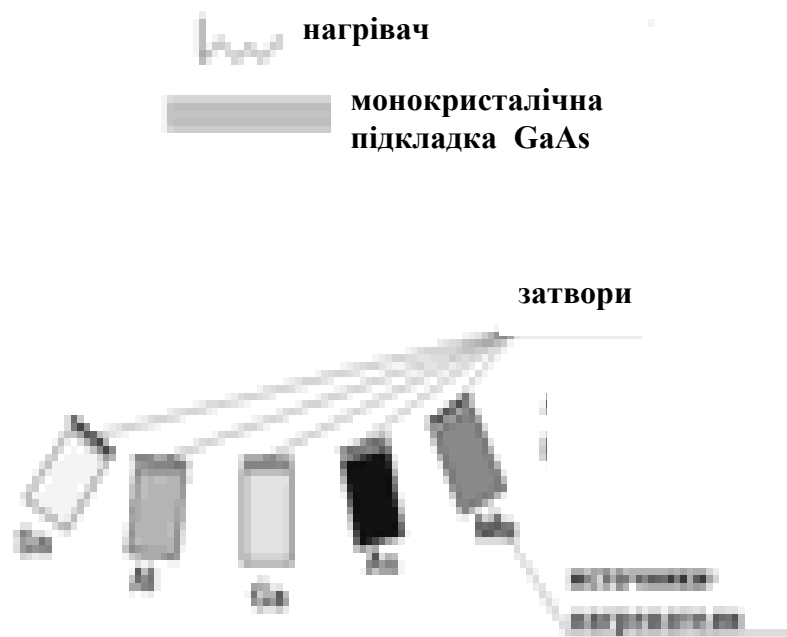


Рис. 7.18. Основні елементи для одержання сполуки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Кожний нагрівач містить тигель, що є джерелом одного зі складених елементів плівки. Температура нагрівачів підбирається таким чином, щоб тиск парів матеріалів, що випаровуються, був достатнім для формування відповідних молекулярних пучків. Речовина, що випаровується, з відносно високою швидкістю переноситься на підкладку в умовах вакууму. Нагрівачі розташовуються так, щоб максимуми розподілів інтенсивності пучків перетиналися на підкладці.

Підбором температури нагрівачів і підкладки одержують плівки зі складним хімічним складом. Додаткове керування процесом нарощування здійснюється за допомогою заслінок, розташованих між нагрівачем і підкладкою. Використання цих заслінок дозволяє різко переривати або відновляти влучення кожного з молекулярних пучків на підкладку.

Аналогічним образом здійснюється МЛЕ кремнію (рис. 7.19).

Сутність процесу складається у випарі кремнію й однієї або декількох легуючих домішок. Низький тиск парів кремнію й легуючих домішок гарантує їхню конденсацію на відносно холодній підкладці.

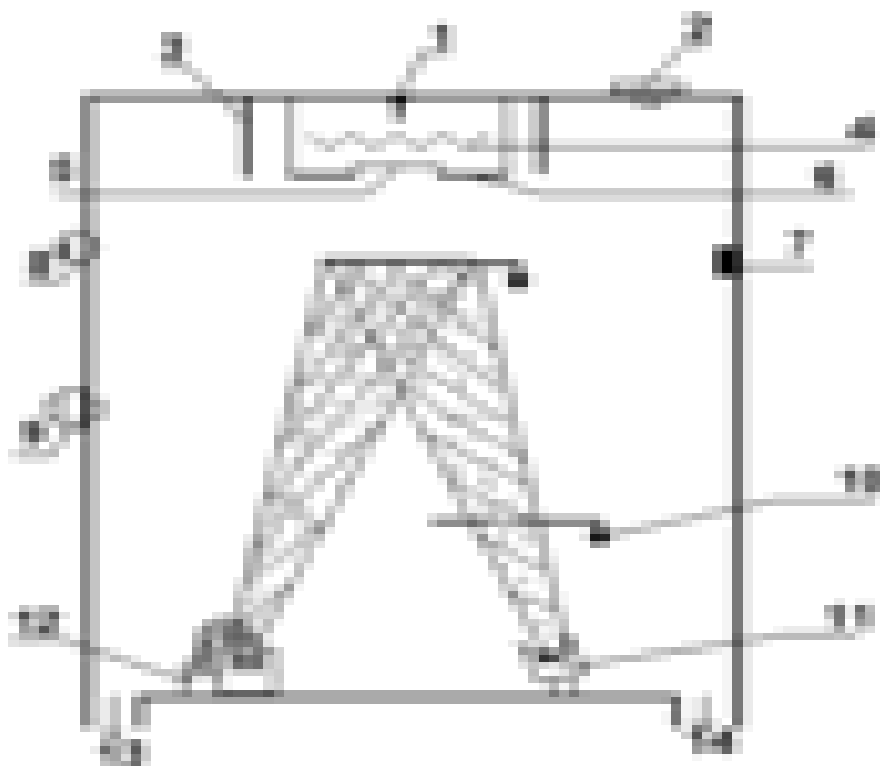


Рис. 7.19. Установка для МЛЕ кремнію: 1- термопара; 2- кварцовий кристал; 3- тепловий екран; 4- нагрівач; 5- підкладка; 6- тримач; 7- вікно для візуального спостереження; 8- мас-спектрометр; 9- іонізаційний вакуумметр; 10- механічний затвор; 11- джерело сурми; 12- електронна гармата; 13- титановий і гетерний насос; 14- турбомолекулярний насос

Звичайно МЛЕ проводять у надвисокому вакуумі при тиску $6 \cdot 10^{-8}$ Па. Температурний діапазон становить $400 - 800^{\circ}\text{C}$. Технічно можливе застосування й більш високих температур, але це приводить до збільшення автолегування й дифузії домішки з підкладки.

Передепітаксіальна обробка підкладки. Передепітаксіальна обробка підкладки при використанні методу МЛЕ здійснюється двома способами.

1. Високотемпературний відпал при температурі $1000 - 1250^{\circ}\text{C}$ тривалістю до 10 хвилин. При цьому за рахунок випару або дифузії усередину підкладки віддаляється природний окисел і адсорбовані домішки.

2. Очищення поверхні за допомогою пучка низькоенергетичних іонів інертного газу. Цей спосіб дає кращі результати. Для усунення радіаційних дефектів проводиться короткочасний відпал при температурі $800 - 900^{\circ}\text{C}$.

Особливості легування при МЛЕ. Однією з відмінних рис МЛЕ є низька швидкість росту плівки: приблизно 1 моношар/с або 1 мкм/годину, що дозволяє легко модулювати молекулярні пучки, що попадають на підкладку, якщо час керування рухом заслінки менш 1 секунди.

Легування при МЛЕ має кілька особливостей. У порівнянні з епітаксією з газової фази розширений вибір легуючих сполук, можливе керування профілем легування. Легуюча домішка може бути як р-, так і n-типу. Можливі два способи легування.

1. Після випару домішкові атоми досягають поверхні й вбудовуються в кристалічні ґрати. Найбільш часто застосовувані домішки (As, N, B) випаровуються або занадто швидко або занадто повільно для ефективного керування. У результаті частіше прибігають до вживання Sb, Ga або Al.

2. В іншому способі легування використовується іонна імплантація. У цьому випадку застосовуються слабкострумові (1 мкА) іонні пучки з малою енергією. Низька енергія цього процесу дозволяє впроваджувати домішки на невелику глибину під поверхню зростаючого шару, де вона вбудовується в кристалічні ґрати. Цей спосіб дозволяє використовувати такі домішки як B, P і As.

Система, використовувана для МЛЕ. Система, використовувана для МЛЕ кремнію, зображена на рис. 7.20. Основою установки є вакуумна система. Тому що в процесі МЛЕ потрібно підтримувати високий вакуум, установки забезпечуються вакуумними шлюзами для зміни зразків, що забезпечує високу пропускну здатність при зміні пластин і виключає можливість проникнення атмосферного повітря. Для десорбції атмосферних газів зі стінок системи потрібний тривалий відпал у вакуумі. Для забезпечення високої якості й чистоти зростаючого шару необхідний низький тиск. Цього домагаються, використовуючи безмасляні засоби відкачки (наприклад, титановий гетерний насос).

Метод МЛЕ дозволяє проводити всебічний аналіз деяких параметрів безпосередньо під час процесу вирощування плівки. Більшість промислових установок МЛЕ містять устаткування для аналізу дифракції відбитих електронів, мас-спектрометр, оже-спектрометр із можливістю дослідження оже-спектрів іонів, що розпилюються.

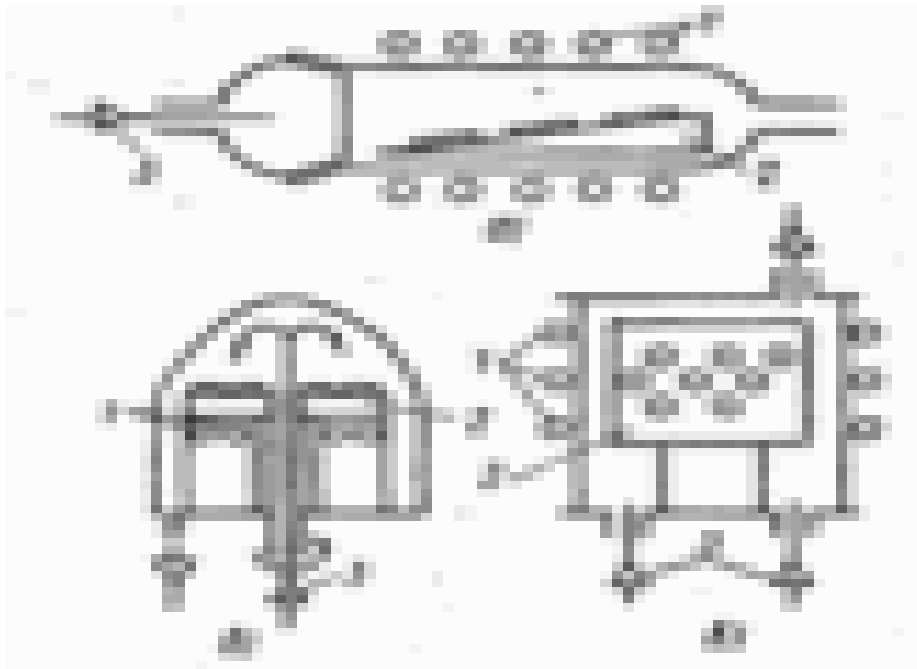


Рис. 7.20. Схеми реакційних камер установок для епітаксiального нарощування: а- горизонтальна; б- ковпакова; в- «бочонок»:

1- високочастотний iндуктор; 2- пiдкладкотримач;
3- потiк парогазової сумiшi

Випар кремнiю здiйснюється не шляхом нагрiвання тигля, як для легуючих елементiв, а за рахунок нагрiвання електронним променем, тому що температура плавлення кремня вiдносно висока. Постiйна iнтенсивнiсть потоку атомiв забезпечується строгим контролем температури. Для контролю температури застосовуються термопари, ИК-датчики й оптичний пiрометр. Керування потоками атомiв легуючої домiшки здiйснюється за допомогою заслiнок. Це дозволяє досягти гарної вiдтворюваностi процесу й високої однорiдностi швидкостi росту й рiвня легування.

Перспективи розвитку. Прилади, одержуванi з використанням МЛЕ.

МЛЕ використовується для виготовлення плiвок i шаруватих структур при створеннi приладiв на (GaAs) i ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). До таких приладiв вiдносяться лавинопролiтнi дiоди, що перемикають СВЧ-Дiоди, польовi транзистори з бар'єром Шоттки, iнтегральнi оптичнi структури.

Метод молекулярно-променевої епітаксії перспективний для твердотільної електроніки створення СВЧ-Приладів і оптичних твердотільних приладів і схем, у яких істотну роль грають шаруваті структури субмікронних розмірів. При цьому особливе значення надається можливості вирощування шарів з різним хімічним складом.

Успіхи напівпровідникової електроніки в останні роки зв'язані головним чином з розвитком напівпровідникової технології, зокрема з успіхами в техніці очищення поверхні, напилювання металевих і напівпровідникових плівок у високому вакуумі й розробці епітаксiальної технології, що дозволило одержувати контакти із заданими високими виробленими характеристиками.

У зв'язку з розвитком епітаксiальної технології у виробництві напівпровідникових матеріалів і приладів вимоги до чистоти об'ємних монокристалів зменшилися, оскільки їх використовують в основному для виготовлення підкладок, на яких методами газофазної (германій, кремній і напівпровідникові сполуки) або рідкофазної (напівпровідникові сполуки) епітаксії виготовляють робочий шар майбутнього напівпровідникового приладу або інтегральної схеми. Епітаксiальна технологія дозволяє одержувати шар напівпровідників дуже високого ступеня чистоти.

Під епітаксiальною плівкою розуміють кристалічну плівку, структура якої близька до структури підкладки, а орієнтація відповідає орієнтації останньої. Епітаксiальна технологія важлива в сучасній мікроелектроніці.

Цілком реальними для широкого практичного освоєння в найближчому майбутньому є процеси одержання високоякісних монокристалічних шарів кремнію, арсеніду галію й інших напівпровідникових матеріалів на ізолюючих (у тому числі некристалічних) підкладках великої площі, а також процеси епітаксiального вирощування багатошарових гетерокомпозицій типу метал-діелектрик-напівпровідник. В останньому випадку, крім традиційних епітаксiальних технологій, доцільно використовувати інтенсивно розроблювальні в останні роки процеси створення схованих провідних і діелектричних шарів, шляхом високодозової іонної імплантації (іонного синтезу) і наступного термічного відпалу. Успішна реалізація останніх вимагає детального дослідження закономірностей дефектоутворення й механізму процесів, що

протікають на різних етапах іонного синтезу й наступної твердотільної епітаксії. Поки такого роду дослідження проводяться в основному в застосуванні до кремнію.

Реактори звичайно виготовляють із кварцу, рідше застосовують хромонікелеві сплави й монель-метал, а для ущільнень використовують фторопласт-4. Підкладотримачі 2, що виконують роль підставок, служать також для поглинання й передачі теплової енергії підкладкам. За формою вони можуть бути у вигляді бруска, піраміди, диска або циліндра й виготовляють їх з хімічно- і термостійкого матеріалу (графіту й склографіту) (рис.7.20).

Нагрівають підкладки струмами високої частоти за допомогою індуктора.

7.3. Вплив щільності пари на формування структури тонких плівок

Щільність пари залежить від тиску в системі (див. рис. 7.21).

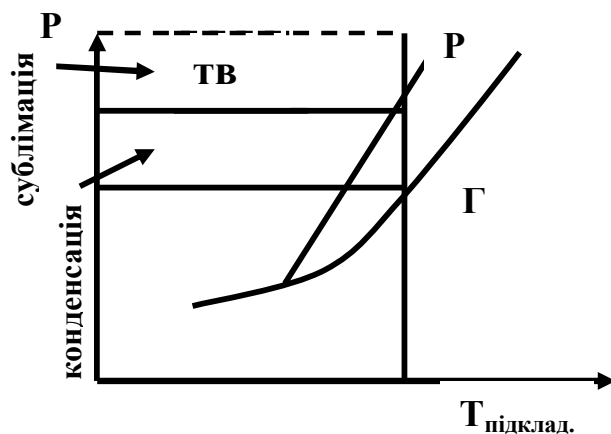


Рис. 7.21. Вплив щільності пари на процеси сублімації й конденсації

При високих значеннях тиску пари P молекули мають хаотичний характер руху й осадження.

У результаті плівки здобувають надлишкову пористість. Для одержання плівок задовільної пористості необхідно, щоб виконувалася наступна умова:

$$\rho \approx P(m, V = cjnst) \quad (7.5)$$

Графік залежності щільності пари від тиску показаний на рисунку 7.22.

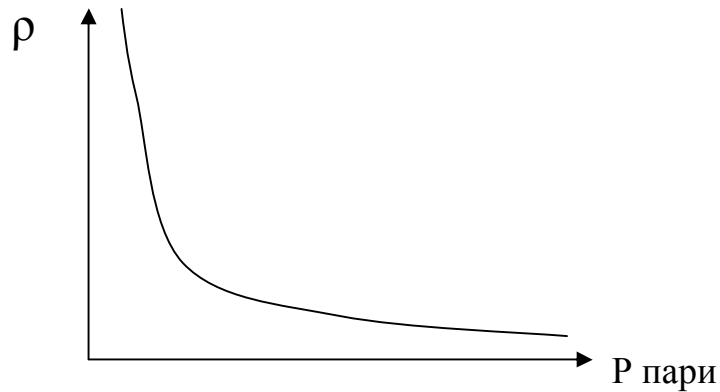


Рис. 7.22. Вплив тиску на щільність пари

Щільність пари впливає на тип осадження речовини, як видно з діаграми стану. При цьому більш низька щільність пари викликає процес конденсації, більш висока – процес сублімації.

Від щільності пари залежить і концентрація речовини в одиниці об'єму, що позначається на процесах структуроутворення при осадженні атомів пари на підкладку (рис. 7.23).

Вплив концентрації пари на процеси структуроутворення описується наступними умовами:

- 1) $C_1 < C_2 < C_3$ $p_{\text{пари}} > p_{\text{сублім.}}$
- 2) $C_{\text{тв.}} > C_2$
- 3) $C_{\text{тв.}} \approx C_3$

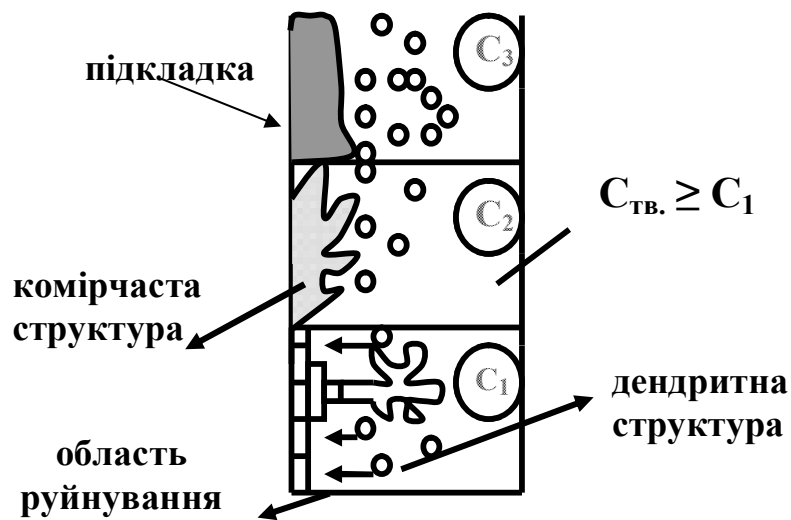


Рис. 7.23. Вплив щільності пари на формування структури тонких плівок

Зобразити таку залежність можна у вигляді графіка, показаного на рис. 7.24.

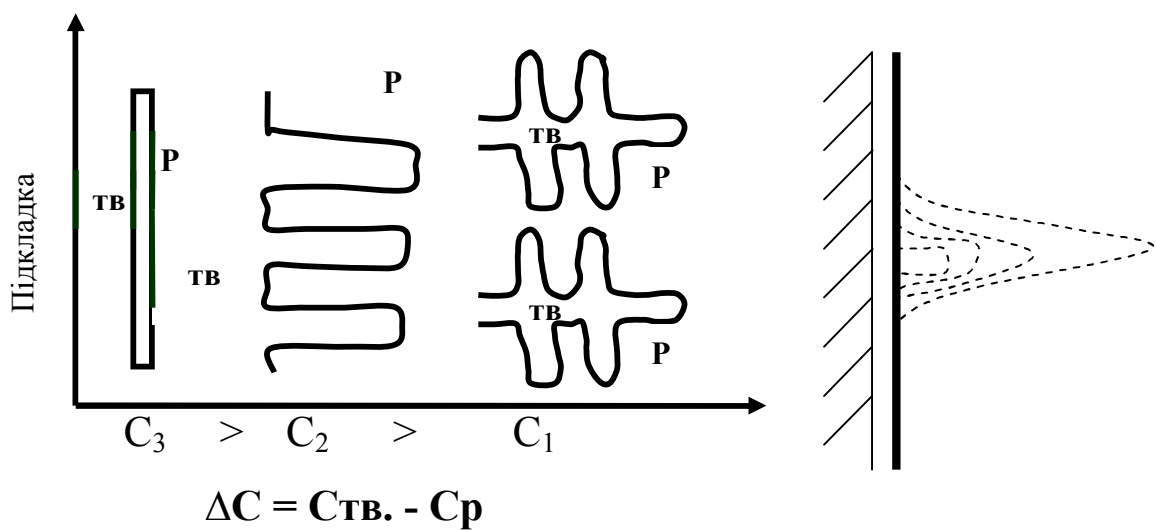


Рис. 7.24. Форма кристалів, які ростуть в залежності від концентрації речовини, що осаджується

Таким чином, зі збільшенням щільності пари при сублімації речовини спостерігається послідовний перехід від дендритної до ніздрюватої й плоскої границі розділу між твердою й газоподібною фазами.

Тонкі плівки, отримані при низькій концентрації пари, тобто з дендритною структурою, мають пористість значно більшу ніж плівки з комірчастою структурою. Тому їх використовують як фільтри електродів хімічних джерел струму, адсорбційних систем та для інших цілей, де потрібна висока питома поверхня розділу.

Плівки одержувані при середніх значеннях концентрації пари, тобто з комірчастою структурою, використовуються в тих випадках, коли потрібно одержати досить високу щільність матеріалу й одночасно сформувати на його поверхні мікрорельєф, необхідний для гарної адгезії наступного напиляного шару, тобто цей режим використовується для одержання багатошарових тонких плівок (рис. 7.24).

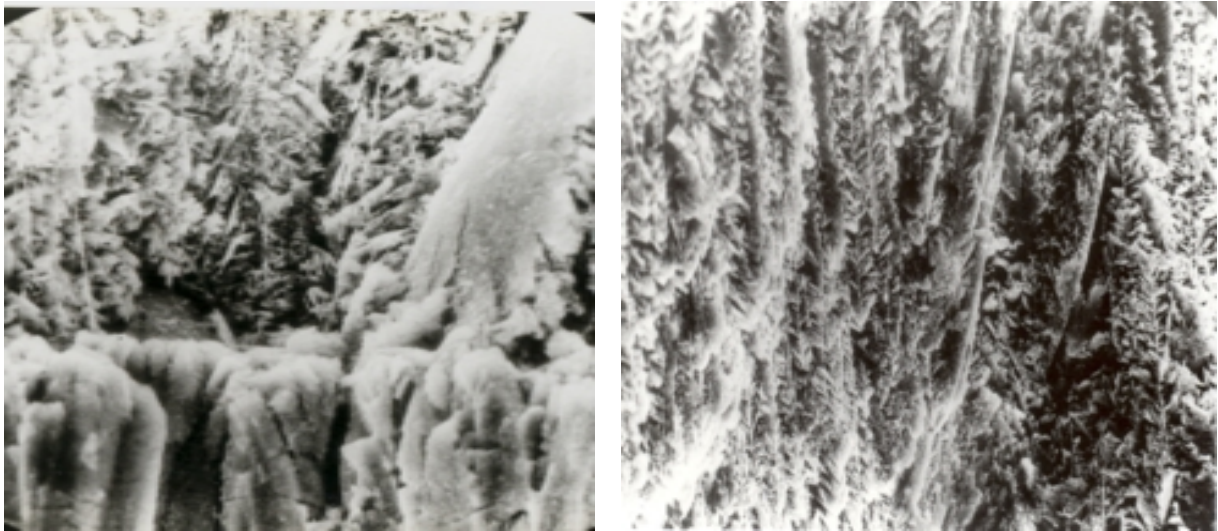
А плівки отримані при високій щільності пари мають й високу щільність, таким чином ми отримуємо епітаксіальну плівку однорідну за будовою та не пористу. Тому напилювання при високій щільності пари використовується для одержання плоских і щільних тонких плівок. Звичайно ці плівки використовуються в електронній промисловості для створення елементів інтегральних схем. Але занадто висока щільність пари може привести до прискорення процесу напилювання, що у свою чергу, простимулює утворення аморфної структури плівки, тобто, так званих металевих стекол.

Ріст кристалічної фази спостерігається зі зростанням температури підкладки в інтервалі температур 250-280°C. Збільшення кількості та розмірів кристалічної складової спостерігається при підвищенні температури підкладки. Загальна тенденція у цьому випадку наступна: чим вище температура підкладки, тим більше кристалічної складової.

Кристалічна структура представлена кристалами збиткової фази голчастої морфології різного розміру, в залежності від товщини напиляного шару та швидкості тепловідводу.

Кристали представляють собою гілки, що ростуть від підкладки вертикально або розгалужуються у напрямленні тепловідводу.

Нижче показана торцева поверхня тонких плівок складу MoO_3 , що ілюструє описані вище теоретичні положення (рис. 7.25).



а

б

Рис. 7.25. Мікроструктура шарів зразка багатошарової тонкої плівки складу MoO_3 , а – зона стовбчастих кристалів; б- зона дендритних кристалів; РЕМ, x1000

7.4. Вплив температурного градієнта в напрямку від випарника до підкладки на формування структури тонких плівок

Для отримання якісної тонкої плівки необхідно, щоб процес нанесення відповідав наступним умовам:

$$1) \Delta T / \Delta l = \max, \quad (7.6)$$

де ΔT - різниця температур підкладки та випарника; l - відстань від випарника до підкладки.

У цьому випадку повинно бути максимальне наближення підкладки до випарника й найбільша температурна різниця між температурою підкладки $T_{\text{підкл}}$ та температурою випарника $T_{\text{вип}}$.

$$E = \frac{l}{2} \cdot KT, \quad (7.7)$$

де $l \approx 1/P,$

E – ефективність процесу напилювання;

K – постійна величина;

T – температура підкладки,

l – відстань від випарника до підкладки.

Вплив температури (температурного градієнта) підкладки на щільність пари та, відповідно, на ефективність процесу нанесення показаний на рисунку 7.26. Із графіка також слідує, що важливим фактором є також тиск, що утворює пара в робочій камері.

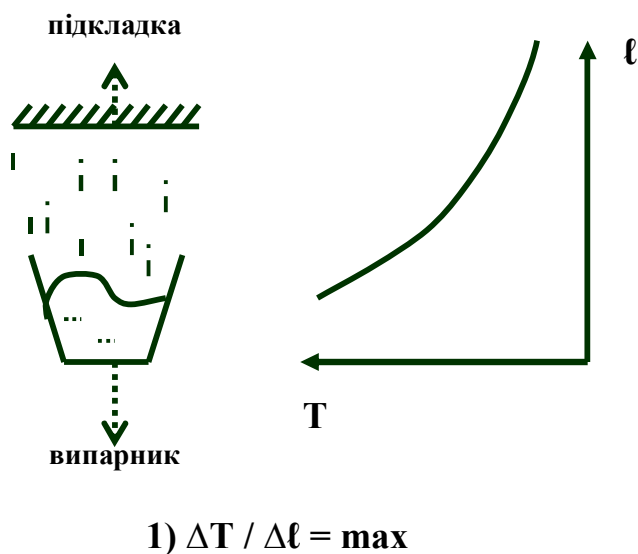


Рис. 7.26. Схема (а) і графік впливу (б) температурного градієнта на формування структури плівок

З умови високого температурного градієнта слідує, що величина температури T має велике значення й, одночасно із цим, високим повинен бути сам тиск, тобто осадження буде відбуватися при енергії атомів порядку $1,5 \div 2$ eV.

$E = 1,5 \div 2 \text{ eV}$ - енергія атомів;

$l = 10^{-6} \text{ m}$ - довжина вільного пробігу.

Такий режим забезпечує гарну адгезію підкладки. Мала довжина вільного пробігу забезпечує, з іншого боку, більшу конкуренцію атомів при осадженні на підкладку. Тому процес відбувається з великою швидкістю, *однак тонкі плівки мають пухку структуру*.

При високій швидкості витікання речовини, що напильюється, можливе утворення аморфних структур у відносно товстих плівках.

Максимізація температурного градієнта є перспективним способом одержання товстих аморфних плівок з матеріалів, що відрізняються великою кількістю компонентів, та мають високу енергію міжатомної взаємодії.

$$2) \Delta T / \Delta l = \min$$

Цьому випадку відповідає велика відстань між підкладкою і випарником і мала різниця температур між ними.

$$l = 10^{-4} \div 10^{-3} \text{ м}$$

В умовах мінімального градієнта формуються тонкі плівки, що мають високу щільність, але низьку адгезію до підкладки. Плівки, як правило, мають тендітну структуру й, зазвичай, цей спосіб застосовується для неадгезійних процесів.

Таким методом одержують монохроматори рентгенівського випромінювання, які знаходять своє застосування як у рентгенівських аналізаторах так і в рентгенівських лазерах з ядерним накачуванням.

Вплив умов охолодження на структуроутворення в тонких плівках.

У сучасних пристроях для напильювання швидкість охолодження підкладки може варіюватися в такий спосіб (рис. 7.27).

1. За рахунок зниження температури або повного відключення нагрівача підкладки з її неробочої сторони.
2. За рахунок застосування температури випарника на заключній стадії одержання плівки.
3. За рахунок примусової подачі холодного газу, як з робочої, так і неробочої сторони підкладки.

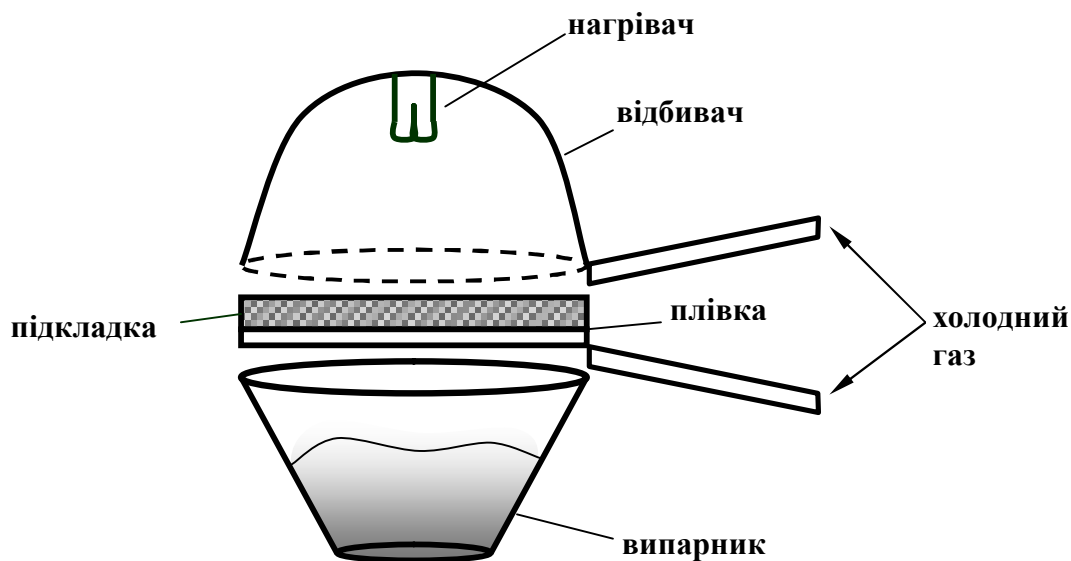


Рис. 7.27. Схема регулювання швидкості охолодження підкладки

Вплив умов охолодження підкладки ефективно позначається на структурі тонких плівок при їх товщині понад $20 \div 30$ мкм. У плівках меншої товщини більш важливе значення має температура підкладки. Це пов'язане з тим, що температурний градієнт по перетині плівки має невелику величину й тверда фаза буде утворюватися приблизно в тих самих умовах (при однакових переохолодженнях) у повному об'ємі одержуваної плівки (рис. 7.28).

Способи одержання тонкоплівкових матеріалів залежно від характеру охолодження підкладки розрізняють наступні.

1. Прискорене охолодження з неробочої сторони підкладки й уповільнене з робочої сторони. У цьому випадку через розходження коефіцієнтів термічного розширення (КТР) матеріалів підкладки й форми виходять неадгезійні плівки, структура яких визначається умовами охолодження з боку випарника.

2. Уповільнене охолодження з неробочої сторони підкладки й прискорене з боку випарника. У цьому випадку виходять плівки з гарною адгезією до підкладки.

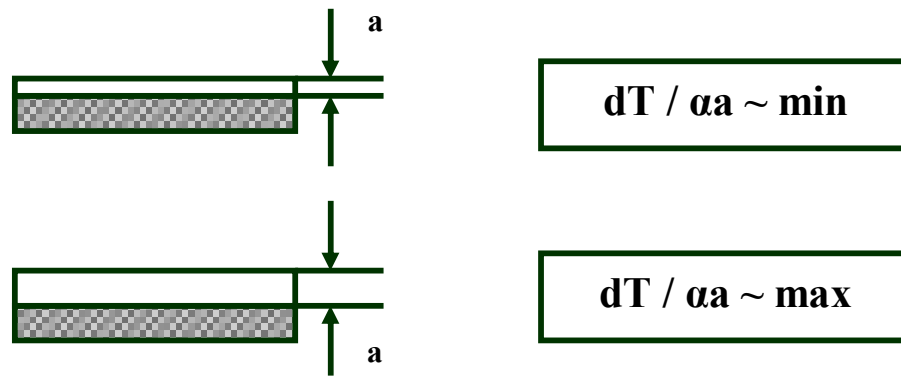


Рис. 7.28. Вплив умов охолодження підкладки на товщину плівки

3. Швидке охолодження, як з боку підкладки, так і з боку випарника. При використанні цього методу вибирають тонкі підкладки, товщина яких порівнянна з товщиною одержуваних плівок. У цьому випадку утворення плівки відбувається по однаковому механізмі, як із зовнішньої, так і внутрішньої сторони при незначному температурному градієнті по її перетині. Таким способом одержують аморфні й нанокристалічні тонкі плівки.

4. Повільне охолодження як з боку підкладки, так і з боку випарника. В цьому випадку плівка буде мати крупнокристалічну структуру. У товстих плівках при градієнтному охолодженні діють ті ж принципи структуроутворення, що й при затвердінні злитка (рис. 7.29).

Зниження щільності до зовнішнього краю плівки пояснюється усадочною розосередженою пористістю. Це явище й такий спосіб одержання плівок використовується для тонкоплівкових матеріалів, що контактують із рідкими середовищами (катодні електроди акумуляторних батарей, підкладки рідкокристалічних модулів і т.п.).



Рис. 7.29. Формування структури тонкої плівки залежно від швидкості тепловідводу

7.5. Вплив енергії дисоціації матеріалів на характеристику їхнього осадження

Залежно від енергії, що підводиться до випарника, ступінь дисоціації матеріалу при переході в пароподібну фазу, розділяється на три рівні:

1. Молекулярна дисоціація – E_1 ;
2. Часткова (дипольна) дисоціація (часткове руйнування зв'язків молекул або комплексів стехіометричного складу) – E_2 ;
3. Повна дисоціація, якій відповідає руйнування всіх зв'язків між компонентами вихідного матеріалу – E_3 (рис. 7.30).

Оскільки температура підкладки нижче температури випарника, то в її околиці можуть відбуватися процеси повернення до більш низького ступеня дисоціації. Присутність комплексів з різним ступенем дисоціації призводить до утворення на підкладці різних структур.

Найчастіше наявність частково дисоційованих і не дисоційованих комплексів призводить до утворення пухких структур, що відрізняються по своїй стехіометрії від вихідного матеріалу.

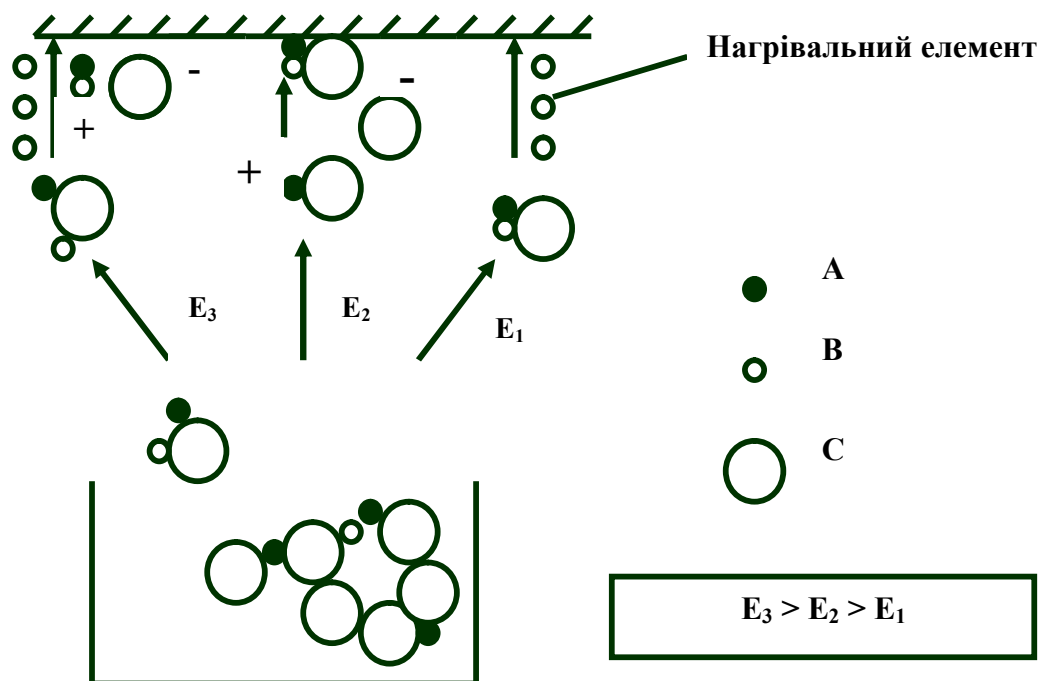


Рис. 7.30. Схема процесу осадження багатоконпонентних матеріалів залежно від енергії дисоціації

Залежно від механізму взаємодії комплексів поблизу підкладки можуть бути отримані аморфні або нанокристалічні структури при великій енергії взаємодії атомів компонентів або полікристалічні й монокристалічні структури при малій енергії взаємодії компонентів. У цьому випадку енергія взаємодії компонентів збігається з енергією їхньої дисоціації.

Для керування процесами дисоціації біля підкладки часто встановлюють додатковий нагрівальний елемент. З підвищенням температури в області, що прилягає до підкладки, ступінь дисоціації матеріалу буде підвищуватися.

7.6. Вплив температури підкладки на охолодження матеріалу

Температура підкладки впливає головним чином на два параметри:

1. Адгезія плівки до підкладки. Зі збільшенням температури підкладки цей показник збільшується. Як було показано вище, підкладку нагрівають

до температури не більше 100°C, це сприяє отриманню тонких плівок оптимальної щільності та адгезійності. При високому ступені перегріву у атомів підкладки буде спостерігатися значне температурне коливання, що визвано підвищеною температурою речовини. Це явище буде сприяти відштовхуванню атомів, які наближаються до підкладки, тому плівка не буде мати епітаксiальної та щільної структури.

З іншого боку, переохолодження підкладки викликає зовсім інший ефект, а саме, атоми речовини, що наноситься на підкладку, будуть зчеплюватися з поверхнею підкладки з високою інтенсивністю, що призведе до утворення пластівчастих за формою та великих за розміром часток речовини, що напильюється. У результаті такого явища ми отримаємо плівку з низькою щільністю та, ймовірно, з висококомірчастою, пористою структурою.

Таким чином, за допомогою температури підкладки можна контролювати такий показник тонкоплівкових матеріалів, як їх пористість, щільність та адгезія до матеріалу підкладки.

2. Ефективність осадження. Чим вище температура підкладки, тим менша кількість речовини буде осаджена на підкладку в одиницю часу. Це положення також можна пояснити ефектом відштовхування атомів або іонів речовини, що наноситься, від атомів підкладки в наслідок їх високого температурного коливання.

Вплив температури підкладки на структуру тонких плівок аналогічний впливу температурного градієнта поблизу підкладки.

8. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТОНКИХ ПЛІВКАХ, ОТРИМАНИХ ЗА ДОПОМОГОЮ HDS ТЕХНОЛОГІЇ

Суть даного методу полягає в наступному: частки активної речовини (порошок монооксиду кремнію) розганяються потоком газу високого тиску і прямують на металеву підкладку (мідна фольга товщиною 50 нм(рис. 8.1, 8.2)).

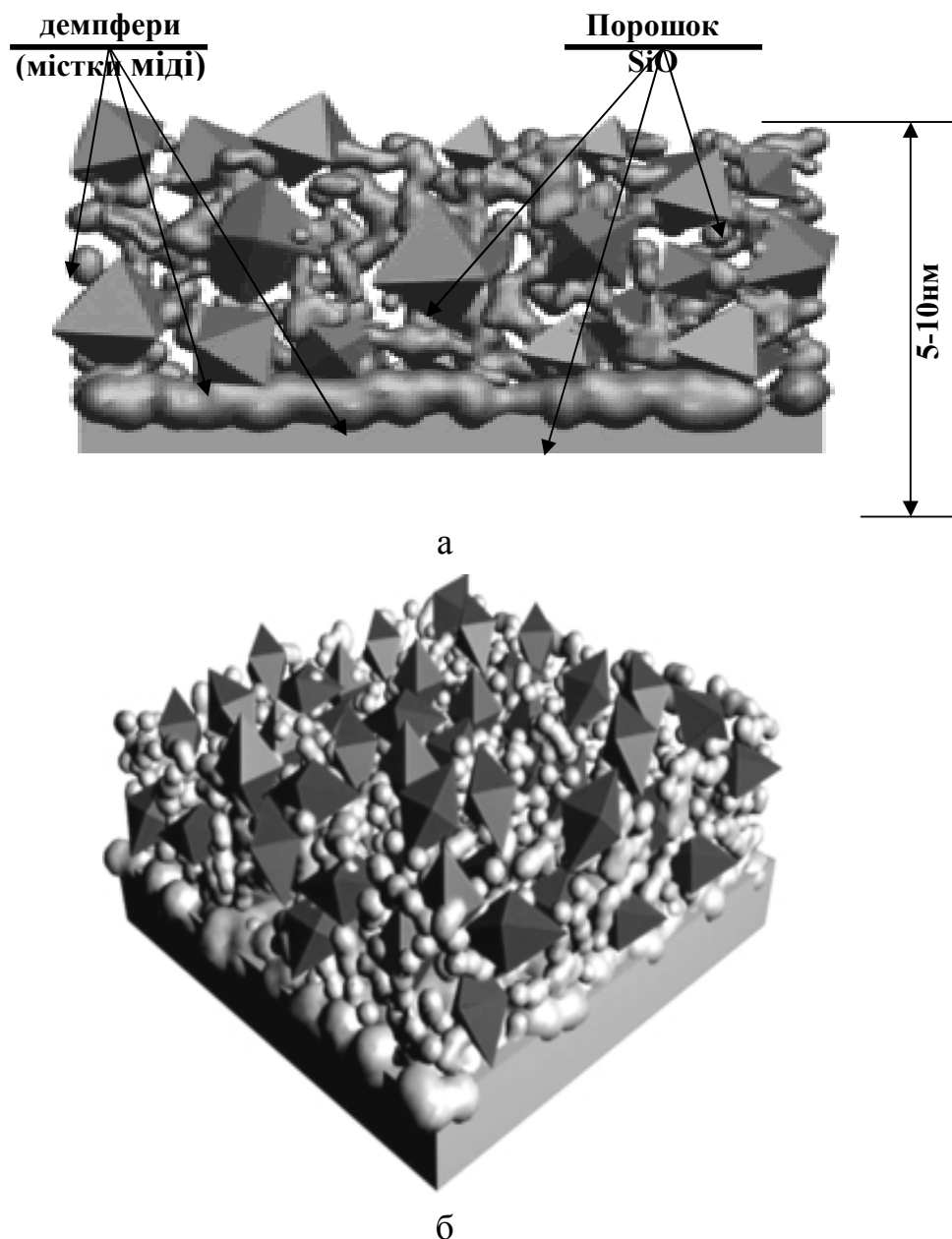


Рисунок 8.1. Елементарна схема процесу структуроутворення металокерамічного покриття на мідній підкладці: а- торцевий зріз; б- вид зверху

При попаданні наночастинок на підкладку відбувається її часткове оплавлення в місцях контакту і закипання металевої підкладки, таким чином утворюється металевий аерозоль з матеріалу самої підкладки. Відбувається змочування наночастинок, і рідкий метал встигає створити контакт, утворюючи мідні містки між частками монооксиду кремнію.

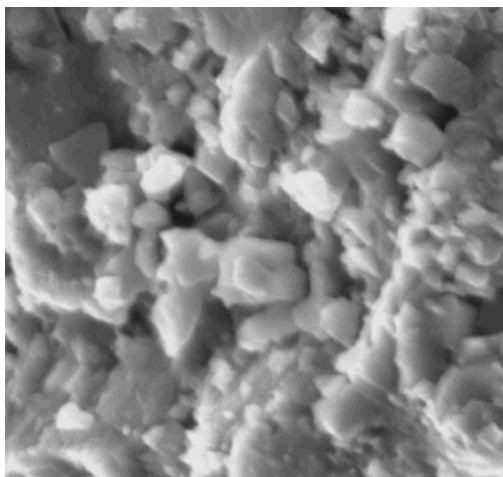


Рис. 8.2. Мікроструктура металокерамічного покриття, нанесеного на мідну підкладку, РЕМ, х 50500

В одержаних за допомогою HDS-процесу зразках анодного металокерамічного матеріалу була отримана пориста структура, так звані «пористі глобулі», між якими спостерігається множинний контакт часток монооксиду кремнію з підкладкою та їх висока адгезія. Очевидно, що процес екологічно чистий, тому що система фільтрації надлишкових матеріалів виключає можливість потрапляння оксидних матеріалів в атмосферу. Більш того, газ-носіє є інертним та ніяк не впливає на оточуюче середовище (рис.8.3).

В результаті, як сказано вище, на підкладці формується металокерамічне пористе покриття. Структура вихідного порошку представлена на рисунку 8.3,а, структура металокерамічного покриття - на рисунках 8.3б-г при збільшеннях х1000, х10000, х50000 відповідно. Фотографії для дослідження були отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM фірми Jeol (Японія).

З рисунку 8.3,б видно, що отримана структура не має видимих дефектів, але при даному збільшенні неможливо розрізнити структурні складові.

Основними структурними складовими даного покриття є частки оксиду кремнію і, так звані, демпферні «містки» з міді.

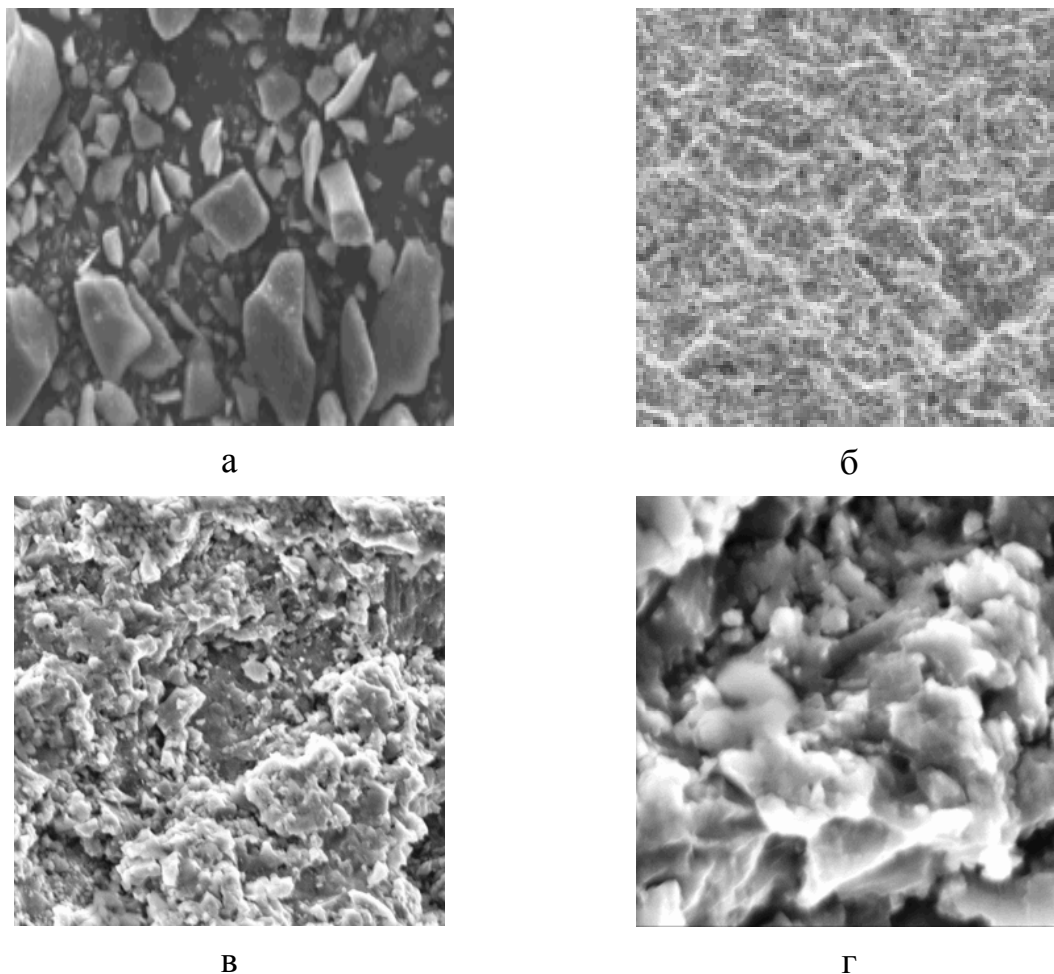


Рис. 8.3. Мікроструктура, РЕМ: а- морфологія вихідного порошку монооксида кремнія, $\times 10000$; б - г - металокерамічного покриття: б – $\times 1000$; в – $\times 10000$; г – $\times 50000$

Для якісної і кількісної оцінки структурних складових були проведені металографічні дослідження при збільшеннях $\times 10000$ – $\times 50000$ за допомогою методик растрової електронної мікроскопії (рис. 8.3.б-г).

При збільшеннях $\times 10000$ та $\times 50000$ видно (рисунок 8.3,б і г), що частки покриття SiO достатньо рівномірно розподілені по поверхні покриття. Крім того, очевидно, що частки в результаті нанесення змінили свою форму і розміри. Якщо початковим порошком був грубий конгломерат з частками осколкової морфології, то після нанесення вони придбали форму, близьку до глобулярної і рівновісної.

9. ВИКОРИСТАННЯ ДІАГРАМ СТАНУ ДЛЯ РОЗРОБКИ РЕЖИМІВ ОДЕРЖАННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Діаграми стану – це креслення, кожна крапка яких показує температуру й фазовий склад (співвідношення компонентів) для багатокомпонентних систем, температуру, тиск та поліморфний стан (для однокомпонентних діаграм), а також кількість компонентів у системі.

Визначення режиму залежить від способу, за допомогою якого буде отримана дана плівка. У свою чергу, способи одержання тонких плівок бувають:

- 1 – низькотемпературні або холодні;
- 2 – високотемпературні або гарячі.

1. Низькотемпературні (холодні) – засновані на утворенні плазми в розрядному проміжку й русі іонів напиляної речовини в напрямку до підкладки. До холодних можна віднести: електронно-променевий, іонно-плазмовий, магнетронний на постійному та змінному струмі, іонний, іонно-дифузійний та плазмовий низькотемпературний методи.

2. Високотемпературні (гарячі) – засновані на плавленні й випарі вихідної речовини способом її нагрівання й осадження пари на підкладку. До гарячих методів можна віднести: вакуум-термічний, у тому числі й VDS-процес; плазово-дуговий та плазовий високотемпературний методи.

Перше, що треба визначити, яким способом можна здійснити напилювання даного матеріалу: холодним або гарячим, це залежить від фізико–хімічних властивостей речовини, а саме, від температури плавлення й, особливо, від температури випару матеріалу.

Способи холодного напилювання використовуються для легкоплавких речовин. А для металів з високою температурою плавлення – «гарячі» способи.

Найвищі температури (найбільш високотемпературний спосіб) і найвищу теплову енергію дозволяє досягти **іонно–променевий спосіб**, тому що тут немає теплопередачі, а температура генерується в самій речовині. Обмеження для іонно–променевого методу бувають у випадках,

коли в системі присутні два елементи, які будуть дифундувати друг у друга в рідкому стані. В останньому випадку найбільш ефективними будуть холодні методи.

Вибір способу напилювання заснований на аналізі діаграми стану вихідної речовини.

Речовини з надвисокою температурою плавлення або високою питомою теплотою випару випаровуються холодним способом, а саме способом нагрівання речовини без теплопередачі, тобто методом електронно–променевого випару або лазерним випаром.

Таким чином, висока температура плавлення не є єдиним чинником, що визначає режим напилювання речовини. Наприклад, для такого металу, як алюміній, у якого $t_{\text{плавл.}} = 630 \dots 660^{\circ}\text{C}$, але питома теплота плавлення й випару дуже високі – більше 2486°C . У цьому випадку треба орієнтуватися саме на питому теплоту плавлення й випару металу й вибирати холодний метод.

9.1. Однокомпонентні системи

У цьому випадку використовують діаграми для чистих металів – умовні діаграми (рис. 9.1) у системі координат тиск – температура.

Залежно від термодинамічних умов у даній системі відбуваються наступні перетворення: при низьких температурах

– возгонка, тобто перехід із твердого стану речовини в газоподібний. Цей же процес, що відбувається у зворотному напрямку, називається сублімацією.

При більш високих температурах:

- випар, перехід $P \rightarrow G$, і зворотний процес –
- конденсація, тобто $G \rightarrow P$.

Схильність речовини до сублімації або випару при нагріванні визначається його особливостями кристалічної будови й типом міжатомних зв'язків. Метали, що характеризуються сильним ковалентним зв'язком, схильні до випару більшою мірою, чим до возгонці.

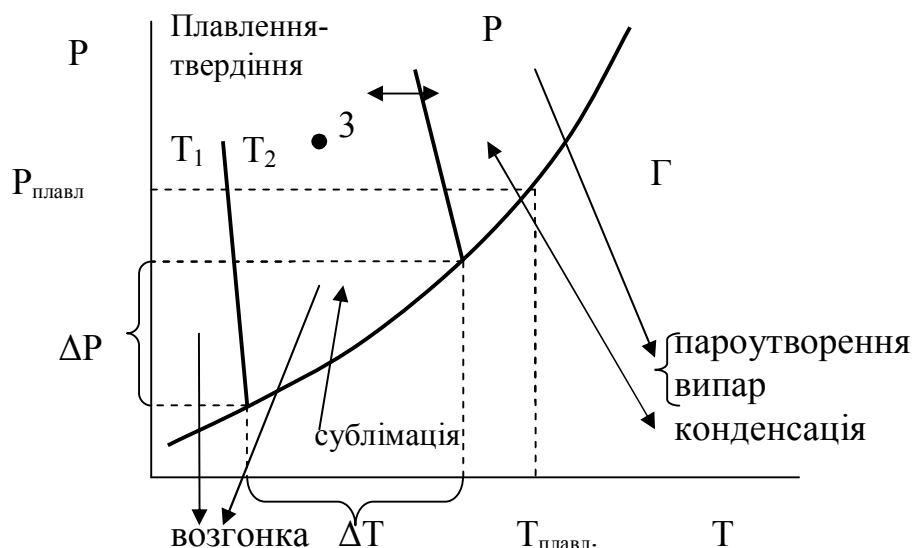


Рис. 9.1. Діаграма стану для однокомпонентної системи

Температури плавлення й кипіння (випару) речовин можуть значно розрізнятися. Для деяких речовин, наприклад, для оксидів вісмуту й кадмію, температура випару нижче температури плавлення.

Процес осадження речовини на підкладку при підвищених температурах і тиску відбувається за механізмом конденсація $\rightarrow$ затвердіння.

При низьких температурах і тисках тверда фаза утворюється з газоподібної, тобто в процесі сублімації.

При конденсації матеріалу на підкладці формуються адгезійно міцні тонкі плівки. Крім цього, якщо рідка плівка добре змочує підкладку, то цим методом можна одержувати гладкі плівки на нерівних поверхнях (рис. 9.2).

За допомогою конденсації одержують плівки товщиною 10–2 мкм. Більш тонкі плівки одержати неможливо через властивості рідини: сили зв'язку й сили поверхневого натягу недостатні.

Для одержання тонких плівок використовується процес сублімації речовини, що випаровується, тобто $\Gamma \rightarrow P \rightarrow T_v$.

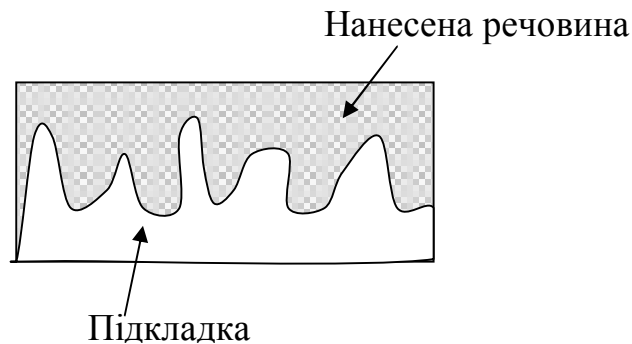


Рис. 9.2. Отримання адгезійно міцних плівок за допомогою конденсації

Сублімовані плівки можуть мати товщину в кілька десятків або сотень Å. Це можуть бути плівки з оксидів, наприклад SiO_2 .

Застосування перерахованих вище положень на практиці. При низьких тиску й температурі система перебуває в газоподібному стані, при більш високих значеннях тиску та температури – у твердому, у нашому випадку це дві поліморфні модифікації T_1 і T_2 (рис. 9.1). При найвищих значеннях температури й тиску система перебуває в рідкому стані.

При низьких P и T треба використовувати процеси:

- возгонки, тобто перевести метал із твердого відразу в газоподібний стан;
- розплавлювання, тобто перехід із твердого в рідкий стан.

Приклад. Матеріал має 2 поліморфні модифікації у твердому стані.

1. Визначити умови возгонки високотемпературної поліморфної модифікації (точка 3, рис. 9.1).

Шукаємо на діаграмі лінію сублімації для цієї точки, опускаємо лінії на осі P и T і знаходимо інтервали температур і тисків.

2. Знайти умови паротворення.

Для цього треба спочатку розплавити метал, а потім випарувати. Чим вище тиск, тим більше буде температура плавлення.

При низьких показниках тиску процес возгонки речовини буде проходити раніше плавлення. До таких речовин відносяться оксиди,

наприклад, Mo_2O_3 , який переходить у пару, не плавлячись, при низьких значеннях тиску.

9.2. Багатокомпонентні системи

У разі багатокомпонентної системи варто враховувати наступні фактори:

1) взаємну розчинність компонентів, на діаграмі стану це лінії обмеженої розчинності (ЛОР).

2) наявність нонваріантних перетворень;

3) поліморфні перетворення.

Розглянемо нижче деякі діаграми стану з їхнім використанням для розробки режимів нанесення тонких плівок. Розглянемо це на прикладі діаграми стану з евтектичним перетворенням.

Евтектичне перетворення (рис. 9.3).

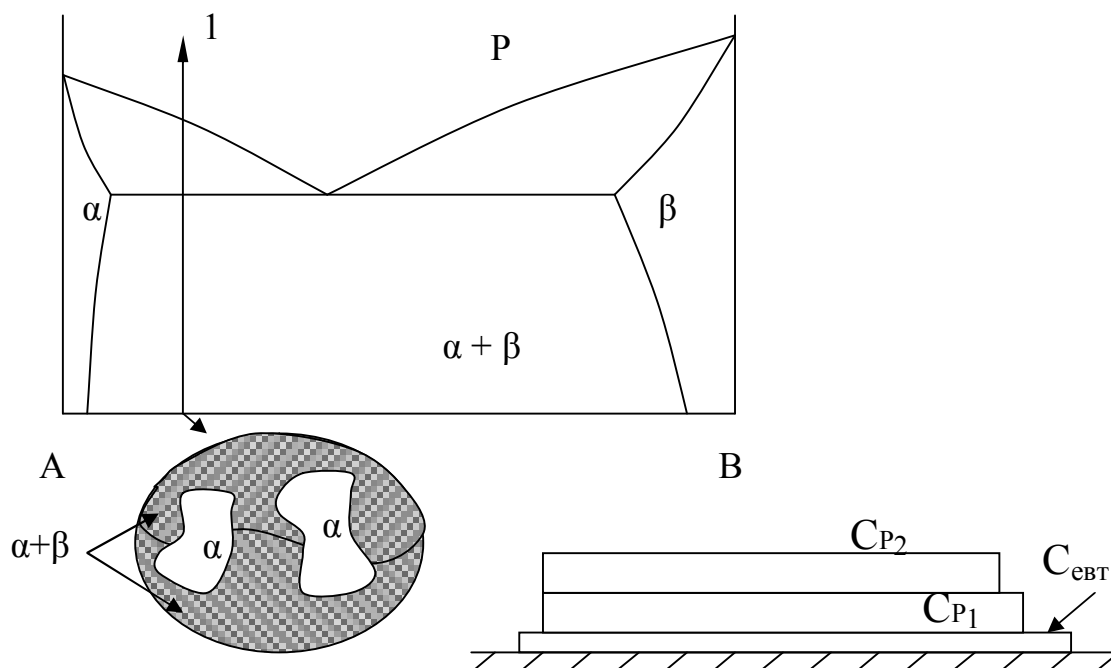
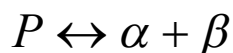


Рис. 9.3. Напилювання тонких плівок двокомпонентної системи згідно з евтектичною реакцією

Для даної системи визначення режиму напилювання буде проходити у два етапи:

- як випарувати дану речовину;
- як потім провести його осадження на підкладку.

З діаграми стану ми бачимо, що система при охолодженні/нагріванні проходить через евтектичне перетворення:



Тобто, під час нагрівання даної речовини відбуваються наступні процеси:

а) першою буде плавитися евтектика складу $(\alpha + \beta)$ по наступній реакції: $\alpha + \beta \leftrightarrow P$, тобто треба нагріти систему вище лінії солідус;

б) наступними будуть плавитися кристали α фази по реакції:



При підвищенні температури схильність до випару збільшується експоненціально.

Коли матеріал переходить у рідкий стан, випар проходить легко й при низькому тиску. У міру нагрівання α –твердого розчину плавлення буде здійснюватися уздовж лінії ліквідусу, при цьому зміст компонента В буде зменшуватися.

Якщо шари напиляної речовини будуть відрізнятися за складом, то плівка буде відшаровуватися від підкладки.

Щоб процес пройшов швидко, треба провести нагрівання дуже швидко, тобто з більшим ΔT , тоді й плавлення й осадження теж пройдуть швидко, і отриманий матеріал буде мати однорідний склад. Пояснити даний факт також допоможе діаграма стану. Чим більше фазових перетворень випробує матеріал при нагріванні (повільне нагрівання), тим більш неоднорідним буде склад отриманої плівки. Тому нагрівати речовину треба з дуже великою швидкістю, це призведе до швидкого випару матеріалу й одержанню плівки однорідного складу.

Щоб одержати багат шарову плівку з матеріалу заданого складу, треба робити ізотермічні витримки при різних температурах, тобто при температурах завершення кожного фазового перетворення.

Моноектичне перетворення. У цьому випадку необхідно одержати однорідну плівку при обмеженій розчинності речовини в рідкому стані (рис. 9.4).

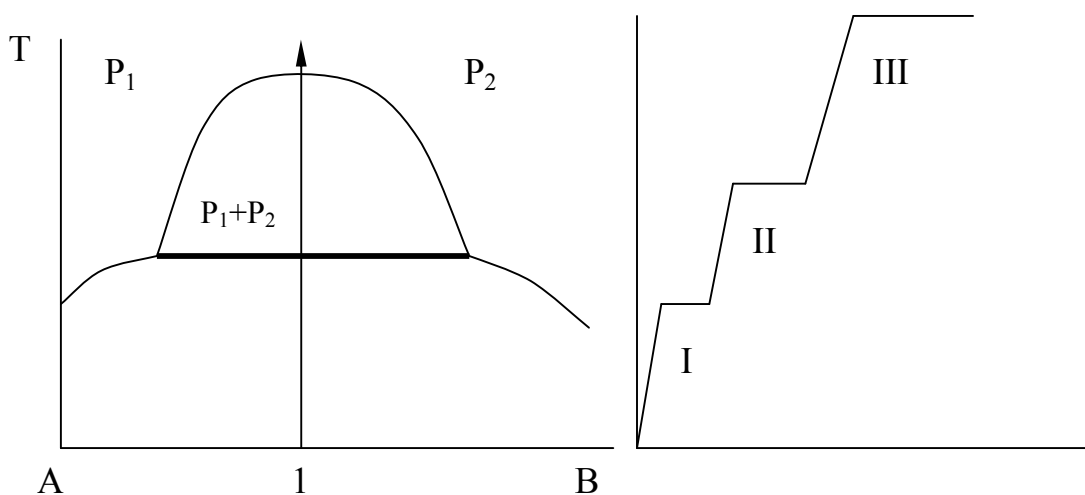


Рис. 9.4. Отримання тонких плівок речовини з обмеженою розчинністю у рідкому стані

З діаграми стану видно, що при нагріванні сплаву 1 необхідно пройти область неоднорідного складу двох рідин, що не змішуються, P_1+P_2 . При повільному нагріванні буде отриманий неоднорідний двокомпонентний склад, що відповідає даній області діаграми.

Щоб одержати однорідну плівку, треба одержати однорідну пару(газ) складу 1 за діаграмою. Для цього дану систему треба нагрівати з дуже високою швидкістю до області однорідного рідкого розчину Р.

Використання таких систем часто застосовується для одержання багатошарових композицій з одного джерела пари (рис. 9.4,б). Це найбільш ефективно, якщо температури плавлення й випару компонентів значно відрізняються.

Нагрівання здійснюється в три етапи:

I – плавлення в області розшарування рідин.

II – випар компонента А.

III – випар компонента Б.

Даний спосіб має широке застосування, оскільки важкі атоми металу роблять сильну каталітичну й модифікуючу дію. З їхньою допомогою можливе одержання нитковидних структур C, Si, і т.д.

9.3. Використання діаграм стану при напилюванні холодним методом

Основною характеристикою холодних методів є відсутність плавлення катода в процесі одержання тонкої плівки.

При призначенні режимів напилювання для холодних процесів необхідно проаналізувати перетворення вихідного матеріалу у твердому стані.

Розглянемо декілька випадків.

Доевтектичне перетворення (рис. 9.5)

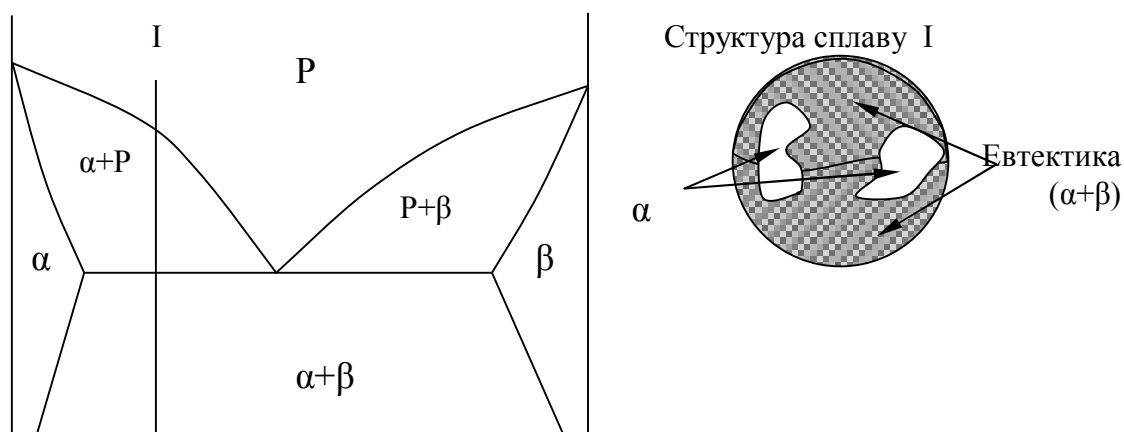


Рис. 9.5. Доевтектичне перетворення

Процес розплавлювання при нагріванні сплаву 1 проходить в 3 етапи:

- 1 – розплавлювання евтектики $(\alpha + \beta)$;
- 2 – евтектичне перетворення $\alpha + \beta \leftrightarrow P + \alpha_{\text{залишок}}$
- 3 – розплавлювання залишкових кристалів α фази.

- При катодному розпиленні температура процесу лежить в інтервалі 200–300°C. Так само як і при магнетронному напилюванні.

Іонне напилювання від плазмового відрізняється наступним:

- При іонному напилюванні у якості атомів, що бомбардують мішень, тобто вихідну речовину, використовують аргон, який подається у вакуумний об'єм у невеликій кількості. Атоми аргону іонізуються, й іони аргону бомбардують вихідну речовину, вибивають із неї атоми, які й осаджуються на підкладці (див. рис. 4.16).

- При плазмово–дуговому методі аргон не використовують. Але тут є присутнім магнітне поле. В якості бомбардуючих атомів – іскра електричного пробиття. Сила індукції магнітного поля повинна бути більше сили індукції пробиття (розряду), тобто:

$$E_{\text{магн.п.}} > E_{\text{проб.}}$$

В цьому випадку при пробитті використовуються атоми не газу аргону, а тої ж вихідної речовини, яка іонізується в магнітному полі й вибивають атоми собі подібні з мішені, які й осаджуються на підкладці. Цей процес більш ефективний.

Обидва способи відносяться до холодного напилювання, тобто підкладка не гріється. Відмінність ще й у тім, що α -твердий розчин буде вибиватися легше, ніж евтектика, на відміну від гарячих методів, коли першою плавиться евтектика. Щоб випаровувалися обидва компоненти (α -фаза й евтектика), напруги міняють циклічно, згідно з режимом, показаним на рис. 9.6.

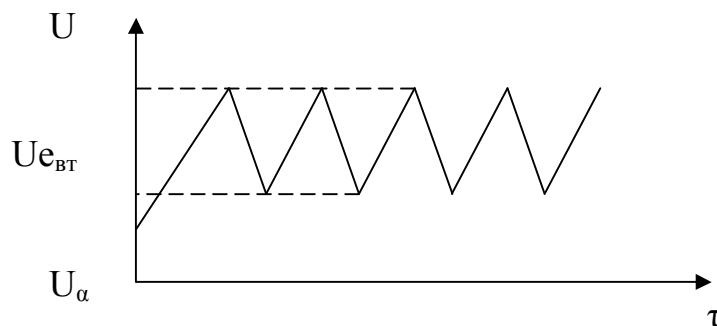


Рис. 9.6. Рівень напруги, що подається для випару α -фази й евтектики при холодному способі напилювання

Евтектоїдне перетворення

Для систем, де відбувається евтектоїдне перетворення (рис. 9.7), теж можна застосовувати холодні методи, у цьому випадку треба нагріти речовину до однорідного (однофазного) стану (наприклад, до α твердого розчину (крапка 1, рис. 9.7)).

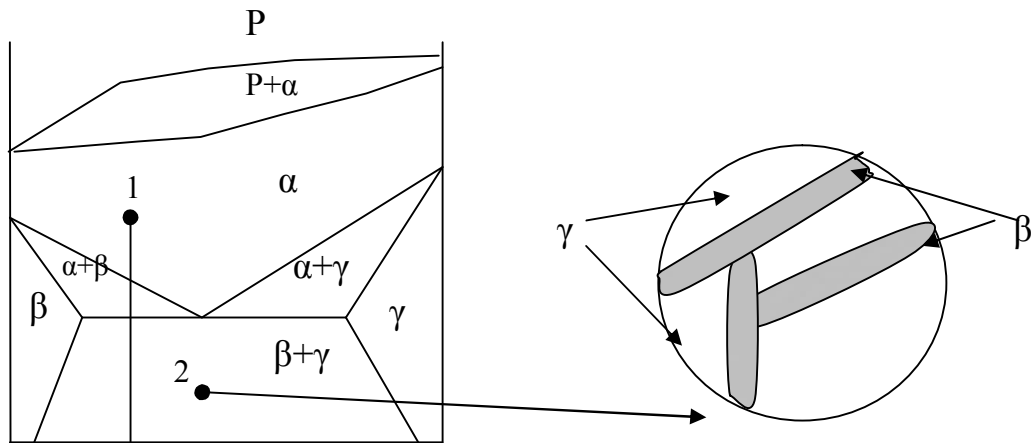


Рис. 9.7. Використання для напильовання тонких плівок холодним способом за допомогою діаграми стану з евтектоїдним перетворенням

Якщо нагрівати вихідну речовину повільно, то можна одержати неоднорідну плівку (крапка 2, рис. 9.7). Якщо нагрівання здійснювати з великою швидкістю, за евтектоїдною реакцією ($\beta+\gamma \leftrightarrow \alpha$), то можна одержати однорідну за складом тонку плівку складу α -фази.

10. КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРІВ ТОНКИХ ПЛІВОК І ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ ЇХНЬОГО НАНЕСЕННЯ

Одержання високоякісних плівок із заздалегідь заданими й відтвореними параметрами визначає необхідність строгого контролю при їх нанесенні. Особливості контролю параметрів тонкоплівкових елементів визначаються малою товщиною плівок, що наносяться, (від декількох десятків до сотень нанометрів). Параметри плівок контролюють безпосередньо в процесі їхнього нанесення у вакуумній робочій камері й після нанесення, тобто поза камерами. Найбільш важливий контроль у камері, тому що залежно від його результатів регулюються режими процесу росту плівки, що дозволяє усунути операції припасування її параметрів після нанесення.

Розглянемо основні способи виміру й контролю таких параметрів плівок, як товщина, електричний опір, адгезія й найважливіший технологічний режим – швидкості нанесення. Залежно від призначення плівок звичайно визначають метод їхнього контролю й контролюють один або два параметри.

Вимір товщини плівок.

Товщину плівок вимірюють такими найпоширенішими методами, як мікрозважування й багатопроменева інтерферометрія.

Метод мікрозважування складається у визначенні збільшення маси Δm підкладки після нанесення на неї плівки. При цьому середню товщину плівки d_n визначають за формулою:

$$d_n = \Delta m / (F_n \rho_m), \quad (10.1)$$

де F_n — площа плівки на підкладці;

ρ_m — питома маса нанесеної речовини.

Цей метод нескладний, але вимагає, щоб форма підкладки була простою, а її поверхня – у гарному стані. Крім того, на точність вимірів впливає питома маса нанесеного матеріалу, що може змінюватися залежно

від умов технологічних режимів (залишкового тиску, забруднень молекулами газу й ін.).

При вимірюванні товщини плівки зважуванням вважають, що щільність нанесеної речовини дорівнює щільності масивної. Під ефективною товщиною плівки розуміють товщину, що вона мала б, якби утворююча її речовина була рівномірно розподілена по поверхні із щільністю, рівною щільності масивної речовини.

Чутливість методу зважування становить $1 - 10 \text{ мкг/м}^2$ і залежить від чутливості ваг і площі плівки на підкладці.

Метод багатопроменевої інтерферометрії, що застосовується для виміру товщини непрозорих плівок, заснований на спостереженні в мікроскоп інтерференційних смуг, що виникають при розгляді в монохроматичному світлі двох поверхонь, розташованих під кутом друг до друга.

Перед виміром одержують на зразку так звану сходи́нку — різку бічну границю плівки на підкладці. Для цього маскують частину підкладки при осадженні плівки або хімічно видаляють частину нанесеної плівки. У мікроскоп спостерігають зсув інтерференційних смуг (рис. 10.1). Переміжні світлі й темні інтерференційні смуги із кроком L на поверхні як плівки, так і підкладки зміщаються відносно один одного біля їх границі на значення l .

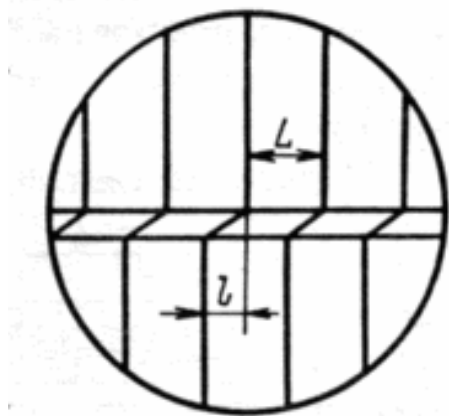


Рис. 10.1. Зсув інтерференційних смуг

Вимірюючи за допомогою мікроінтерференційного мікроскопа зсув якої-небудь певної смуги, розраховують товщину плівки за формулою

$$d_n = \frac{1}{2} \lambda_c (l / L), \quad (10.2)$$

де λ_c — довжина хвилі монохроматичного світла, дорівнює 0,54 мкм;

$L = \frac{1}{2} \lambda_c$ — крок між сусідніми інтерференційними смугами;

l — зсув інтерференційної смуги.

Точність цього методу виміру товщини плівки становить 15–30 нм.

Вимір електричного опору плівок.

Електричний опір плівок вимірюють резистивним датчиком із зовнішнім вимірювальним приладом. Переважно цей метод заснований на тім, що в міру стовщення плівки в процесі росту опір її зменшується. Це дозволяє безпосередньо при нанесенні контролювати опір плівки, а при досягненні номінальної її товщини припинити процес(рис. 10.2.).

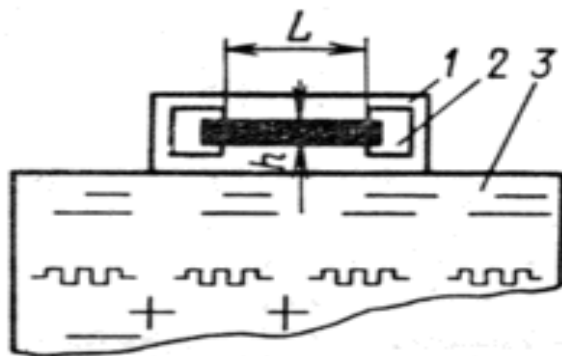


Рис. 10.2. Вимір опору нанесеної плівки методом резистивного датчика: 1,3 – контрольна й робоча підкладки, 2 – контакти; L – довжина плівки на «свідку», h – ширина плівки на «свідку»

При вимірах спочатку виготовляють спеціальну контрольну підкладку (свідок) 1 з ізоляційного матеріалу (скла, сіталу), на яку наносять плоскі контактні площадки 2 зі срібла або іншого матеріалу високої провідності.

Потім цю підкладку – "свідок" установлюють у робочу камеру якнайближче до робочої підкладки 3. Це необхідно для того, щоб обидві підкладки при нанесенні плівки перебували в однакових умовах. Резистивну плівку наносять на контрольну й робочу підкладки одночасно.

Під час монтажу резистивного датчика в робочу камеру з'єднують контакти "свідка" з вимірювальним мостом, у результаті чого опір "свідка" реєструється зовнішнім приладом.

У процесі осадження резистивного матеріалу ріст плівки відбувається як на робочих підкладках, так і на контрольній, тобто формується "резистор–свідок". У міру росту опір плівки зменшується й відповідно зменшується опір "резистора–свідка". При досягненні номінального (заданого) опору плівки, що наносили, на "свідку" по ланцюзі зворотного зв'язка надходить сигнал, яким або вимикається живлення випарника, або закривається заслінка.

Оскільки вважають, що характеристики плівок на підкладці й "свідку" однакові, зовнішній вимірювальний прилад може бути відградуирований в одиницях опору (при постійній температурі підкладки).

Погрішність виміру опору при контролі цим методом становить приблизно $\pm 10\%$ і визначається нерівномірністю товщини плівки по поверхні (тобто відмінністю опорів "свідка" і робочої підкладки), а також погрішностями вимірів.

Зовнішній вимірювальний прилад можна також відградуировати в одиницях довжини. Товщину плівки d_{Π} в цьому випадку визначають за формулою

$$d_{\Pi} = \rho_y L / (R_{CB} h), \quad (10.3)$$

де ρ_y — питомий опір плівки;

R_{CB} — опір плівки на "свідку" між контактами;

L і h — довжина й ширина плівки на "свідку".

Чутливість методу становить 1–5 нм, а гранична товщина вимірюваних плівок — близько 1 мкм. Під товщиною плівки при цьому розуміють товщину, що мав би її шар, якби його питомий опір дорівнював би

питомому опору масивного металу. Внаслідок невизначеності значення питомого опору плівок, що нанесли, точність вимірів цим методом невелика.

Вимір адгезії плівок. Зчеплення (прилипання) поверхонь різнорідних тіл називають адгезією. Адгезія плівки до підкладки залежить від матеріалу плівки й швидкості її осадження, а також від чистоти поверхні й температури підкладки.

У цей час не існує доступних промислових методів високоточного виміру адгезії тонких плівок до підкладок. Тому виконують порівняльний контроль, при якому вимірюють зусилля відриву плівки від підкладки напаяним на її поверхню металевим циліндром. У центрі вільного торця циліндра закріплюють гнучкий тросик, зв'язаний через важіль із чашкою ваг. Щоб по зусиллю відриву P визначити адгезію G_a , необхідно точно знати площу контакту F_K і виключити перекіс циліндра, який визиває нерівномірний розподіл зусилля по його площі. Розраховують адгезію за формулою

$$G_a = P / F_K \quad (10.4)$$

Зазвичай площа торця циліндра становить близько 1 мм^2 . Для одержання надійних даних варто виміряти адгезію кілька разів, контролюючи, чи не відбувся відрив по місцю спаю й чи не розчинилася плівка в припої.

Різновид цього методу — контроль адгезії металевих плівок по відриві від підкладки за допомогою тонкого золотого або алюмінієвого дроту, що приєднується до плівки термокомпресією. При цьому площа контакту становить $50 — 200 \text{ мкм}^2$, що дозволяє більш точно визначати адгезію локальних ділянок плівки.

Вимір швидкості нанесення плівок. Найпоширеніший є контроль швидкості нанесення плівок методом кварцового датчика, що іноді називають резонансно-частотним. В якості датчика при цьому методі використовують включений у контур генератора частоти кварцовий елемент.

Принцип дії кварцового датчика заснований на залежності частоти сигналів, що генеруються від зміни маси кварцового елемента при нанесенні на його поверхню плівки. Зі збільшенням маси кварцового елемента його резонансна частота падає. Для лінійної ділянки залежності частоти від маси нанесеної плівки справедливо наступне співвідношення:

$$\Delta f / f_0 = \Delta m / m_0, \quad (10.5)$$

де m_0 і f_0 — маса й резонансна частота кварцового елемента до нанесення плівки;

Δm і Δf — зміна маси кварцового елемента й резонансної частоти після нанесення плівки.

Таким чином, по зміні швидкості (зсуву) резонансної частоти, що фіксується вимірювальним приладом, визначають швидкість росту плівки.

Основною частиною кварцового датчика (рис. 10.3) є кварцовий елемент 5 круглої або квадратної форми, на обидві поверхні якого для подачі напруги наносять тонкі шари золота або срібла. Кварцовий елемент кріпиться на ізоляторі 4 і закривається кожухом 3, що вставляється в масивний мідний тримач 2, охолоджуваний по трубці 1 проточною водою. У кожусі й тримачі є наскрізний отвір 6 для пропущення потоку часток матеріалу, що наносять, до кварцового елемента.

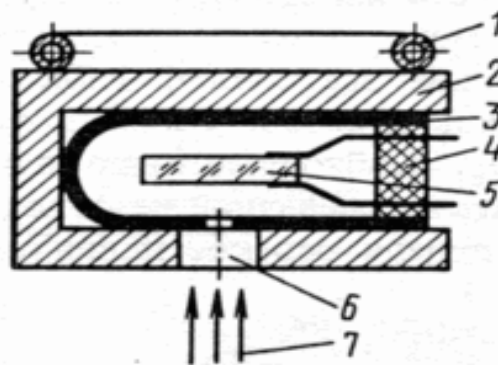


Рис. 10.3. Кварцовий датчик: 1 – мідна трубка, 2 – тримач, 3 – кожух, 4 – керамічний ізолятор, 5 – кварцовий елемент, 6 – отвір, 7 – потік часток матеріалу, що осаджується

Необхідність ефективного охолодження тримача пояснюється тим, що кристали кварцу дуже чутливі до змін температури. При нанесенні плівок джерела випромінюють значну кількість теплоти, що викликає підвищення температури кварцового елемента. Нестабільність температури кварцового елемента є основною причиною неконтрольованої зміни частоти. Для виключення погрішностей вимірів через нестабільність температури датчика тримач охолоджують.

Цим методом можна також з урахуванням геометричних розмірів кварцового елемента й маси нанесеної плівки виміряти її товщину, використовуючи наступну формулу

$$d_{\Pi} = m_0 \Delta f / (\rho_{\Pi} F_{\Pi} f_0), \quad (10.6)$$

де F_{Π} — площа кварцового кристала, покрита плівкою наношуваної речовини;

ρ_{Π} — щільність плівки, що наноситься.

Точність виміру товщини тонких металевих і діелектричних плівок в інтервалі від 10 нм до 5 мкм становить $\pm 10\%$.

Прилади, що випускаються серійно, дозволяють задавати необхідну товщину плівки, після нанесення якої подається сигнал, що зупиняє процес. Для виконання точних вимірів прилади градуують окремо для кожного матеріалу.

Максимально припустима сумарна товщина плівки, що наноситься на кварцовий датчик, визначається максимальним зсувом частоти й приблизно становить 20 мкм алюмінію. Максимальне значення вимірюваної товщини можна збільшити, перекриваючи періодично кварцовий елемент екраном.

Істотним недоліком методу є те, що крім градуювання по матеріалу, що осаджується, необхідне також періодичне чищення кварцових елементів від осадженої плівки.

11. ПРИКЛАДИ ОДЕРЖАННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ВАКУУМНО-ТЕРМІЧНИМ МЕТОДОМ

11.1. Отримання тонких плівок із оксиду молібдену MoO_3 за допомогою VDS установки

Напилювання виконували за допомогою установки VDS-1 , загальний вигляд якої представлений на рисунку 11.1.



Рис. 11.1. Загальний вигляд установки VDS -1

Принцип дії VDS установки заснований на тім, що MoO_3 при певних температурах починає випаровуватися й осаджуватися на підігріту підкладку.

Матеріали для вакуумних пристроїв повинні володіти, насамперед, непроникністю (навіть у тонких шарах) і малою десорбцією газів (і пари) при достатній теплостійкості.

Тому для виготовлення вакуумних пристроїв звичайно використовуються відповідним чином підібрані метали, стекла й керамічні матеріали. Органічні речовини, такі як пластмаси, гуми, цементи, герметики й т.п., застосовуються тільки у виняткових випадках, а саме в

системах з великою швидкістю відкачки, тих, що не прогриваються, й не призначених для роботи в статичному режимі або для створення дуже високого вакууму.

Очевидно, що вибір матеріалу в кожному конкретному випадку залежить ще від багатьох додаткових умов: магнітних і електричних властивостей матеріалів, можливості герметичного з'єднання різних матеріалів і т.д. Велике значення, особливо у випадку великогабаритних установок, має вартість матеріалів.

Були отримані зразки тонких плівок складу оксид MoO_3 різної морфології. Даний результат був досягнутий варіюванням температури нагрівання підкладки при постійній температурі роботи основного випарника.

Аморфна структура MoO_3 формується в результаті незначного нагрівання підкладки (до 120 °C), або при його відсутності.

Якісну оцінку структури проводили різними металографічними методами, наприклад, проводили порівняльну оцінку макроструктури й мікроструктури оптичними методами, а особливості морфології вивчали за допомогою РЕМ.

Дослідження макроструктури (рис.11.2а) показали, що тонка плівка MoO_3 була отримана без видимих дефектів. Мікроструктура зразків (рис.11.2б) представлена у вигляді однорідної аморфної фази без мікрodefektів і виділень інших надлишкових фаз, що також підтверджується дослідженнями структури, проведеними за допомогою РЕМ (рис.11.2в) і рентгеноструктурним аналізом (рис.11.3).

Аморфно-кристалічна структура оксиду молібдену була отримана завдяки нагріванню підкладки в температурному інтервалі 200-280°C.

Макроструктура отриманої тонкої плівки (рис.11.4а) відрізняється виділенням невеликої кількості надлишкової фази. Дослідження мікроструктури показали, що на фоні аморфної складової зустрічаються невеликі ділянки надлишкової фази із кристалічною структурою (рис.11.4б). На рис. 11.4в,г представлені ділянки аморфної складової й кристалічної фази з голчастою морфологією.

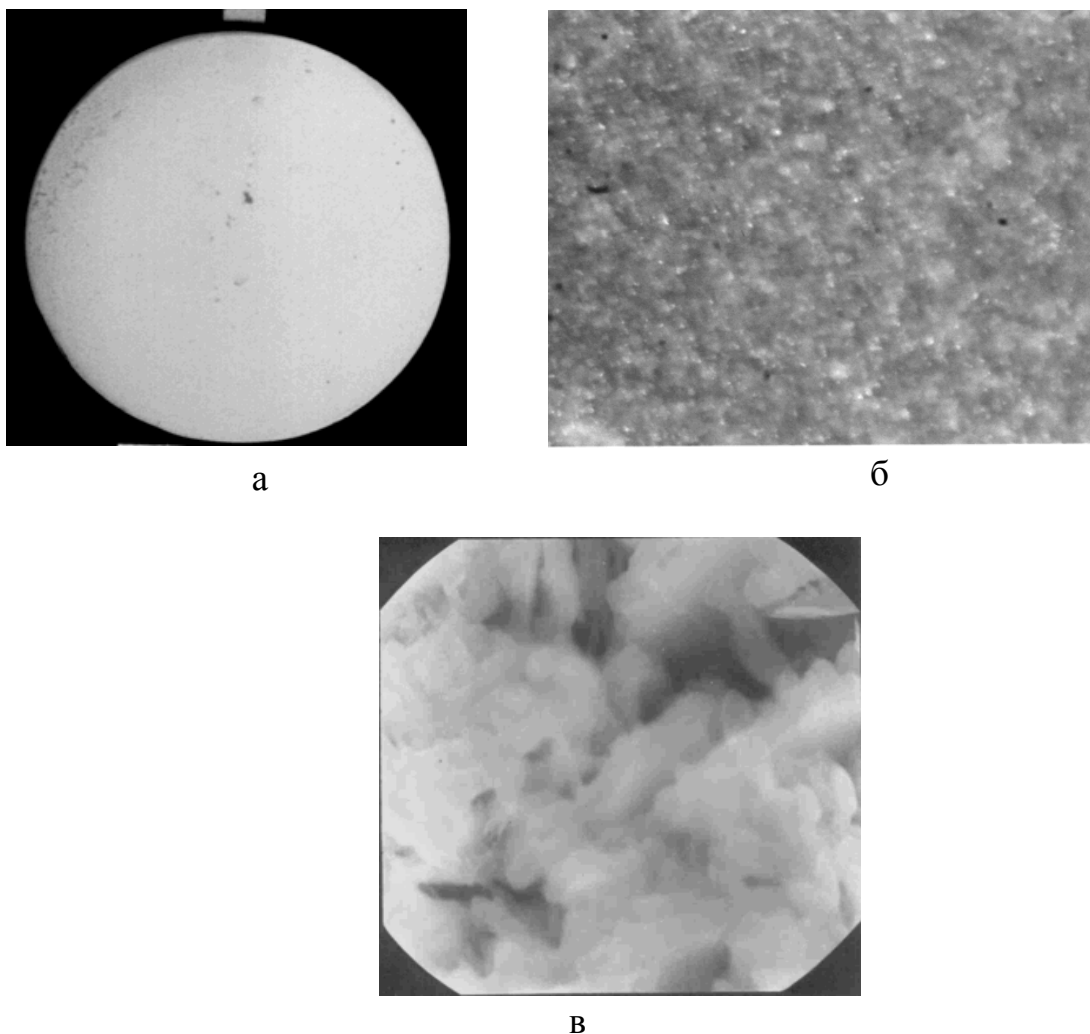


Рис. 11.2. Аморфна структура оксиду молібдену складу MoO_3 :
а - макроструктура, $\times 20$; б - мікроструктура, $\times 500$; в- РЕМ, $\times 6000$

Для визначення фазового складу проводять рентгеноструктурний аналіз, який, крім того, ще й показує наявність кристалічної або аморфної структури отриманих тонкоплівкових сполук. В даному випадку рентгеноструктурний аналіз зразків, які досліджували, підтвердив наявність аморфної складової в отриманій структурі (рис. 11.3).

Утворення та ріст **кристалічної фази** спостерігається зі збільшенням температури підкладки до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Загальна тенденція в цьому випадку наступна: чим вище температура підкладки, тим більше кристалічної складової у складі тонкої плівки, причому відбувається перехід від дрібногочатої структури до крупногочатої (рис. 11.5).

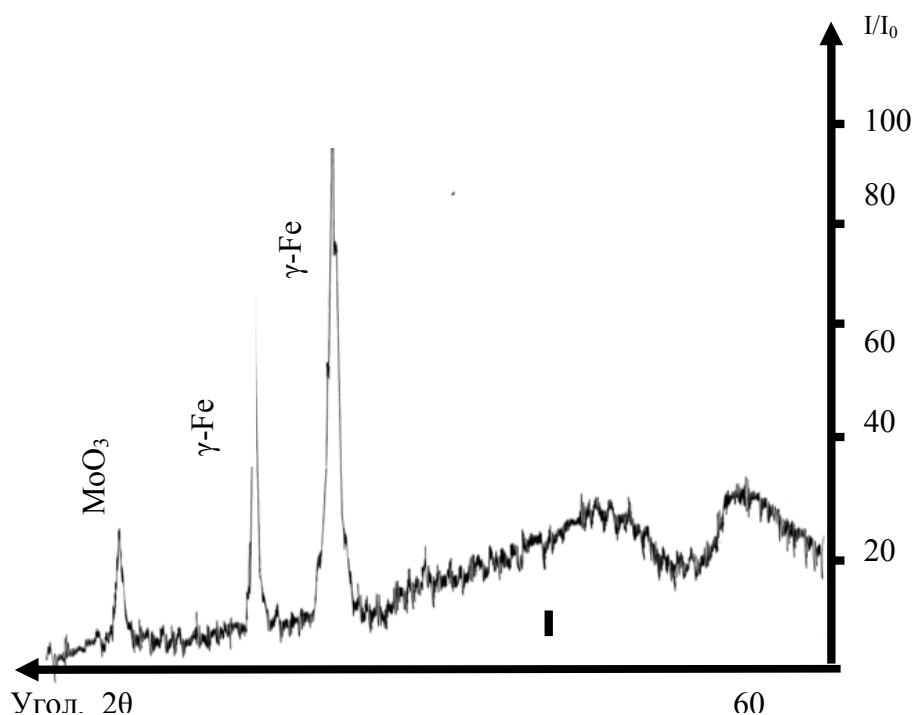
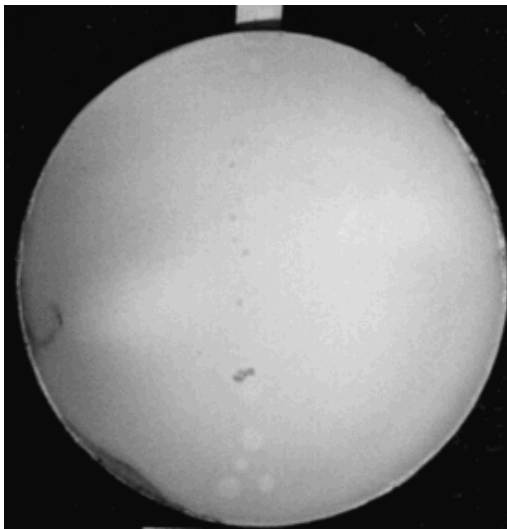


Рис. 11.3. Результати рентгеноструктурного аналізу тонкої плівки аморфного MoO_3

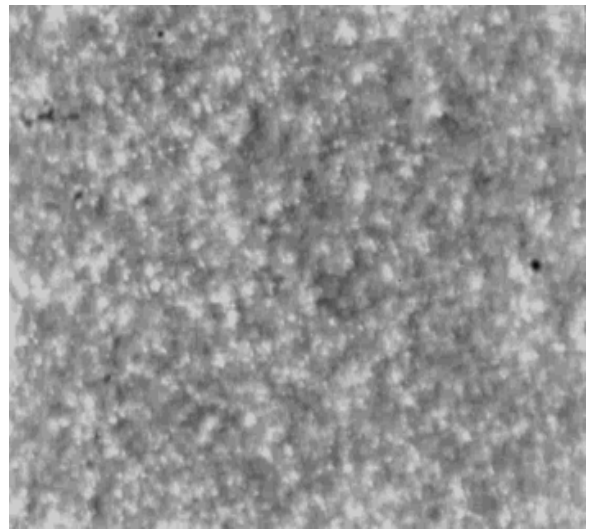
Мікроструктура представлена в основному кристалічною складовою з рідкими, невеликого розміру, темними аморфними ділянками. Кристалічна структура (рис.11.5,а) може бути представлена великими й дрібними кристалами голчастої морфології. Причому, дрібна структура спостерігається в тонких плівках з меншою товщиною й більшою швидкістю тепловідводу (рис.11.5,б). Кристали (рис.11.5,в) являють собою вітки, що ростуть від підкладки вертикально, або розгалужуються в напрямку тепловідводу.

Вакуумно-термічним методом можна також одержувати й багатошарові тонкі плівки. Так, на рисунку 11.5,г показана структура багатошарового тонкоплівкового зразка на основі складу MoO_3 .

Наявність кристалічної фази підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу (рис.11.6г).



а



б

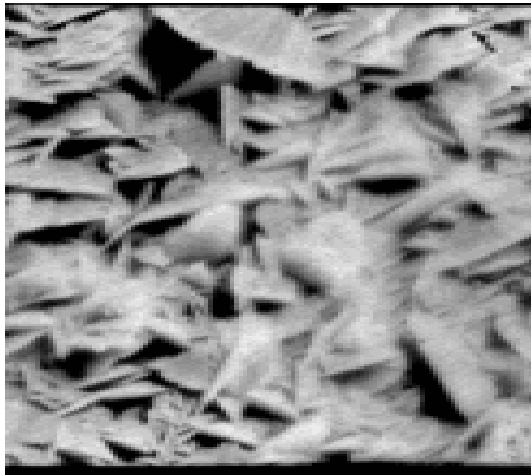


в



г

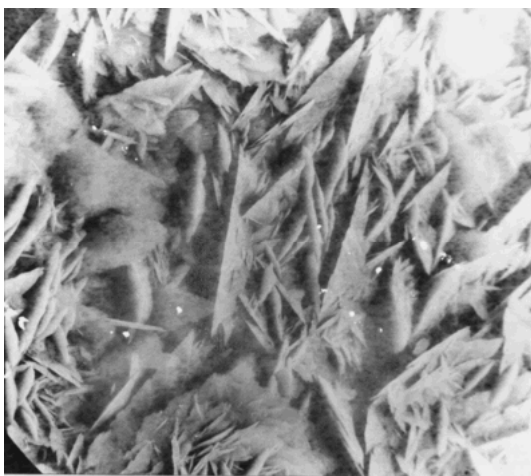
Рис. 11.4. Аморфно-кристалічна структура плівки складу MoO_3 : а- макроструктура , x20; б- г мікроструктура, б- x 500, РЕМ в- x 2000, г- x 10000



а



б



в



г

Рис. 11.5. Кристалічна структура плівки PEM_x : а- х 400;
б- дрібноголчаста кристалічна структура, х 2000; в- крупноголчаста
кристалічна структура, х 2000: г- загальний вид багатошарового зразка
 MoO_3 , х1000

Отримані структури відрізняються різною морфологією. Даний результат був досягнутий варіюванням температури роботи основного випарника при постійній температурі підкладки. Для одержання розгалуженої структури температура підкладки повинна бути мінімальною й мати гарний тепловідвід.

Всі отримані зразки досліджували різними металографічними методами, проводили порівняльну оцінку макроструктури й

мікроструктури. Дослідження морфології проводили за допомогою РЕМ.

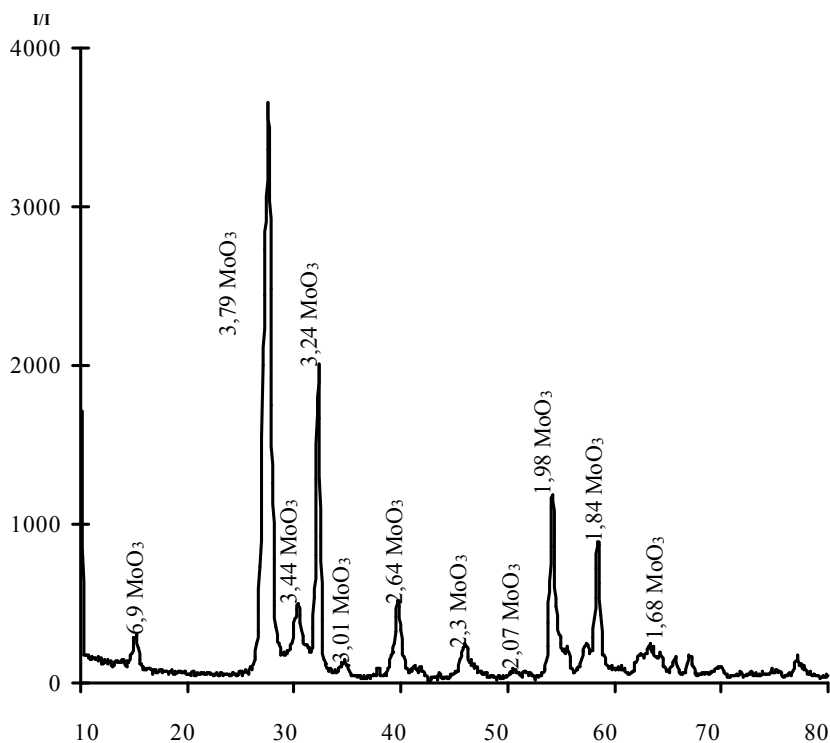


Рис. 11.6. Результати рентгеноструктурного аналізу тонкої плівки з кристалічною структурою

11.2. Одержання плівок графіту методом VDS

Структурний аналіз композитних катодів на основі графіту.

Аналіз структури зразків композитних катодів, виконували методами оптичної та растрової електронної мікроскопії, а також рентгеноструктурного аналізу.

Структура вуглецевої складової зазвичай являє собою сполучення аморфної й кристалічної фаз, причому аморфна фаза має волокнисту будову, а кристалічна - переважно пластинчасту. У результаті проведення кількісного структурного аналізу були отримані наступні усереднені характеристики:

1. Співвідношення діаметра волокон до їхньої товщини - 8:1
2. Діаметр волокон - 0.27 мкм

3. Розмір включень кристалічної фази - 1,4 мкм

Відповідно до технології напилювання вуглецю його шар по перетині є неоднорідним і включає дві складові - епітаксціальну плівку, що покриває підкладку й розгалужені волокна, що ростуть від неї. Така структура графітної складової є оптимальною в силу наступних причин:

- Нижній епітаксціальний шар забезпечує адгезію до підкладки й знижує контактний опір границі метал підкладки - вуглець.
- Волокна аморфного вуглецю надають матеріалу міцність при високій пористості
- Включення кристалічного графіту підвищують електропровідність матеріалу

При відпрацьовуванні параметрів нанесення вуглецю враховували й те, що аморфний графіт має більшу міцність, але меншу електропровідність, чим кристалічний. За останніми даними на сьогоднішній день найкраще сполучення міцності й електроопору вуглецевої складової спостерігається при співвідношенні аморфного й кристалічного графіту 5:1. Із цих міркувань вибирали й морфологію вуглецевих фаз. Структура волокнистого вуглецю, що представляла собою сукупність довгих і нерозгалужених ниток невеликого діаметра, не забезпечує підвищених розрядних струмів через підвищений опір системи.

Напилювання графіту виконували у два шари.

Макроструктурні дослідження проводили з метою визначення якості отриманих тонких плівок графіту на мідній підкладці. Напиляний шар графіту оцінювали з погляду наявності дефектів, розривів, відшарувань і інших погіршностей.

Одношарова структура вуглецю на мідній підкладці являє собою з'єднання аморфної й кристалічної складової.

Структура напиляного шару являє собою вуглецеві «вуси» різної морфології (рис. 11.7). Тонкий вуглецевий напиляний шар повторює рельєф підкладки (макроструктуру). Зародження графітових «вусів» починається на границі «подряпин». Основна частина підкладки покривається нановолокнами, які формують структуру так званої аморфної гала. Незважаючи на осколкові частки голчастої форми, напиляна

структура відповідає необхідним вимогам: досить рельєфна, а також має рівномірне розташування «вусів», що сприяє отриманню структури необхідної пористості.

Структури зразків розрізняються за ступенем розгалуженості, пористості, кількістю й розмірами осколкових часток вуглецю. Структура зразків глобулярна, що може свідчити про більшу концентрацію вісмуту в момент напилювання. Ця особливість надалі може негативно позначитися на адгезії між шарами.

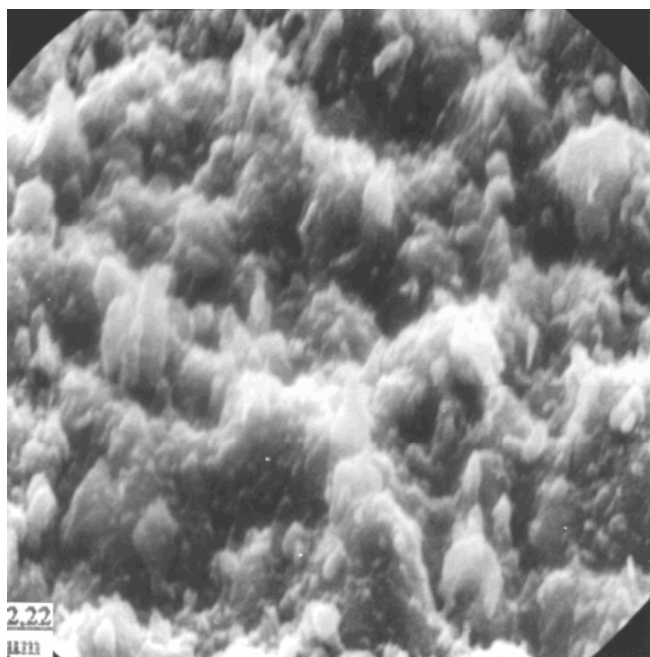


Рис. 11.7. Мікроструктура графіту, РЕМ, х 6000

У даному випадку намагалися одержати найбільш розгалужену структуру графіту, при якій буде максимальна питома поверхня напиляного шару графіту. Це досягається тільки при гарному тепловідводі від поверхні підкладки й заданні найбільш низької температури. Відповідно до вищесказаного, можна зробити висновок, що наша структура відноситься до четвертої моделі структурного росту (див. розд.7).

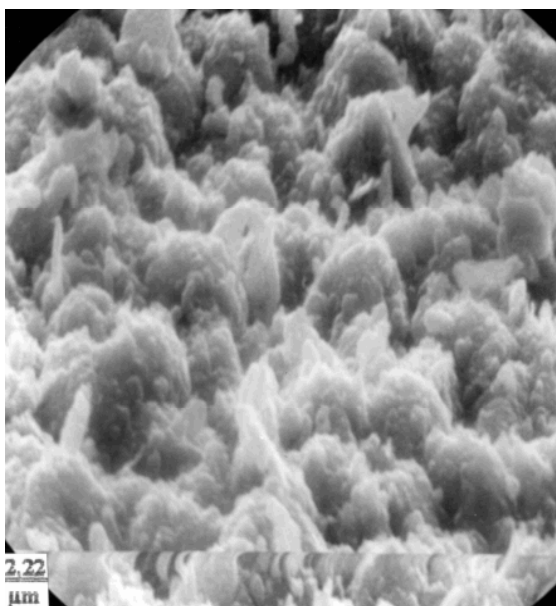
Для одержання найбільш розгалуженої структури графіту був нанесений другий шар графіту на вже існуючі зразки. Нове покриття утвориться з додаткових кристалів графіту, що вирости на кристалах і

формуваннях попереднього шару. У результаті отримали більше розгалужену структуру й з більшою масою покриття.

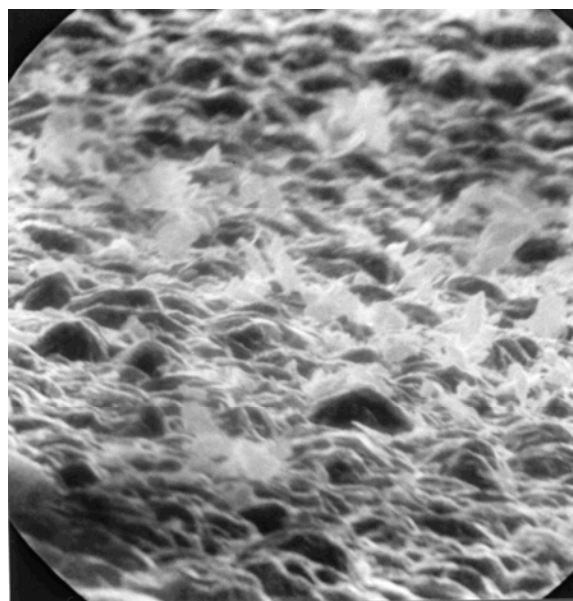
Про правильність вибору температурно-часових параметрів напилювання говорить аналіз структури другого напиляного шару (рис. 11.8,а), оскільки напиляний шар став більш товстим, тому всі погіршеності структури першого шару, виступають назовні.

Залежно від розмірів і кількості осколчастих часток вуглецю в першому шарі, другий шар або відповідає вимогам по розгалуженості, пористості й адгезії, або спостерігаються поверхневі дефекти (здуття, відшарування й розтріскування). Загальний вид структури зразка (рис. 11.8, б) свідчить про порушення температурно-часових параметрів напилювання.

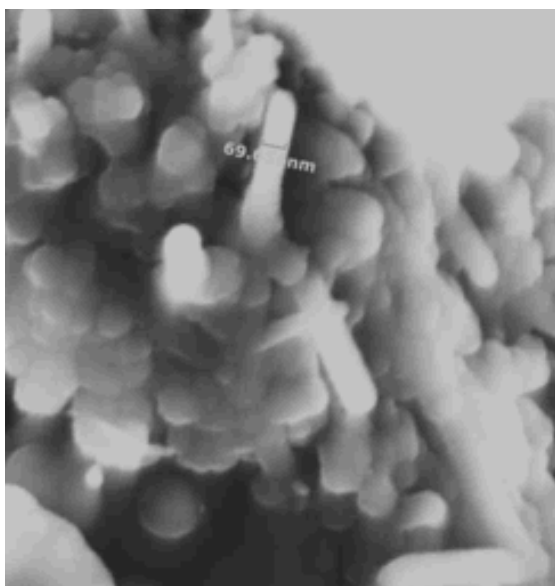
У всіх інших випадках структура представлена співвідношенням аморфної й кристалічної складової. При зміні параметрів нанесення покриття була отримана шарувата структура. Це викликано великою концентрацією пари й високою схожістю кристалічних ґраток матеріалу покриття й матеріалу основи, малої енергії зародкоутворення. Мікроструктура шаруватого покриття після нанесення другого шару представлена на рис. 11.8,б-г.



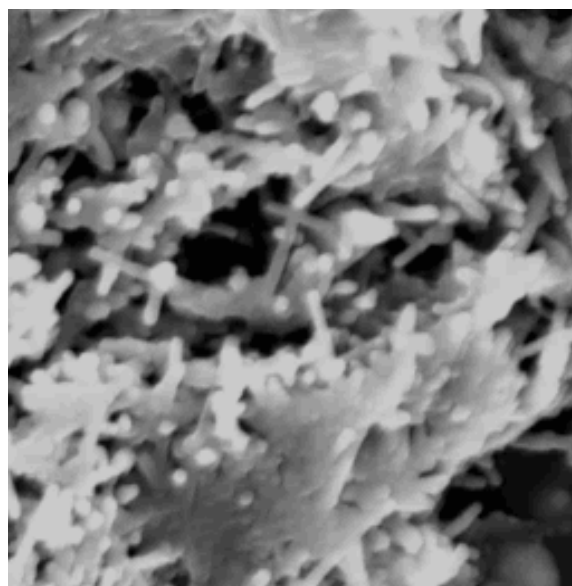
а



б



В



Г

Рис. 11.8. Мікроструктура графіту, РЕМ: а- після нанесення другого шару, х 4500; б - шарувата структура після нанесення другого шару, х 4500; в – х 60500; г – х 312300

Структура тонких плівок після осадження матеріалу шпінелі на вуглецеву складову. В процесі аналізу структури зразків оцінюють їх відносну структурну однорідність, а також середній розмір включень шпінельної фази, який звичайно становить в середньому 1,8 мкм. Шпінель має високий ступінь кристалічності, про що свідчить мала ширина ліній на рентгенограмі, отриманій за допомогою рентгеноструктурного методу. Порівняльний аналіз рентгенограм нанесеної на вуглець за допомогою VDS і вихідної шпінелі показує їхню повну ідентичність.

Розподіл часток шпінелі по поверхні катода-підкладки повинен бути досить однорідним. Поверхня катодів повинна мати значну рельєфність. Тому досить складно кількісно визначити середню товщину нанесеного шару й інші характеристики його рельєфу. Приблизну оцінку товщини можна отримати за допомогою фокусування оптичного мікроскопа на підкладку й верхню крапку нанесеного шару. Звичайно значення товщини шпінелі на графітовому шару коливаються у межах 20 - 45 мкм.

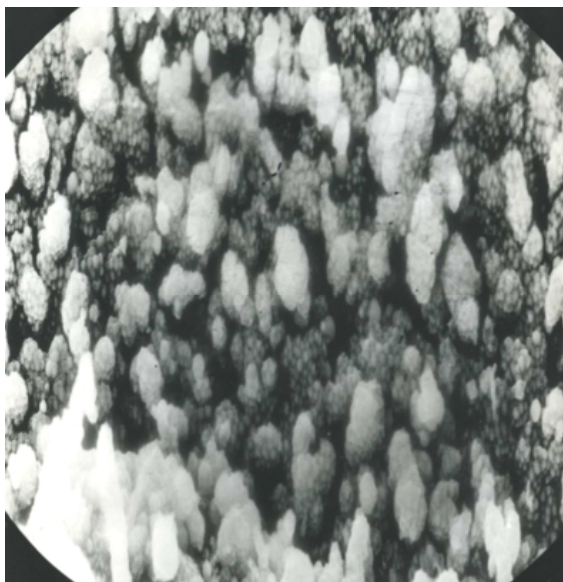
11.3. Структура тонких плівок із шпінелі складу LiMn_2O_4 та багатшарових двофазних композитів вуглець-шпінель

Тонкі плівки на основі літійованого діоксиду марганцю (шпінелі) були отримані методом високошвидкісного випаровування в електронно-променевому випарнику з прискоренням пари до близько-звукової швидкості. Структура шпінелі показана на рис. 11.9,а.

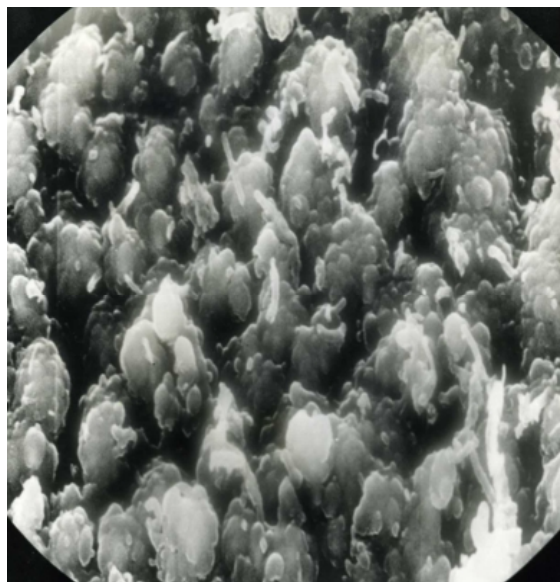
Металографічні дослідження плівки за допомогою РЕМ показали, що на мікроскопічному рівні структура плівки має достатньо високий ступінь однорідності, що підтвердили результати вимірів товщини плівок за перетином, відносна різнотовщинність зразків склала 5-10%.

В разі необхідності можна отримати й двофазну структуру, наприклад складу вуглець-шпінель, використовуючи технологію пошарового нанесення першої та потім другої фаз (рис. 11.13 б-г). Схема такого напилювання показана на рис. 11.10 та 11.11.

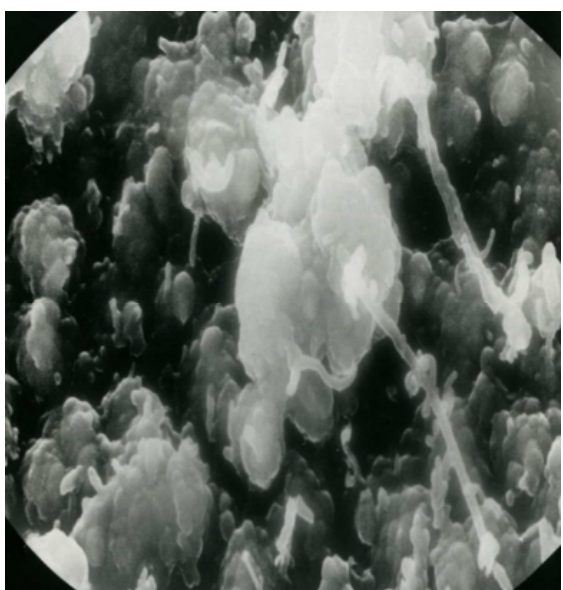
В разі необхідності процеси напилювання шарів вуглецю та шпінелі повторюють кілька разів, доки не буде отримана необхідна товщина та пористість плівки. Таким способом виготовляють складні анодні та катодні електроди для сучасних компактних та малогабаритних джерел струму.



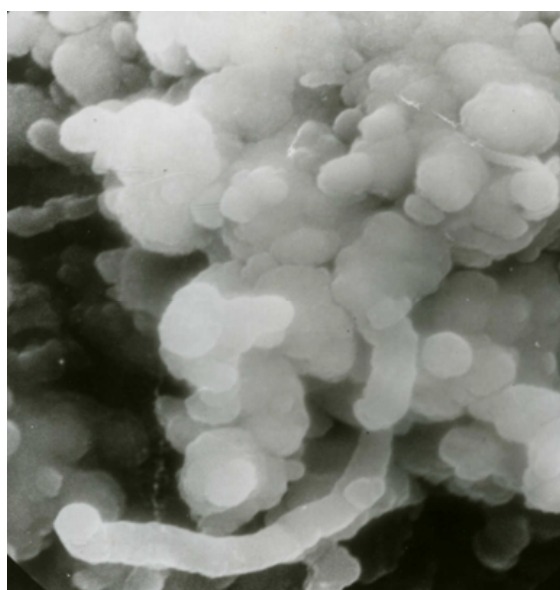
а



б



в



г

Рис. 11.9. Мікроструктура зразків тонких плівок шпінелі, отриманих з використанням VDS технології, РЕМ: а – $\times 2000$; б – $\times 2400$; в – $\times 3000$; г – $\times 7200$

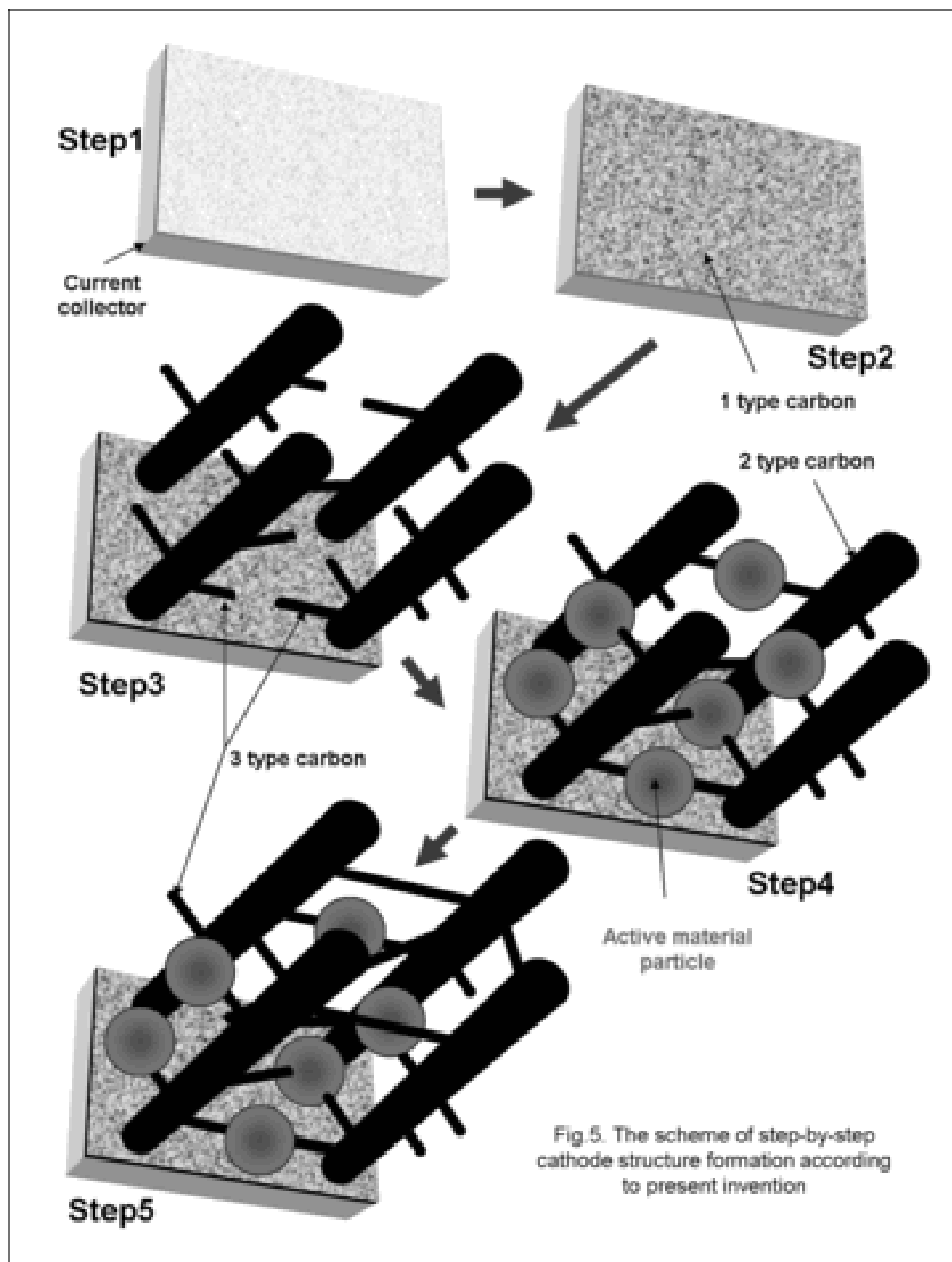


Рис. 11.10. Схема пошарового нанесення вуглецю (стрижки чорного кольору) та шпінелі (кристали сірого кольору)

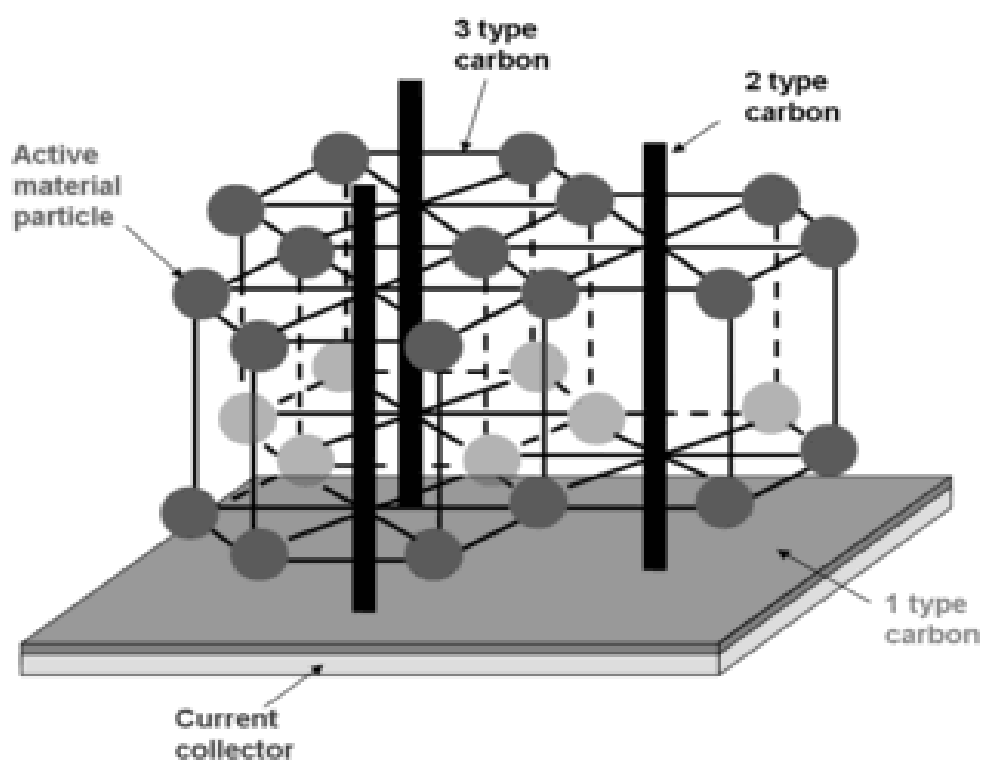


Рис. 11.11. Схема будови двофазного композитного електродного матеріалу, отриманого в результаті багатостадійного пошарового напилювання вуглецю та шпінелі

Додаток А
Таблиця А 1.

Існуючі способи поверхневої обробки

№	Способи	Сутність способу	Особливості та призначення
1	Хімічні та електрохімічні способи		
1.1	Електролітичне металопокриття	Осадження металу з утворенням покриття на поверхні виробу при пропущенні струму між анодом (пластиною з металу, що наноситься) і катодом (оброблюваним виробом)	Нікелювання здійснюється для підвищення корозійної стійкості, покриття твердістю HV 140–240, використовують у декоративних цілях або для реставрації зношених деталей машин. Хромування забезпечує одержання твердого або м'якого покриття; що має високу корозійну стійкість. Використовують за декоративним призначенням, а з високою твердістю (HV 800–1000) та зносостійкістю – для підвищення зносостійкості деталей машин, реставрації зношених деталей і поверхневого зміцнення штампів та прес-форм для обробки металів або пластмас.
1.2	Хімічне металопокриття	Утворення покриття на поверхні металевих виробів за рахунок водяного розчину хлориду металу без застосування електричного струму	Використовують для покривання латунню, кадмієм, міддю, золотом, нікелем, оловом та іншими металами
1.3	Хімічне покриття	Утворення фосфатного, оксалатного, оксидного або іншого хімічного неметалічного покриття на поверхні металевих виробів, занурених у розчин необхідного состава й утримуються в ньому при температурі до 200 °С	Застосовують при обробці виробів з алюмінію, міді, магнію, сталі й інших металів для підвищення корозійної стійкості, у декоративних цілях або як ґрунтовку перед фарбуванням, зокрема як спосіб підвищення корозійної стійкості високоміцних болтів, автомобільних деталей і ін.
2	Фізичні способи		
2.1	Гаряче металопокриття	Утворення покриття шляхом занурення	Гаряче алюмінування – занурення сталевих виробів у

	покриття зануренням	металевого виробу у ванну розплавленого металу	ванну розплавленого алюмінію з температурою не нижче 680 °С, з утворенням поверхневого шару сплаву заліза з алюмінієм товщиною до 0,1 мм для підвищення їхньої стійкості до окислювання й корозійної стійкості при високих температурах. Гаряче цинкування – занурення сталевих виробів у ванну розплавленого цинку з температурою 450 °С для утворення металопокриття, що складає із шару чистого цинку й твердого шару сплаву заліза із цинком.
2.2	Дифузійне насичення	Дифузійне насичення поверхневого шару виробу металом або сплавом при високій температурі з використанням складу, що насичує, основним компонентів якого є метал, сплав або металеве з'єднання	Дифузійне насичення алюмінієм здійснюють у суміші алюмінієвого порошку з невеликою кількістю хлористого амонію при температурі 850–1000°С. На поверхні виробу утвориться шар сплаву заліза з алюмінієм, що володіє високою стійкістю до окислювання й корозійною стійкістю при високій температурі. Дифузійне насичення хромом здійснюють у суміші ферохрому, йодистого амонію й порошкового каоліну при температурі нагрівання 950–1100°С при обробці вуглецевої сталі, що містить до 0,3% С, і 800–950°С – при обробці високовуглецевої сталі. Першу зі сталей обробляють для підвищення корозійної стійкості, другу – для підвищення твердості
2.3	Сульфідуювання	Утворення сульфідного шару на поверхні сталевих виробів у результаті дифузії вільної сірки, що утворюється при температурі обробки (до	Сульфідний шар запобігає заїдання, підвищує зносостійкість

		600 ⁰ С) за рахунок розпаду сульфуратора, що складає з нейтральної солі, карбонату або іншої неорганічної речовини з додаванням сірчистого з'єднання	
2.4	Цементация	Дифузійне насичення вуглецем поверхні виробів з низьковуглецевої або низьколегованої сталі при температурі 800–950°С. По виду карбюризатора цементация буває газоподібної (середовище – оксид вуглецю, метал або інший відбудовний газ, що містить вуглець), твердої (середовище – деревне вугілля, вуглекислі натрій, кальцій, барій або їхня суміш), рідкої (середовище – соляна ванна на основі ціаністого натрію)	Для зміцнення поверхневого шару до твердості HV 700–850. Використовують для обробки автомобільних і інших деталей машин, інструментів
2.5	Азотування	Утворення нітридного шару на поверхні виробів зі сталі, що містить алюміній, хром, молібден і інші легуючі елементи, при нагріванні до 475–580°С, у середовищі аміаку. Азотування буває рідким і газовим	Для підвищення зносостійкості, корозійної стійкості й утомної міцності поверхневого шару зубчастих коліс і інших деталей машин із твердістю HV 500–1200
2.6	Нітроцементация	Одночасне насичення поверхні виробів з вуглецевої сталі азотом і вуглецем при нагріванні до температури 750-900°С в атмосфері, що складається з газоподібного карбюризатора з додаванням декількох відсотків аміаку, з наступним загартуванням виробу від температури обробки	Для підвищення зносостійкості й корозійної стійкості поверхні виробів

2.7	Газополу- мене загартував- ня	Утворення шару, зміцненого загарту-ванням після нагрі-вання поверхні сталевих виробів полум'ям горючої суміші (аце-тилену, пропану або світильного газу з киснем)	Для підвищення зносостійкості за рахунок підвищення твердості
2.8	Індукційне загартував- ня	Зміцнення загарту-ванням за допоімо-гою нагрівання поверхні сталевих виробу струмом високої час-оти (ТВЧ)	Для підвищення зносостійкості за рахунок підвищення твердості
2.9	Вакуумне осадження	Нанесення шару шляхом осадження атомів або молекул металу або з'єднання на поверхню виробу при їхній сублімації в умовах високого вакууму (залишковий тиск 13, 3–1,3 мПа)	Для поліпшення металевих блиску й підвищення оптичних властивостей поверхні виробів
2.10	Емалюван- ня	Нанесення на поверхню металевих виробів скляної глазури й випал	Для підвищення корозійної стійкості, жароміцності, зносо- стійкості, електроізоляційних властивостей
2.11	Електроіск рове зміцнення	Утворення зміцненого шару за рахунок дифузійного переносу речовини електрода в поверхневий шар виробу в умовах високотемпературного іскрового розряду між виробом і електродом при передачі коливальних рухів від магнітного вібратора на електрод, вібрація якого супроводжується періодичним розмиканням ланцюга, що з'єднує електрод з виробом за допомогою конденсатора, підключеного до джерела струму через опір	Застосовують як спосіб підвищення зносостійкості за рахунок поверхневого зміцнення. Використовують для зміцнення штампів і прес-форм
2.12	Наплавлен- ня	Нанесення шару розплавленого металу на	Для відновлення зношених деталей і створення на поверхні

		оплавлену металеву поверхню шляхом плавлення присад-кового матеріалу теплотою киснево–ацетиленового полум'я, електричної або плазмової дуги й ін.	виробу шаруючи, що володіє підвищеною зносостійкістю, корозійною стійкістю, жароміцністю й іншими властивостями
3	Механічні способи		
3.1	Плакування	Виготовлення аркуша із двох і більшого числа металевих шарів, з'єднаних між собою способом прокатки, зварювання вибухом або литтям	Як плакуючий матеріал використовують корозійно стійку сталь, нікель, монель–метал, мідь, сплав «хастеллой», титан і інші метали, що володіють високою корозійною стійкістю
3.2	Дробоструминне оброблення	Утворення механічно зміцненого шару (наклеп) шляхом бомбардування поверхні виробу металевим дробом	Для підвищення утомної міцності виробів зі зміцненням поверхневого шару на глибину 0,3–0,5 мм
3.3	Напилювання	Утворення на поверхні виробу покриття з нагрітих до плавлення або близького до нього стану часток матеріалу, що розпорошується, з використанням теплоти спалювання горючої суміші або теплоти дугового розряду в газових середовищах.	Для підвищення зносостійкості, корозійної стійкості, жароміцності або для відновлення зношених деталей. У якості напилювального матеріалу використовують метали, сплави, з'єднання металів і інші матеріали

Додаток Б
Таблиця Б 1.

Деякі фізичні властивості хімічних елементів

№ п/п	Символ елемента	Назва	Агрегатний стан	Температура плавлення, °C	Температура кипіння, °C
1	Ac	Актиній	Тв. Рідк.	1040 -	- 2477
2	Ag	Срібло	Твердий Рідк.	960,8 -	- 2184
3	Al	Алюміній	Тверд. Рідк.	660,1 -	- 2486
4	As кристалічний	Миш'як	Тверд. Рідк.	814 (36атм) -	Загоряння (615)
5	чорний		Тверд. Рідк.	...	-
6	жовтий		Тверд. Рідк.	...	-
7	Am	Америцій	Тверд. Рідк.	995 -	- 2606
8	Au	Золото	Тверд. Рідк.	1063 -	- 2947
9	B	Бор	Тверд. Рідк.	2300 -	- 2550
10	Ba	Барій	Тверд. Рідк.	710 -	- 1640
11	Be	Берилій	Тверд. Рідк.	1285 -	- 2970
12	Bi	Вісмут	Тверд. Рідк.	271,3 -	- 1560
13	Br	Бром	Тверд. Рідк.	-7,2 -	- 58,8
16	C	Вуглець	Тверд.	...	Загоряння

			Алмаз		3700
17			Графіт	...	-
18	Ca	Кальцій	Тверд. Рідк.	851 -	- 1482
19	Cd	Кадмій	Тверд. Рідк.	321,03 -	- 767
20	Ce	Церій	Тверд. Рідк.	804 -	- 3470
21	Co	Кобальт	Тверд. Рідк.	1493 -	- 3100
22	Cr	Хром	Тверд. Рідк.	1890 -	- 2480
23	Cs	Цезій	Тверд. Рідк.	28,5 -	- 705
24	Cu	Мідь	Тверд. Рідк.	1083 -	- 2600
25	Dy	Диспрозій	Тверд. Рідк.	1380 -	- 2330
26	Er	Ербій	Тверд. Рідк.	1525 -	- 2390-
27	Eu	Європій	Тверд. Рідк.	826 -	- 1430
28	Fe	Залізо	Тверд. Рідк.	1539 -	- 3200
29	Ga	Галій	Тверд. Рідк.	29,8 -	- 2230
30	Gd	Гадоліній	Тверд. Рідк.	1312 -	- 2830
34	Ge	Германій	Тверд. Рідк.	936 -	- 2700
35	Hf	Гафній	Тверд. Рідк.	2222 -	- 5400

36	Hg	Ртуть	Тверд. Рідк.	-38,89 -	- 357,25
37	Ho	Гольмій	Тверд. Рідк.	1500 -	- 2380
38	In	Індій	Тверд. Рідк.	156,4 -	- 2000
39	Ir	Ірідій	Тверд. Рідк.	2450 -	- 5300
40	K	Калій	Тверд. Рідк.	63,55 -	- 760
41	La	Лантан	Тверд. Рідк.	920 -	- 3470
42	Li	Літій	Тверд. Рідк.	179 -	- 1370
43	Lu	Лютецій	Тверд. Рідк.	1675 -	- 2680
44	Mg	Магній	Тверд. Рідк.	651 -	- 1107
45	Mn	Марганець	Тверд. Рідк.	1244 -	- 2095
46	Mo	Молібден	Тверд. Рідк.	2620 -	- 4800
47	Na	Натрій	Тверд. Рідк.	97,83 -	- 882,9
48	Nb	Ніобій	Тверд. Рідк.	2500 -	- 4927
49	Nd	Неодим	Тверд. Рідк.	1024 -	- 3210
50	Ni	Нікель	Тверд. Рідк.	1453 -	- 2900
51	Os	Осмій	Тверд. Рідк.	3000 -	- 5500
52	Pb	Свинець	Тверд.	327,4	-

			Рідк.	-	1740
53	Pd	Палладій	Тверд. Рідк.	1552 -	- 3980
54	Po	Полоній	Тверд. Рідк.	254 -	- 962
55	Pr	Празеодим	Тверд. Рідк.	935 -	- 3017
56	Pt	Платина	Тверд. Рідк.	1769 -	- 4530
57	Pu	Плутоній	Тверд. Рідк.	637 -	- 3235
58	Ra	Радій	Тверд. Рідк.	960 -	- 1140
59	Rb	Рубідій	Тверд. Рідк.	38,5 -	- 696
60	Re	Реній	Тверд. Рідк.	3180 -	- 5900
61	Ro	Родій	Тверд. Рідк.	1960 -	- 4500
62	Ru	Рутеній	Тверд. Рідк.	2250 -	- 4900
63	Sb	Сурьма	Тверд. Рідк.	630,5 -	- 1640
64	Sc	Скандій	Тверд. Рідк.	1539 -	- 2700
65	Se	Селен	Тверд. Рідк.	170-220 -	- 685
66	Si	Кремній	Тверд. Рідк.	1423 -	- 2600
67	Sm	Самарій	Тверд. Рідк.	1072 -	- 1670
68	Sn	Олово	Тверд. Рідк.	231,9 -	- 2270

69	Sr	Стронцій	Тверд. Рідк.	770 -	- 1380
70	Ta	Тантал	Тверд. Рідк.	2996 -	- 5300
71	Tb	Тербій	Тверд. Рідк.	1368 -	- 2480
72	Tc	Технецій	Тверд. Рідк.	2140	-
73	Te	Телур	Тверд. Рідк.	449,8 -	- 990
74	Th	Торій	Тверд. Рідк.	1750 -	- >3500
75	Ti	Титан	Тверд. Рідк.	1665 -	- 3227
76	Tl	Талій	Тверд. Рідк.	303 -	- 1457
77	Tm	Тулій	Тверд. Рідк.	1600 -	- 1720
78	U	Уран	Тверд. Рідк.	1130 -	- 3813
79	V	Ванадій	Тверд. Рідк.	1900 -	- 3400
80	W	Вольфрам	Тверд. Рідк.	3410 -	- 5930
81	Y	Ітрій	Тверд. Рідк.	1525 -	- 3025
82	Yb	Ітербій	Тверд. Рідк.	824 -	- 1320
83	Zn	Цинк	Тверд. Рідк.	419,5 -	- 906
84	Zr	Цирконій	Тверд. Рідк.	1862 -	- 3580

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В.Е. Минайчев. Нанесение пленок в вакууме - М.: Высшая школа, 1989. - 106 с.
2. Данилин Б.С. Получение тонкопленочных элементов микросхем. - М., 1977.
3. Кузнєцов В.И., Немилов Н.Ф., Шемякин В.Е. Эксплуатация вакуумного оборудования. - М., 1978.
4. Минайчев В.Е. Вакуумное оборудование для нанесения пленок. - С. 1099.
5. Моряков О.С. Устройство и наладка оборудования полупроводникового производства. - М., 1988.
6. Моисеев О.К., Романов А.С. Технология полупроводникового производства. - М., 1984.
7. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Поваров Ю.М., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым электродом. - Красноярськ, 1983.
8. US Patent 4,251,603
9. US Patent 6,800,399
10. Wang; Liya (Ann Arbor, MI), Xu; Chuanjing (Ann Arbor, MI), Miller; John M. (Ann Arbor, MI). Composite material and electrodes made therefrom. United States Patent 7,326,494, Wang , et al. - February 5, 2008.
11. Barker; Jeremy (Shepton-Under-Wychwood, GB), Saidi; M. Yazid (Henderson, NV), Kelley; Tracy E. (Tuscon, AZ). Electrodes comprising mixed active particles . United States Patent 7,041,239. Barker , et al. May 9, 2006
12. Barker; Jeremy (Shipton-Under-Wychwood, GB), Saidi; M. Yazid (Henderson, NV), Swoyer; Jeffrey L. (Henderson, NV). Lithiated molybdenum oxide active materials . United States Patent 6,908,710. Barker , et al. June 21, 2005.
13. Заявка на пат. 20040137326, США, МКИ Н 01М 004 Lithium ion battery and methods of manufacturing same: Заявка на пат. 20040137326, США, МКИ Н 01 М 004 M.Z.Munshi (США); ANDERSON &

CITKOWSKI, P.C. - № 703178; Заявл. 5.11.2003; Оpubл. 23.09.2004, НКИ 429/218.1.

14. Л.С. Палатник, Ю.Ф. Комник. ДАН СССР, 124, 808, 1959.

15. Ю.Ф. Комник. ФТТ, 6, 2897, 1964.

16. Ю.Ф. Комник. ФММ, 16, 867, 1963.

17. N. Gladkich, R. Niedermayer. Kurznachricht der Academie der Wissenschaften in Gottingen, 16, 69, 1965.

18. N.T.Gladkich, R. Niedermayer, K. Spiegel. Phys. Stat. Sol., 15, 181, 1966.

18. Н.Т. Гладких. Автореферат кандидатской диссертации. - Харьковский политехнический институт им. В.И. Ленина, 1962.

19. А.Д. Лежнев, Изв. вузов, Физика, вып. 2, 74, 1970.

20. Л.Н. Александров, А.Н. Коган. В кн.: Диффузия в полупроводниках. ГГУ, - Горький, 1969, стр. 33.

21. В.П. Мигаль, Н.Н. Мигаль, Ю.Г. Сидоров, Л.Н. Александров. В кн.: Процессы роста и структура моно кристаллических слоев полупроводников, ч. 1. «наука», Новосибирск, 1968, стр. 147.

22. Л.С. Палатник, И.И. Папилов. Эпитаксиальные пленки. Физматгиз, - М., 1971.

23. А.С. Иванцов, Е.А. Криворотов, Л.Н. Александров. ФММ, 30, 1162, 1970.

24. L. S. Palatnik. Basic Problems in Thin Films Physics, Gottingen-Vandenhoeck Ruprecht, 1966, s. 92.

25. Л. С. Палатник, И. И. Папилов. Ориентированная кристаллизация. - «Металлургия», - М., 1964.

26. Л. С. Палатник, И.И.Папилов. Эпитаксиальные пленки. - «Наука», - М., 1971.

27. K. L. Chopra. Thin Film Phenomena. McGraw-Hill Book Co, N. Y., 1969; Phys. Stat. Sol., 32, 489, 1969.

28. Б. Я. Пинес. Очерки о металлофизике. - Изд-во Харьковского гос. ун-та, - Харьков, 1961, стр. 198.

29. Б. Я. Пинес, А. И. Бублик. ДАН СССР, 87, 215, 1952.

30. В. Н. Свечников. ФММ, 15, 616, 1963; В кн.: Вопросы физики металлов и металловедения, № 11. Изд-во АН УССР, - Киев, 1960, стр. 28.

31. T. E. Hutchinson. J. Appl. Phys., 36, 270, 1965.
32. K. L. Chopra, M. R. Randlett, R. H. Duff. Phil. Mag., 16, 261, 1967.
33. C Sella, R. Cor pens. C R. Acad. Sci., A-B, 265, 410, 1967.
34. Н. Т. Гладких, И. Е. Проценко, В. И. Хоткевич. ДАН УССР, № 7, 668, 1971.
35. P. Denbigh, R. B. Marcus. J. Appl. Phys, 37, 4325, 1966.
36. R. B. Marcus, S. Qui gley. Thin Solid Films, 2, 467, 1968.
37. Л. С. Палатник, О.А. Оболянинова, М.Н. Набока. Заводская лаборатория, 3, 299, 1972.
38. Л. С. Палатник, О. А. Оболянинова, М. Н. Набока, Н. Т. Гладких, В, И. Хоткевич. - Изв. АН СССР, серия Металлы, 6, 171, 1972.
39. Л. С. Палатник, О. А. Оболянинова, М. Н. Набока, Н. Т. Гладких. Кристаллография, 17, 1222, 1972.
40. J. Berkowitz, W. A. C hup k a, M. G. Inghrarn. J. Chem. Phys., 27, 87, 1957.
41. G. Horz. Z. Metallkunde, 59, 283, 1968.
42. В. Н. Агеев, Н. И. Ионов. ЖТФ, 38, 1149, 1968.
43. Я. М. Фогель. УФН, 91, 75, 1967.
44. В. К. Григорович. В кн.: Физико-химические исследования жаропрочных сплавов. - «Наука», - М., 1968, стр. 40.
45. Г. В. Гель д, С. И. Алямовский, И. И. Матвеев. ФММ, 9, 315, 1960; ЖСХ, 2, 301, 1961.
46. М. Канье. В кн.: Окисление металлов, т. 1. - «Металлургия», М. - 1968, стр. 366.

Навчальне видання

Калинушкін Євген Павлович
Федоркова Наталія Миколаївна
Синиціна Юлія Петрівна
Балакін Олександр Анатолійович
Горуля Микола Михайлович
Савченко Петро Терентійович
Підгорна Катерина Дмитрівна
Мілаков Володимир Олександрович
Чигиринський Роман Юрійович

Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання

Навчальний посібник з грифом МОНУ

Тем. план 2009, поз. 42

Підписано до друку 29.05.09. Формат 60x84 1/16. Папір друк. Друк
плоский.

Облік.-вид. арк. 10,29. Умов. друк. арк. 10,17. Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ