

## **Методы получения и механизмы роста твердых тонких пленок неорганических материалов**

Удивительный прогресс в микро- и оптоэлектронике, преобразовавший информационный мир за короткий период непосредственно связан с развитием тонкопленочной технологии

При выращивании пленки технологи контролируют параметры процесса: материал и структура подложки, температура, состав пара, интенсивность его поступления и т.д.

Обычно, параметры подбираются эмпирически. Однако, усложнение по составу и по структуре пленок, (пленки, содержащие квантовые точки, квантовые нити) требует анализа процессов роста тонких пленок.

## Тонкие пленки

Проявление «тонкопленочного состояния» через размерный эффект (фазовый, структурный, субструктурный, ориентационный и практически всех физических свойств) приводит нас к физическому определению: тонкая пленка - это двумерный объект любой структурно-морфологической организации (дискретная, непрерывная, лабиринтная, компактная) средней толщины  $\langle t \rangle$  при которой проявляется размерный эффект соответствующего свойства.

## Тонкие пленки

Средняя толщина пленки определяется через ее объем и площадь занимаемой поверхности:  $\langle t \rangle = V/S$ . Толщину пленки характеризуют также количеством атомных слоев ( $\theta$ ). Для субмонослойных покрытий  $\theta < 1$ .

Таким образом, по одному свойству при достижении некоторой величины  $\langle t \rangle_k$  пленка может рассматриваться как тонкая, по другому - нет, когда это свойство характеризуется величиной, соответствующей справочным данным для данного материала (так называемого «массивного» материала).

# **Методы получения твердых тонких пленок неорганических материалов**

Практически всё многообразие видов роста пленок реализуется в условиях вакуумной конденсации.

Методы получения твердых тонких пленок неорганических материалов можно разделить на следующие группы: физические, химические и физико-химические.

## **Методы первой группы.**

Перенос (транспорта) вещества от источника к поверхности подложки, не сопровождающиеся химическими реакциями. Методы этой группы базируются на двух основных процессах: образование паровой фазы вещества источника и физическое осаждение (конденсация) из пара на поверхности подложки.

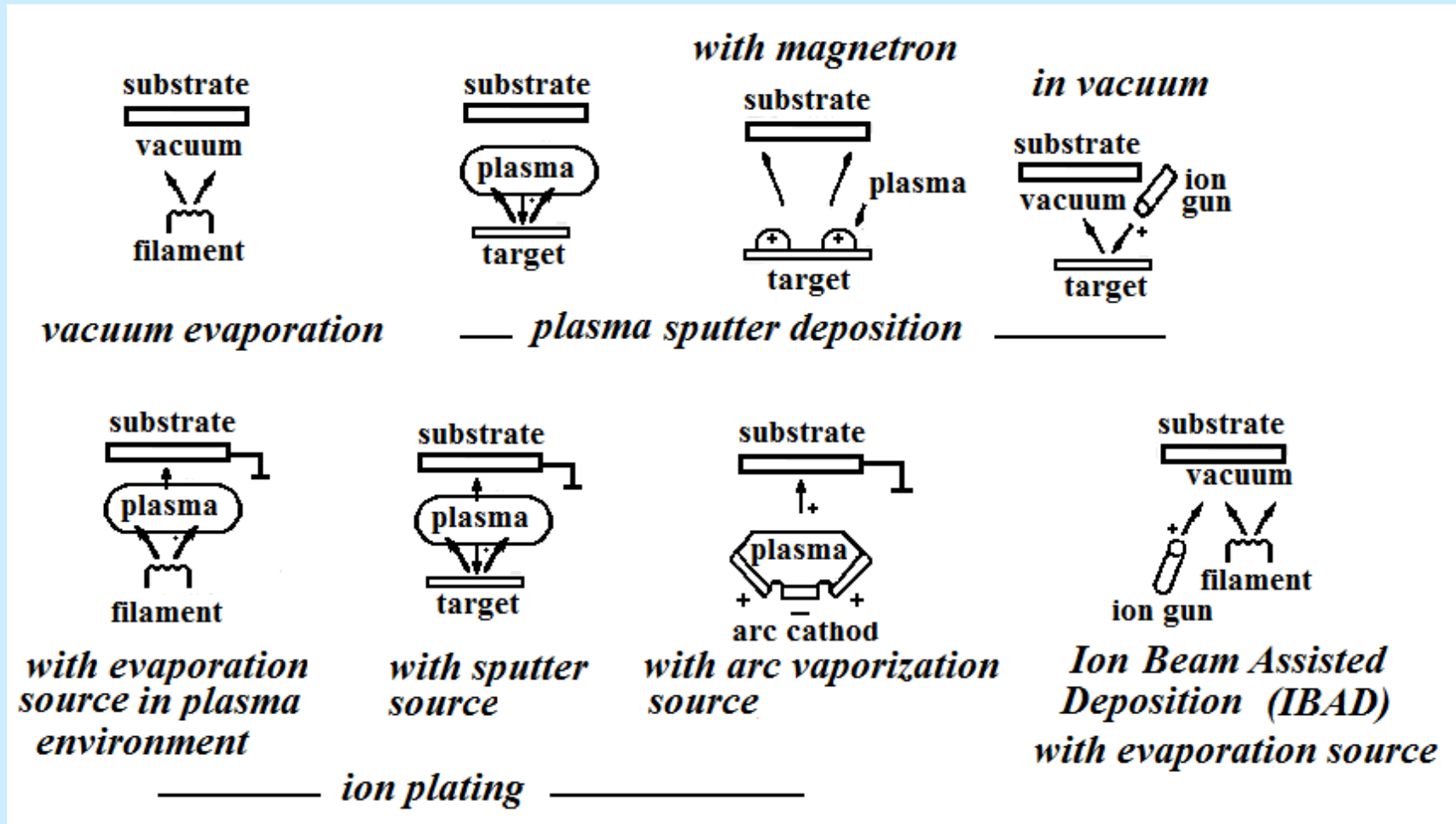
## **Методы второй группы.**

Химические реакции различных типов: химическое осаждение из газовой (паровой) фазы, химическое взаимодействие подложки с газовой средой (например, окисление), осаждение из раствора (расплава), электрохимическое осаждение, твердофазные реакции.

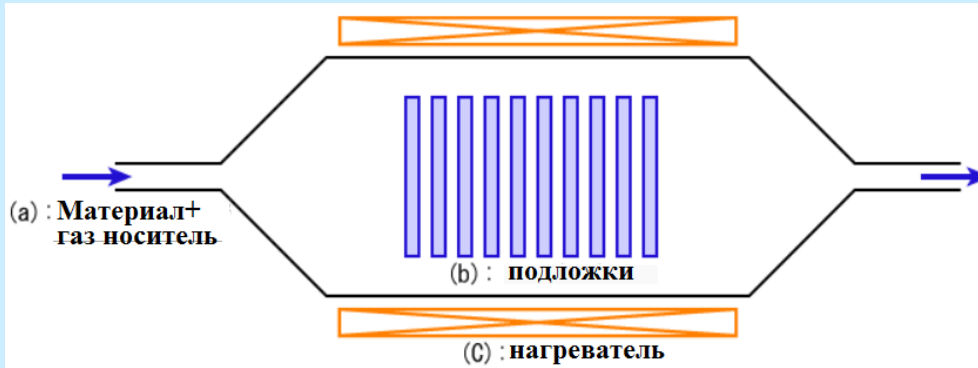
## **Методы третьей группы.**

Физико-химические методы базируются на сочетании физических процессов создания паровой фазы из компонентов данного материала (испарением или распылением) и процессов химического взаимодействия его в паровой или твердой фазе с другими компонентами материала: катодное распыление в активном газе (реактивное катодное распыление), термическое испарение и конденсация в высоком вакууме с последующей термообработкой сконденсированной фазы в соответствующей активной газовой среде, термическое испарение и конденсация в активной газовой среде.

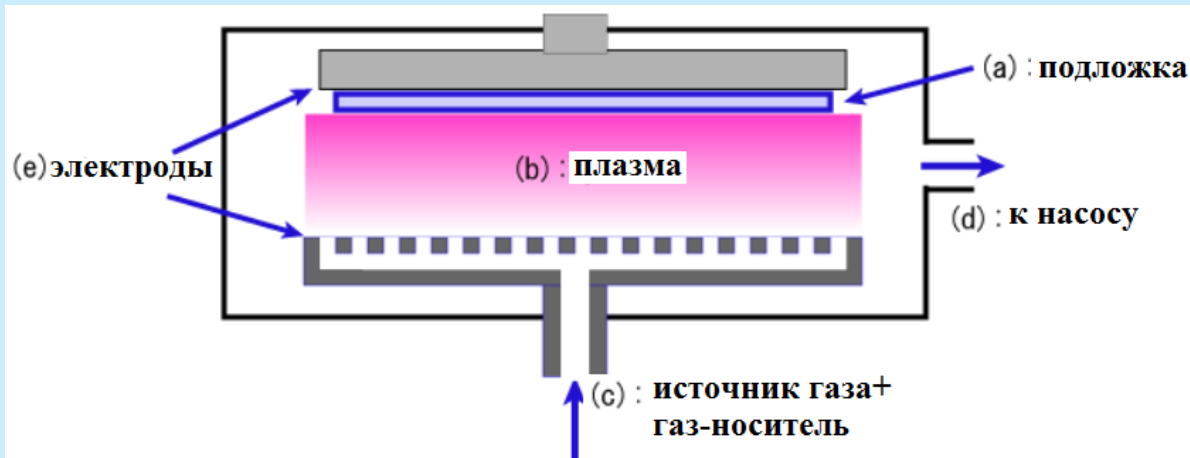
**Напыление конденсацией из паровой (газовой) фазы** (*physical vapour deposition; PVD*) обозначает группу методов напыления тонких плёнок в вакууме, при которых покрытие получается путём прямой конденсации пара наносимого материала. Имеется несколько основных форм PVD : ионное осаждение, вакуумное испарение, осаждение распылением.



**химическое осаждение из газовой фазы ( CVD-процесс (*Chemical vapor deposition* )** Различные виды CVD широко используются и различаются по способам запуска химических реакций и по условиям протекания процесса.



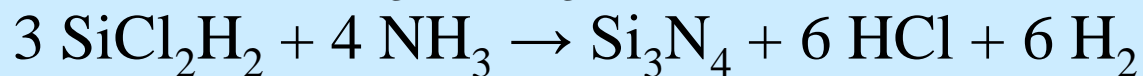
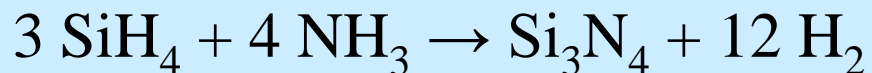
- *CVD при атмосферном давлении (Atmospheric Pressure chemical vapor deposition (APCVD))* — CVD-процесс проходит при атмосферном давлении;
- *CVD при пониженном давлении (Low pressure chemical vapor deposition -* процесс при давлении ниже атмосферного;
- *Вакуумный CVD (Ultra high vacuum chemical vapor deposition (UHVCVD))* — CVD-процесс проходит при очень низком давлении, обычно ниже  $10^{-6}$  Па;
- *CVD с участием аэрозоля (Aerosol Assisted Chemical vapor deposition (AACVD))* — CVD-процесс в котором прекурсоры транспортируются к подложке с помощью аэрозоля;
- *CVD с прямой инжекцией жидкости (Direct liquid injection chemical vapor deposition (DLICVD))*



- *CVD активированный микроволновой плазмой (Microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD));*
- *Усиленный плазмой CVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)), плазма используется для увеличения скорости реакции прекурсоров;*
- *Усиленный непрямой плазмой CVD (Remote plasma-enhanced CVD (RPECVD)).*

## Нитрид кремния

Нитрид кремния часто используют как изолятор и химический барьер при производстве интегральных микросхем. Используют следующие две реакции:





# Вакуумно – плазменные методы (PVD)

## Характеристики плазмы и процессы на поверхности твердого тела

**Процессы, проходящие вблизи поверхности**, влияют на скорость нанесения материала и стехиометрию получаемой пленки, а процессы, протекающие в приповерхностном слое, обуславливают образование дефектов формируемой структуры и качественных показателей покрытия (адгезии пленки к подложке, её плотности и т.д.).

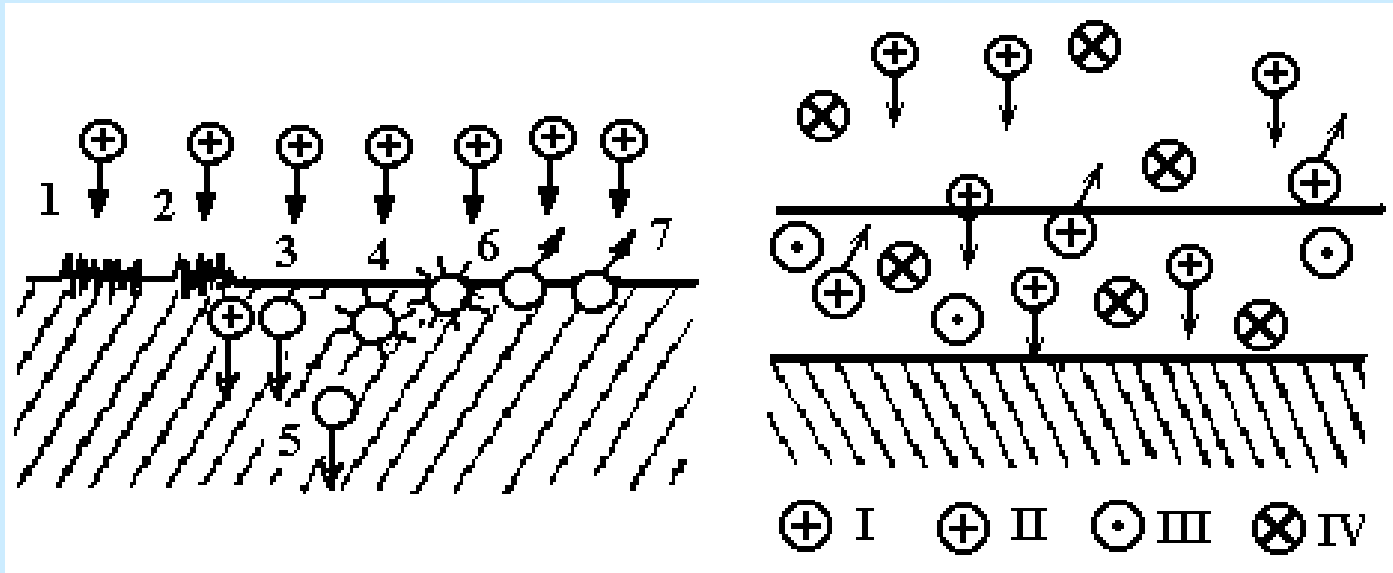
У иона, сталкивающегося с поверхностью, имеется большой выбор в конечном исходе процесса столкновения. Вероятность каждого из процессов сложным образом зависит: от свойств самого иона (масса, величина заряда), скорости его движения и угла столкновения с поверхностью, а также от состава, температуры, физико-энергетических свойств, топографии поверхностного слоя.

## Процессы роста покрытия

Для понимания процессов роста исследовалась кинетика фазовых переходов первого рода – сложный многостадийный процесс. К таким фазам относят стадии зародышеобразования, сепаратного роста зародышей новой фазы, коалесценцию и позднюю стадию – оствальдовское созревание, на которой рост более крупных островков осуществляется за счет растворения более мелких.

Указанные процессы имеют совершенно различные масштабы времени. Эта иерархия времен означает, что быстрые процессы успевают подстроиться под медленные.

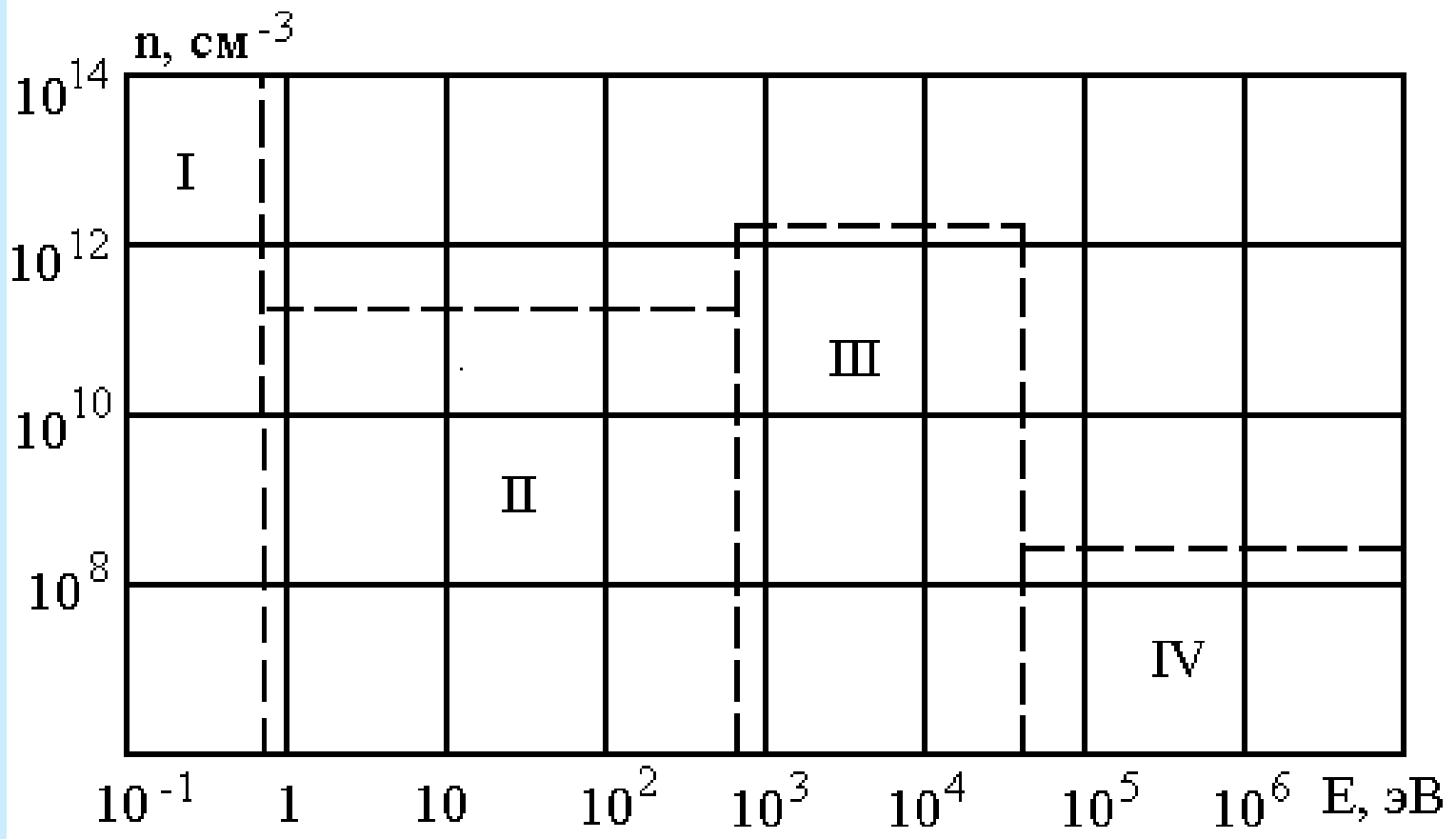
## Процессы, протекающие на поверхности, соприкасающейся с плазмой.



I - первичные ионы; II - вторичные ионы; III - вторичные электроны; IV - распыляемые частицы

Элементарные процессы при взаимодействии плазмы с поверхностью твердого тела: а - на поверхности и в приповерхностной зоне; б - у поверхности. I - химические реакции; 2 - изменение топографии поверхности; 3 - сорбция атомов и ионов; 4 - дефектообразование; 5 - имплантация; 6 - десорбция; 7 - распыление

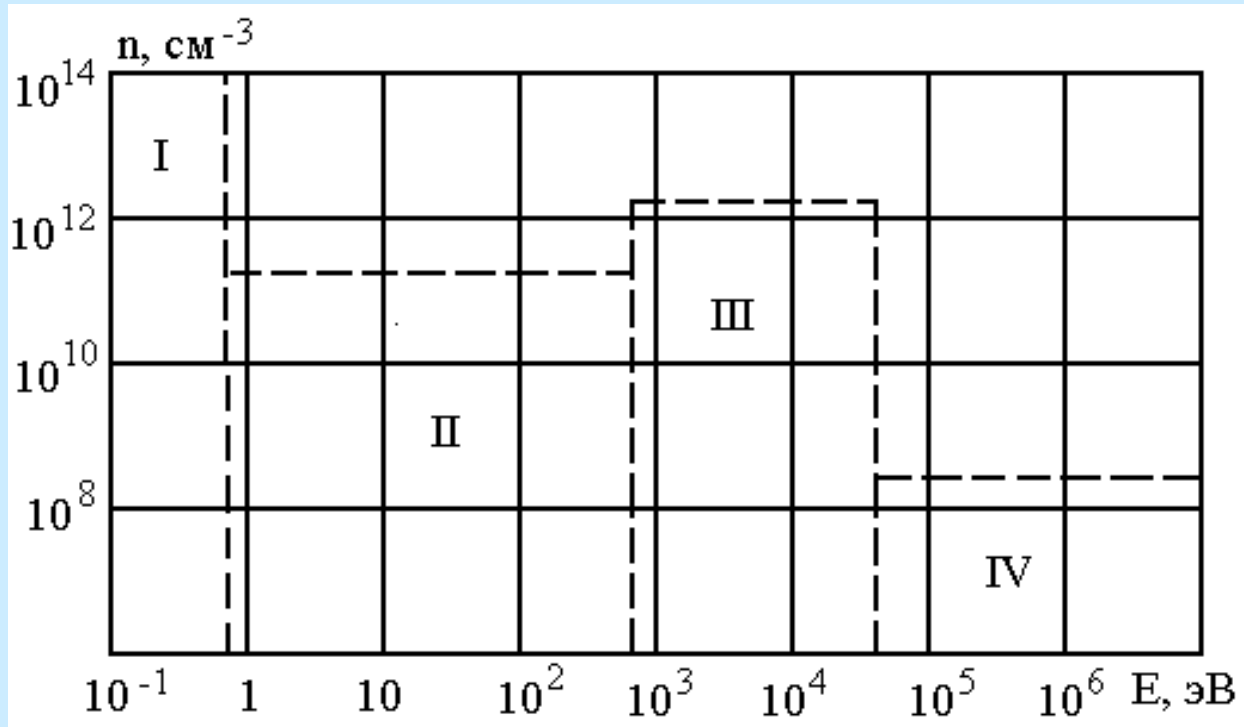
## Классификация методов вакуумной технологии .



Основные параметры, процесса - энергия  $E_i$  и плотность тока ускоренных ионов  $\sim n$ , определяющие возможность осуществления различных технологических процессов.

Сверху область параметров на диаграмме ограничена линией, соответствующей допустимой плоскости потока мощностью  $q=10^5 \text{ Вт/см}^2$ , которая ещё может быть снята принудительным охлаждением.

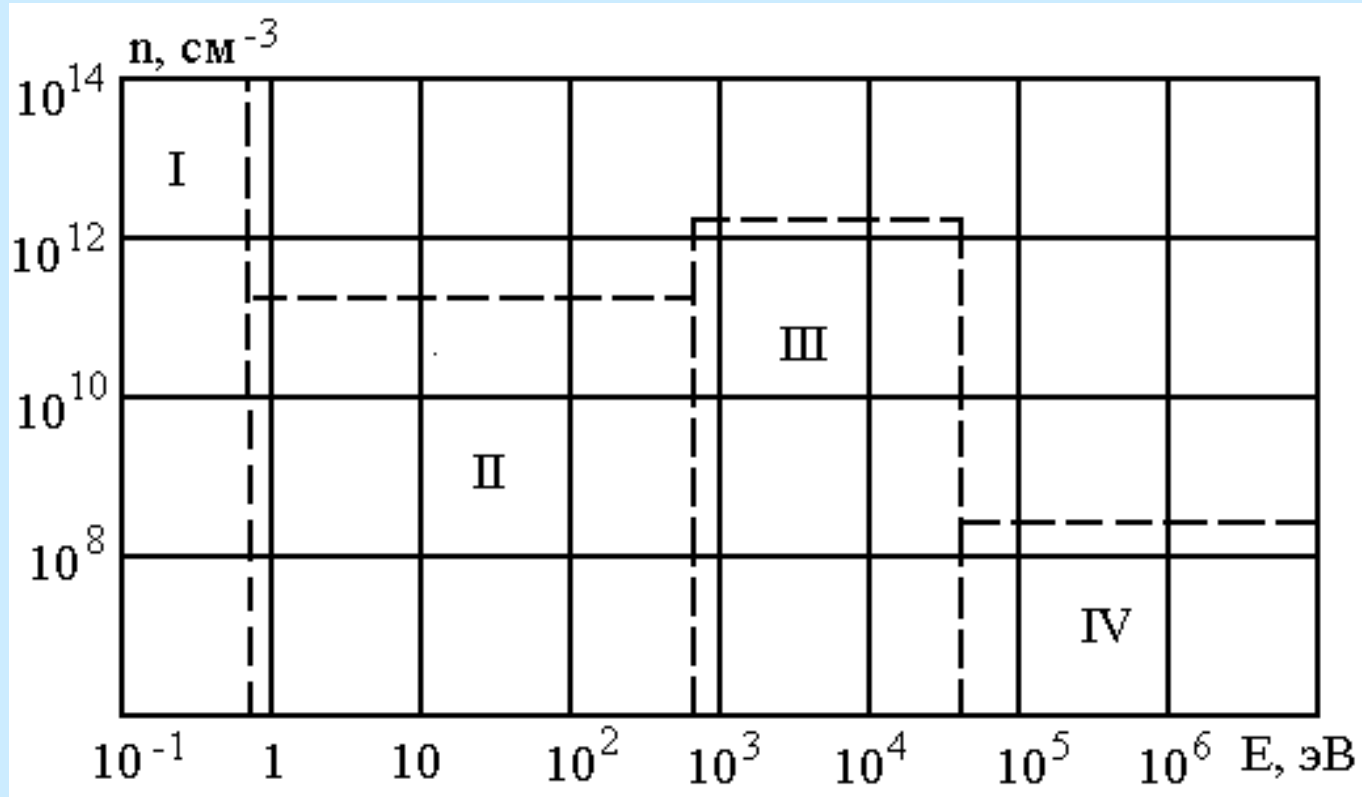
## Классификация методов вакуумной технологии .



Область I диаграммы ( $E < 1$ ) эВ соответствует процессам с тепловой природой (традиционные методы химии и металлургии, включая низкотемпературные плазменные процессы).

**Для вакуумно-плазменной технологии нанесения покрытий эта область соответствует вакуумному испарению и конденсации.**

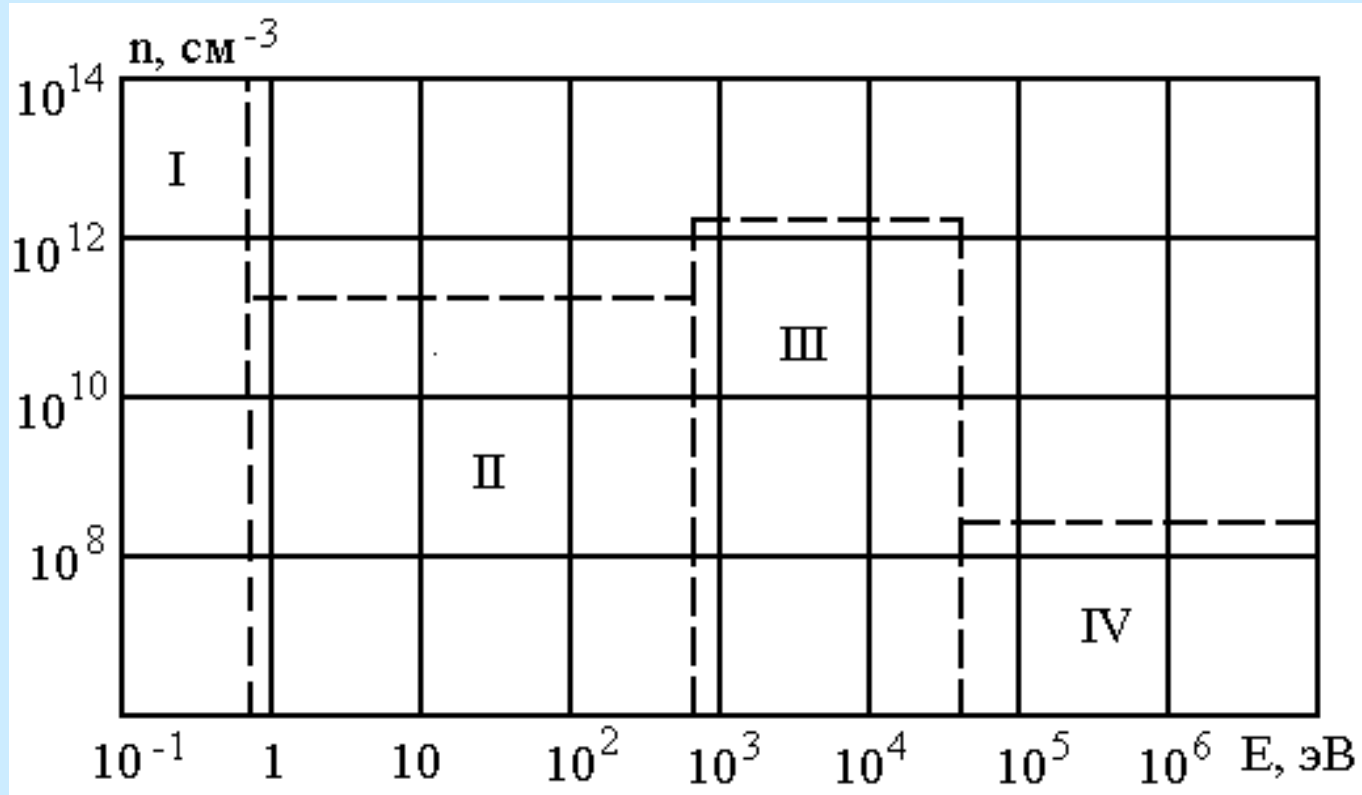
## Классификация методов вакуумной технологии .



Область II диаграммы ( $E \sim 10^0 - 10^3$ ) эВ. Основным эффектом является конденсация из ускоренного ионного потока.

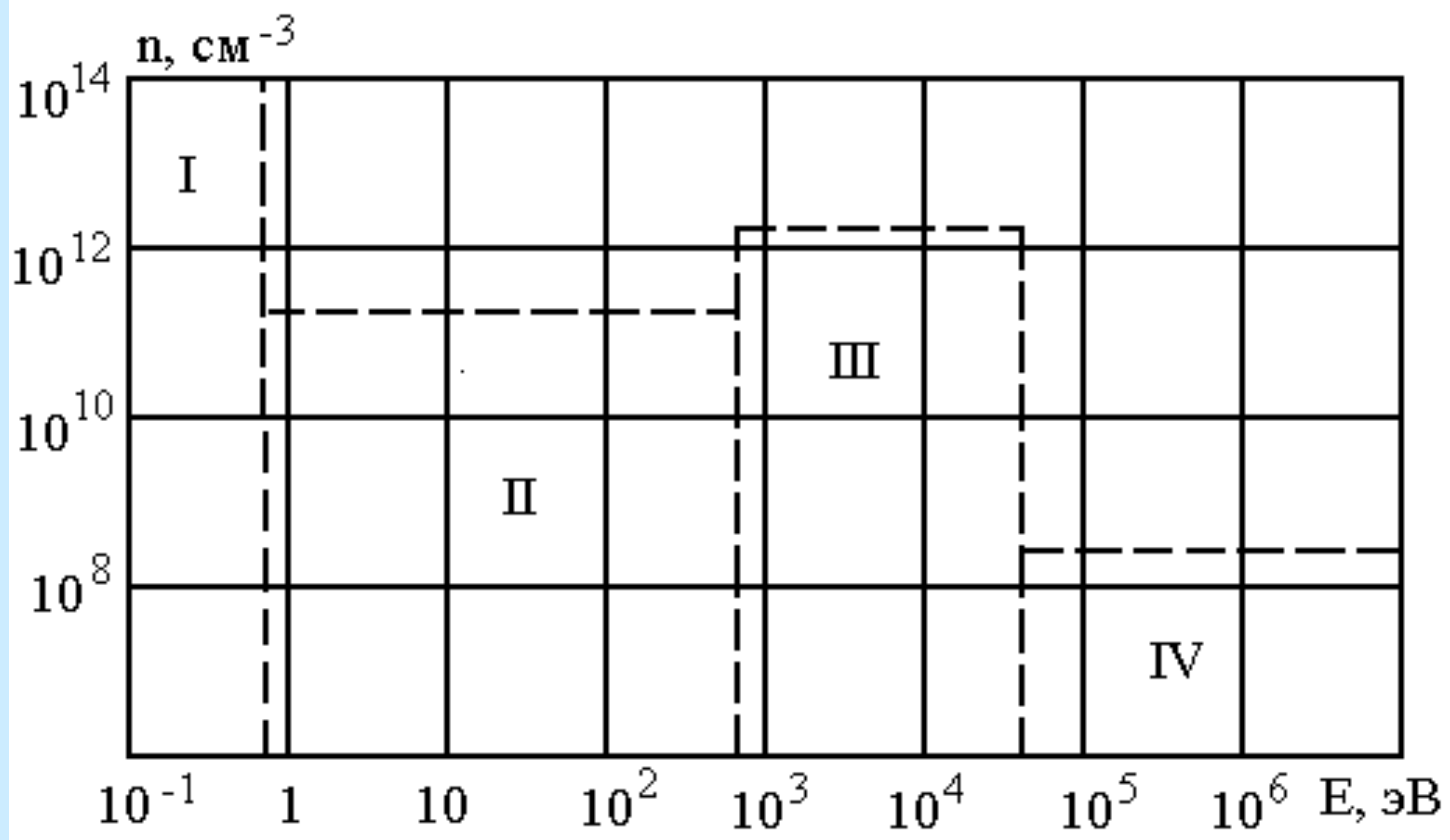
Эти процессы соответствуют ионному осаждению (иногда называемые конденсацией с ионной бомбардировкой, метод КИБ).

## Классификация методов вакуумной технологии .



Область III диаграммы ( $E \sim 10^3 - 10^4$ ) эВ. При этих энергиях возрастает распыление поверхности, и начинают проявляться эффекты внедрения ионов вглубь кристаллической решетки. Эта область энергии соответствует процессам ионного травления, катодного распыления, ионной очистки.

## Классификация методов вакуумной технологии .



Область IV диаграммы ( $E \sim 5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^7$ ) эВ.

**Эта область энергии соответствует процессам ионного внедрения или имплантации ионов.**



# Индивидуальное задание:

## методы нанесения вакуумных защитных покрытий

- 1. Термическое испарение и конденсация.**
- 2. Катодное распыление и конденсация.**
- 3. Ионное осаждение покрытий.**
- 4. Ионная имплантация.**

### Алгоритм выполнения задания и подготовки отчета.

1. Принцип метода.
2. Блок-схема установки, спецификация. Основные характеристики. Пример изготовленного оборудования.
2. Энергетические характеристики процесса. Параметры осаждаемых частиц, условия на поверхности конденсации.
3. Возможный состав и свойства пленок, получаемых в результате процесса. Пример.
4. Преимущества и недостатки метода, чем они определяются. Границы применимости метода.
5. Пример использования метода. Литературные источники, анализ.
6. Отчет представляется в письменном и электронном виде: формат **.doc** или **.rtf**
7. Публичная защита отчета.

# Классификация методов нанесения вакуумных защитных покрытий

Вариант	Метод	Процесс
1	<i>Термическое испарение и конденсация</i>	Резистивное испарение
		Испарение электронным пучком
2	<i>Термическое испарение и конденсация</i>	Лазерное испарение
		Испарение взрывом
3	<i>Катодное распыление и конденсация</i>	Диодная система
		Триодная система
4	<i>Катодное распыление и конденсация</i>	Магнетронное распыление (DC, impuls)
	<i>Катодное распыление и конденсация</i>	Ионное распыление
5	<i>Катодное распыление и конденсация</i>	Высокочастотное магнетронное распыление
6	<i>Ионное осаждение</i>	Дуговой разряд в вакууме
		Осаждение в тлеющем разряде
7	<i>Ионное осаждение</i>	Осаждение их пучка ионов
		Высокочастотный разряд
8	<i>Ионная имплантация</i>	Имплантация из плазмы
9	<i>Ионная имплантация</i>	Имплантация с помощью источников ионов