

Технологични процеси за получаване на функционални покрития в микро- и наносистемите. Методи за отлагане на слоеве във вакуум (PVD процеси).

Съдържание

- Същност на физическото отлагане от газова фаза (Physical Vapor Deposition - PVD)
- Механизъм на вакуумните процеси - необходимост от създаване на вакуумна среда
- Термично, електронно-лъчево и взривно изпарение
- Разпрашване във вакуум - Постояннотоково (DC), Високочестотно (RF), Магнетронно, Реактивно
- Технологично оборудване, особености, изисквания и основни зависимости при различните видове вакуумно изпарение и разпрашване

Видове тънки слоеве (с наноразмерна дебелина):

- проводящи - свързващи проводници (шини), контактни площадки;
- полупроводникови - за фотодетектори, светоизлъчващи, газочувствителни, чувствителни на температурни промени и промени в налягането и др. преобразувателни функции;
- диелектрични - изолация между металizacionни нива, кондензаторен диелектрик, пасивиращ (защитен) слой;

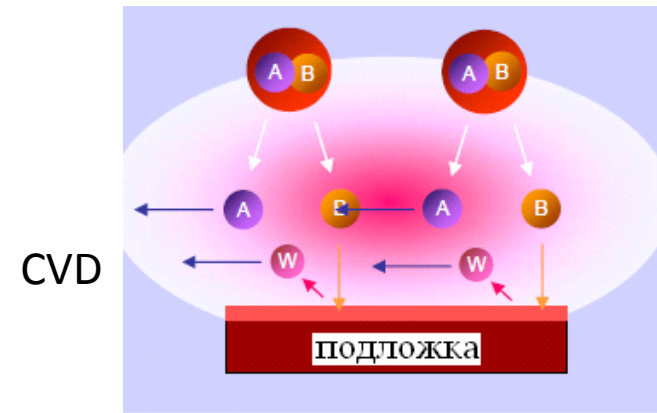
Видове подложки – силициева, керамична, стъклена, кварцова, гъвкава

Критерий за избор на метод за получаване на тънки слоеве:

- температура на топене на материалите;
- температурни коефициенти на линейно разширение на материалите

Методи за получаване на наноразмерни слоеве

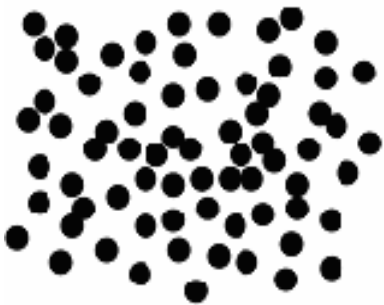
- Физическо отлагане от газова фаза - PVD (Physical Vapor Deposition) – във вакуум;
- Химическо отлагане от паро-газова фаза - CVD (Chemical Vapor Deposition) – в среда на поток от химични вещества под налягане.



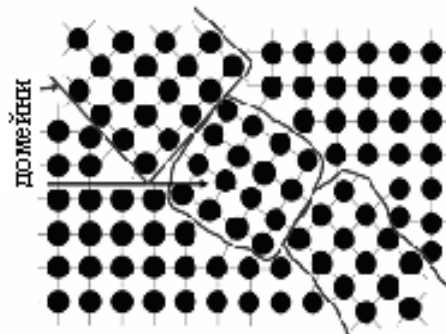
A и B - прекурсори
W - вторичен продукт

Възможност за контрол на химичен състав, дебелина и микроструктура на слоя на атомно ниво, което позволява прецизна настройка на електрофизичните свойства и варирането им в широки граници.

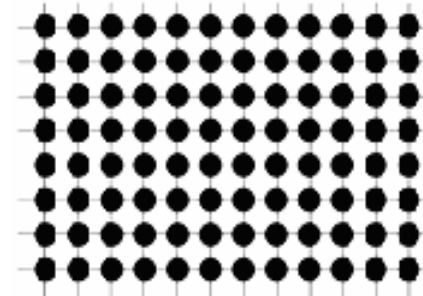
аморфна структура



полукристална структура

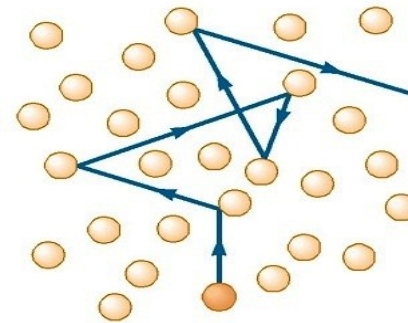


монокристална структура



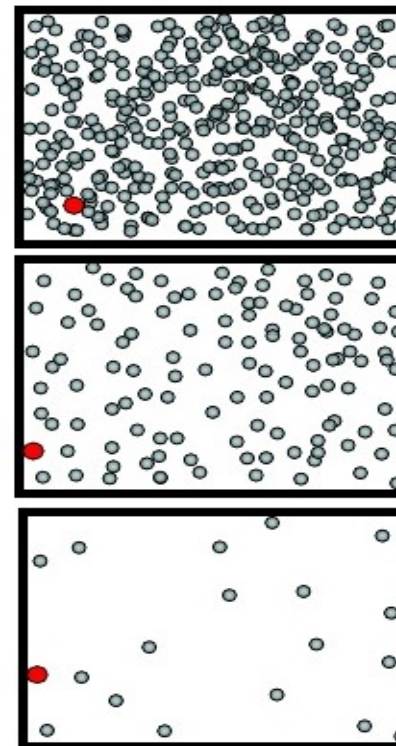
Механизъм на вакуумните процеси - необходимост от създаване на вакуумна среда

- постигане на голям среден свободен пробег на частиците на материала;
- отстраняване на газовете и замърсяванията от обема на камерата.



Нива на вакуума

- нисък вакуум (760 Torr до 25 Torr)
- среден вакуум (25 Torr до $1 \cdot 10^{-3}$ Torr)
- висок вакуум (10^{-3} до 10^{-9} Torr)



760 Torr = 1 атмосфера или 101.3 kPa

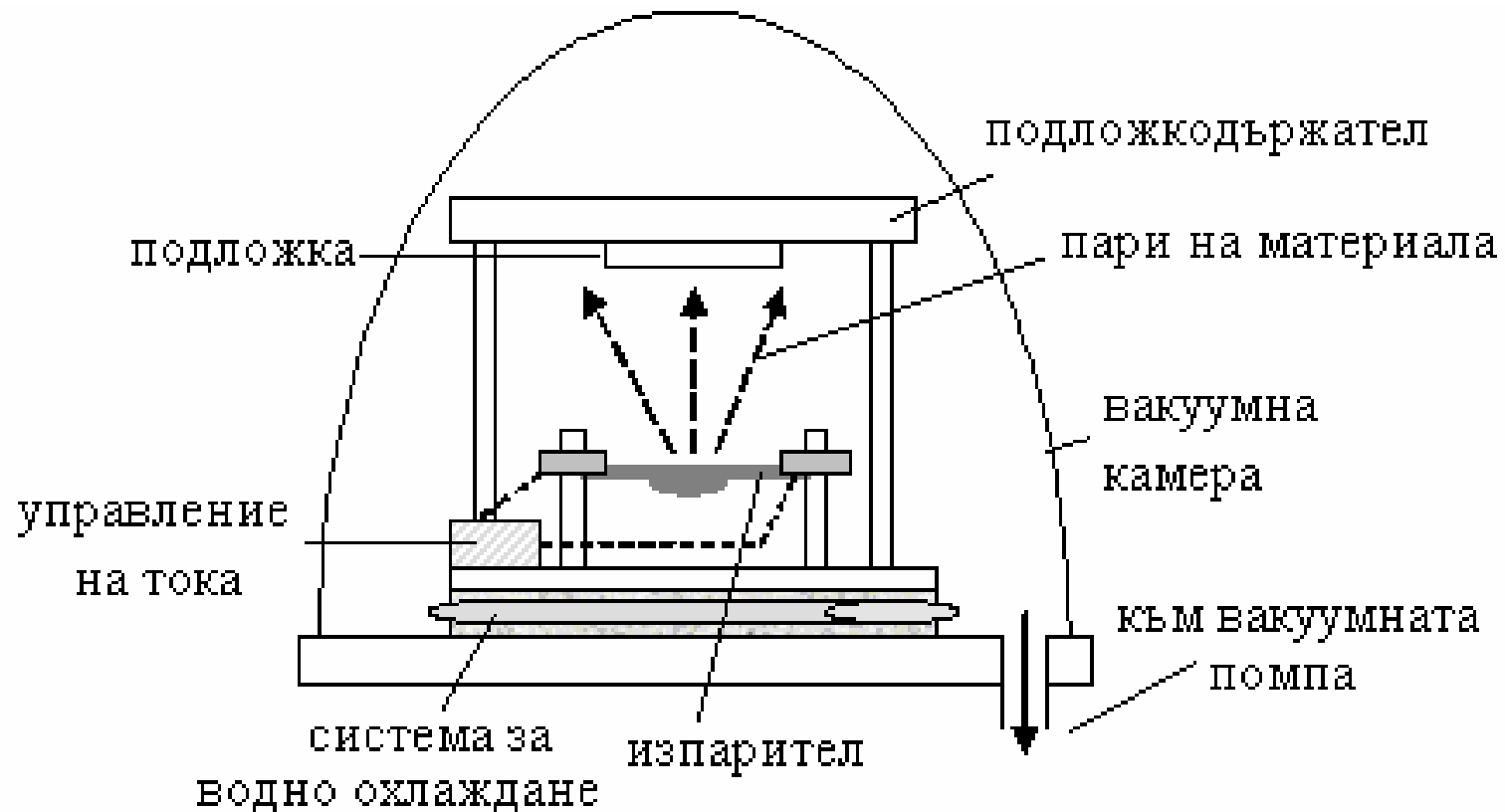
Вакуумното нанасяне се характеризира с две основни разновидности – **изпарение** и **разпрашване**.

Изпарението във вакуум може да бъде едно от следните три вида:

- термично (thermal evaporation);
- електронно-лъчево (electron beam evaporation);
- взривно (flash evaporation).

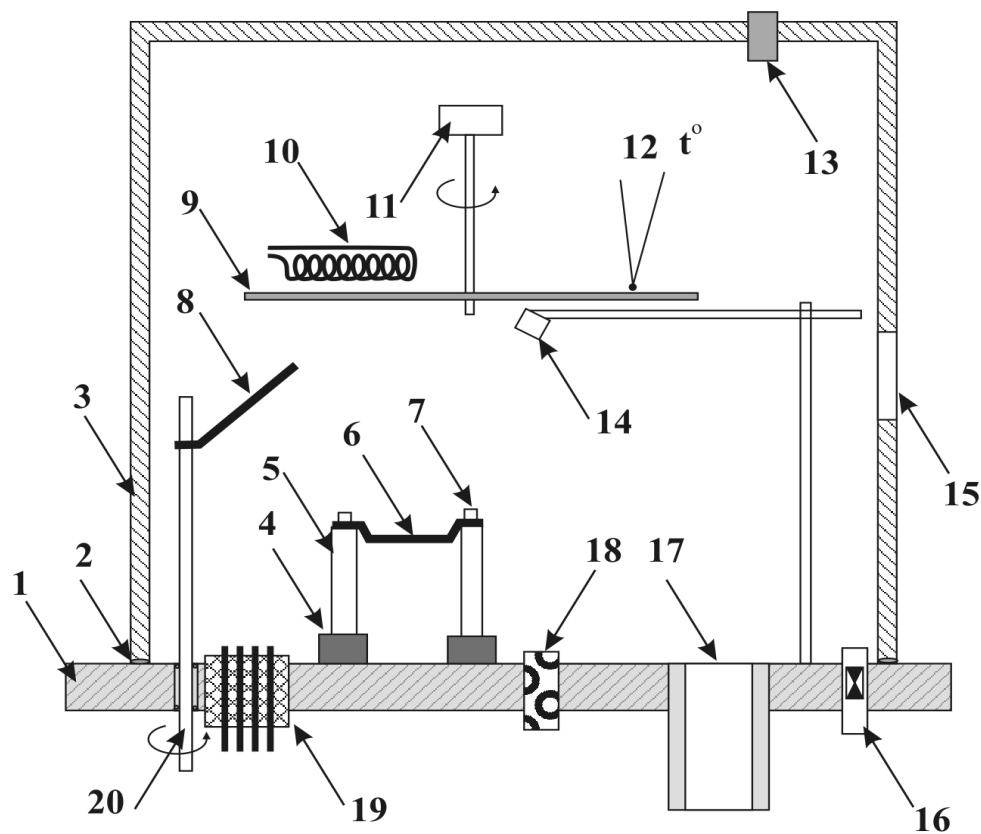
Разпрашване във вакуум (sputtering)

- Постояннотоково
- Високочестотно
- Магнетронно
- Реактивно



Принцип на термичното изпарение на
еднокомпонентен слой във вакуум

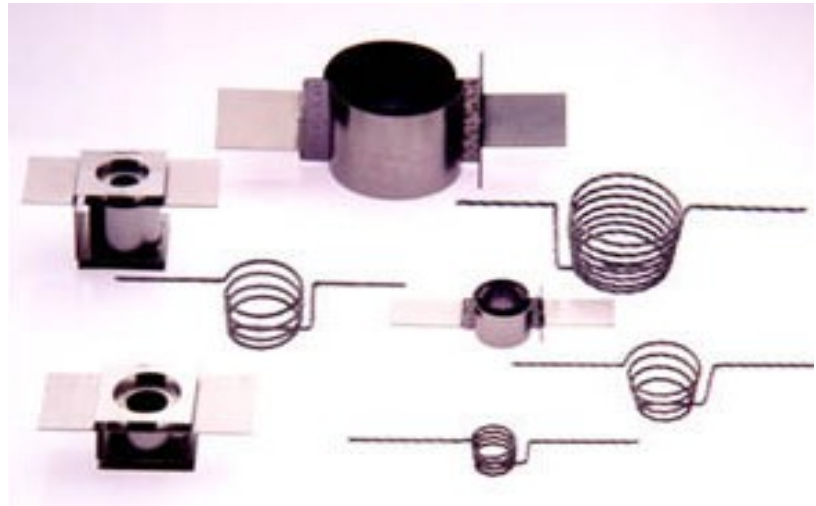
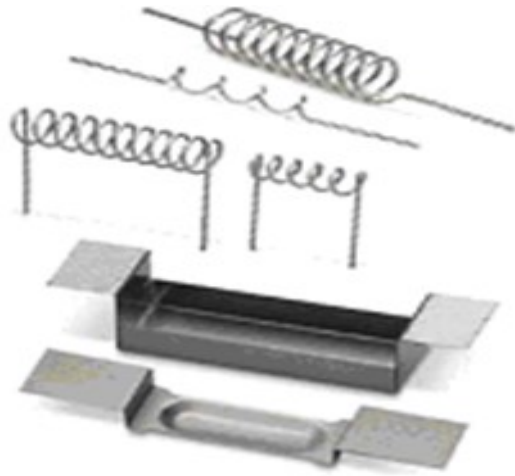
Термично изпарение



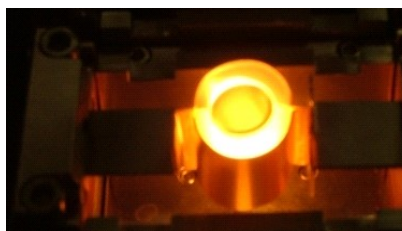
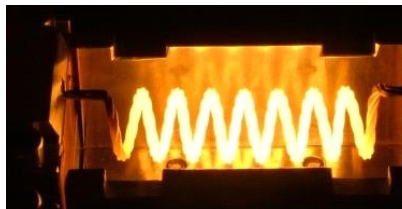
Принцип на термичното изпарение на еднокомпонентен слой във вакуум

1 – основа на вакуумната камера, 2 – вакуумно уплътнение на капака, 3 – капак на камерата, 4 – водоохлаждаем преходник/държател, 5 – токопроводяща колона държател, 6 – изпарител, 7 – фиксатор на изпарителя, 8 – въртящ се сенник (екран), 9 – въртящ се държател на пластини, 10 – нагревател, 11 – двигател, 12 – измерителна термодвойка, 13 – измерител на вакуума, 14 – измерител на дебелина/скорост, 15 – прозорец за наблюдение, 16 – вентил за напускане на газ, 17 – вакуумен преход към помпата, 18 – преходник за подаване на охлаждаща вода, 19 – вакуумен преходник за електрически връзки, 20 – въртящ се вакуумен преходник

Изпарители за термично изпарение – материали и конструкции (тигли и ладии)

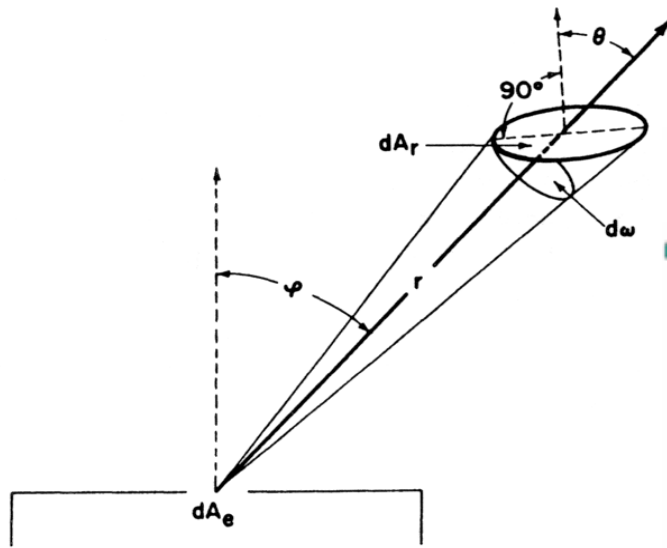


Видове конструкции на изпарителите и материали за изпарение

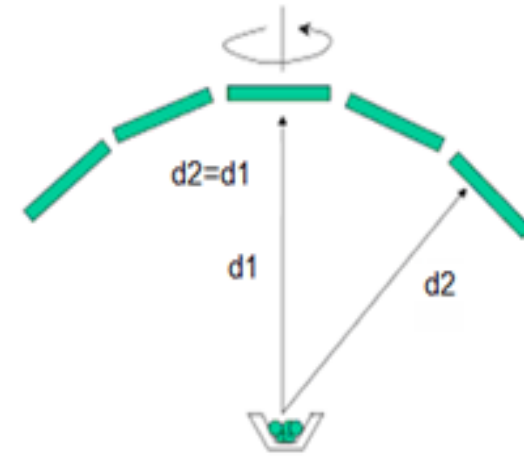
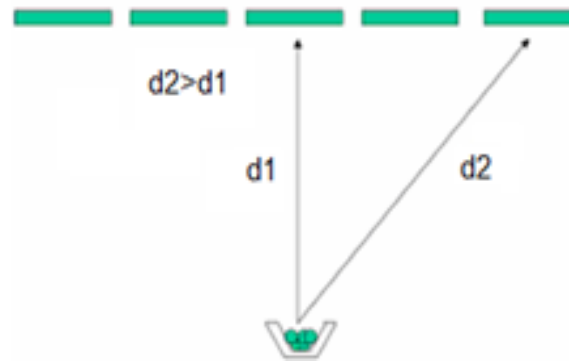


Material	Formula / Symbol	MP (°C)	Sublime / Decompose	ρ (g/cm ³)	Temp. (°C) for Given Vap. Press. (Torr)			Thermal Sources			Comments
					10-8	10-6	10-4	Boat	Coil	Basket	
Aluminum	Al	660		2.70	677	821	1010	TiB ₂ W	W	W	Alloys and wets. Stranded W is best.
Aluminum Antimonide	AlSb	1080		4.30	-	-	-	-	-	-	-
Aluminum, 2% Copper	Al2%Cu	640		2.82	-	-	-	-	-	-	Wire feed and flash. Difficult from dual sources.
Aluminum, 2% Silicon	Al2%Si	640		2.69	-	-	1010	-	-	-	Wire feed and flash. Difficult from dual sources.
Antimony	Sb	630	S	6.68	279	345	425	Mo, ^{***} Ta ^{***}	Mo, Ta	Mo, Ta	Toxic. Evaporates well.
Barium	Ba	725		3.51	545	627	735	W, Ta, Mo	W	W	Wets without alloying reacts with ceramics.
Beryllium	Be	1278		1.85	710	878	1000	W, Ta	W	W	Wets W/Mo/Ta. Powder and oxides toxic. Evaporates easily.
Bismuth	Bi	271		9.80	330	410	520	W, Mo, Ta	W	W	Toxic vapor. Resistivity high. No shorting of baskets.
Boron	B	2300		2.34	1278	1548	1797	C	-	-	Explodes with rapid cooling. Forms carbide with container.
Cadmium	Cd	321		8.64	64	120	180	W, Mo, Ta	-	W, Mo, Ta	Bad for vacuum systems. Low sticking coefficient.
Cadmium Antimonide	Cd ₃ Sb ₂	456		6.92	-	-	-	-	-	-	-
Calcium	Ca	839	S	1.54	272	357	459	W	W	W	Corrodes in air.
Carbon	C	-3652	S	1.8-2.1	1657	1867	2137	-	-	-	E-beam preferred. Arc evaporation. Poor film adhesion.
Cerium	Ce	798		-6.70	970	1150	1380	W, Ta	W	W, Ta	-
Cesium	Cs	28		1.88	-16	22	80	SS	-	-	-
Chiolote	Na ₃ Al ₃ F ₁₄	-		2.90	-	-	-800	Mo, W	-	-	n = 1.33
Chromium	Cr	1857	S	7.20	837	977	1157	**	W	W	Films very adherent. High rates possible.
Cobalt	Co	1495		8.90	850	990	1200	W, Nb	-	W	Alloys with refractory metals.
Copper	Cu	1083		8.92	727	857	1017	Mo	W	W	Adhesion poor. Use interlayer (Cr). Evaporates using any source material.
Dysprosium	Dy	1412		8.55	625	750	900	Ta	-	-	-
Erbium	Er	1529	S	9.07	660	775	930	W, Ta	-	-	-

Таблица на съвместимост за материали, които се изпаряват и материали на изпарители.



$$\frac{dM_r(\sigma, \theta)}{dA_r} = \frac{M_e}{\pi r^2} \cos \phi \cos \theta$$



Пространствено разпределение на потока частици, получен след изпарение.

Куполообразен подложкодържател и планетарно движение на подложките около изпарителя, съответно за изравняване свободния пробег на парите и подобряване на равномерността на покритието

Разпределението на потока частици следва косинусов закон, като елементът dA_r е част от повърхнината на пластината, върху който се отлага част (dM_r) от общата маса вещество, подлежаща на изпарение (M_e)



Куполообразен подложкодържател и планетарно движение на подложките около изпарителя, съответно за изравняване свободния пробег на парите и подобряване на равномерността на покритието

Изисквания:

- нисък коефициент на адсорбция на стените на камерата
- висок коефициент на адсорбция на подложките

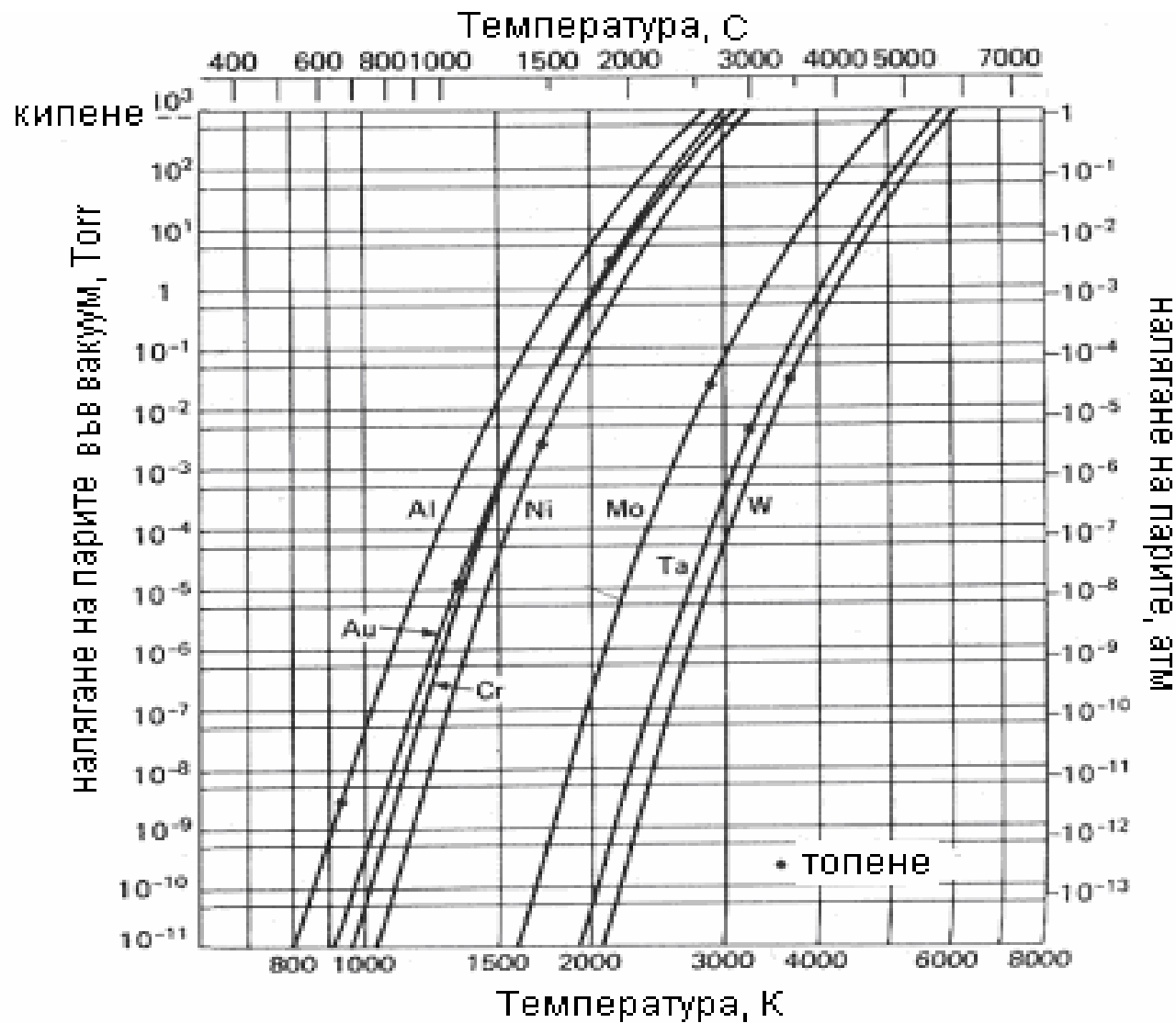
Основни зависимости:

- скорост на изпарение $r_{evap} = \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} P$ определя се от атомната маса на частиците M , температурата T , налягането на парите P и константата на Болцман k .

Типични стойности - около 8-10 нм/сек.

- дебелина на слоя $f = \frac{m}{4d \pi h^2}$ m е масата на поставения в изпарителя материал, d е плътността на материала, а h е разстоянието между изпарителя и подложкодържателя.

Типични стойности – от около 10 нм до около 900 нм.



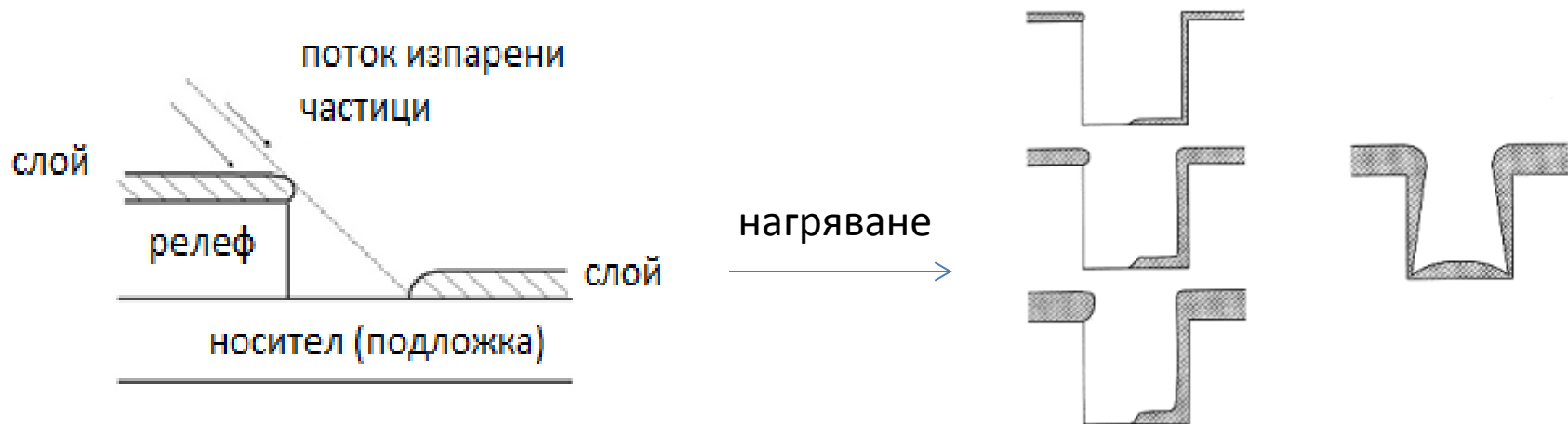
Зависимост между налягането на парите на типични материали използвани в технологията на MEMS и температурата на изпарение.

Предимства:

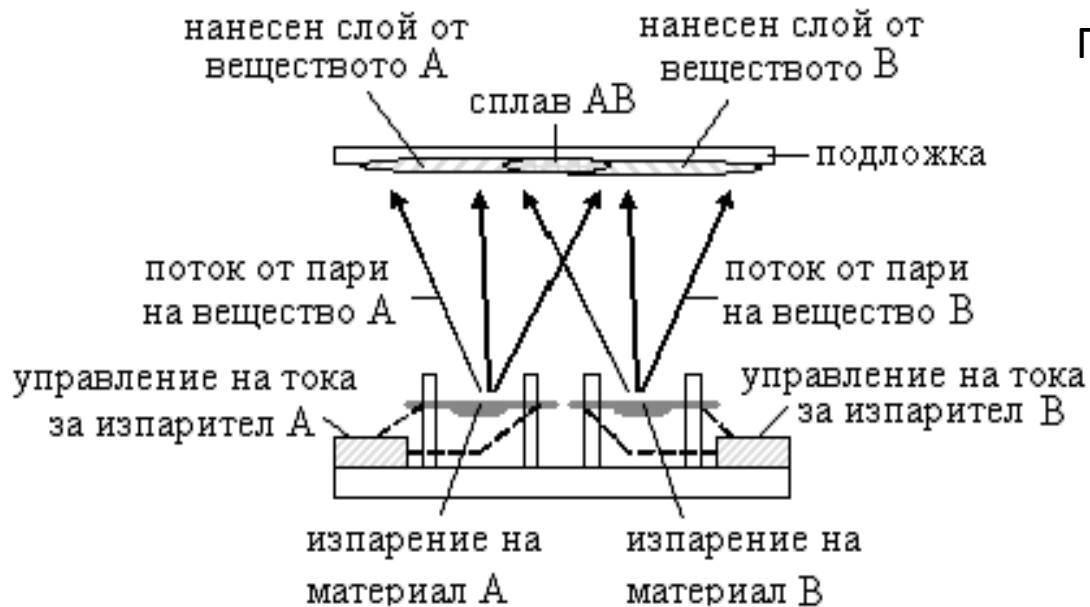
- Методът е прост;
- Скоростта на изпарение е висока и методът е високопроизводителен;
- Подходящ е за изпарение на леснотопими материали (в технологията на наносистемите това са например алуминий, сребро, мед, калай) за получаване на еднокомпонентни покрития.

Недостатъци:

- Ефект на „засенчване“ при покритие на релефни повърхности;



- Ниска енергия на атомите на парата – получава се поресто покритие с ниска адхезия;
- Не могат да се правят покрития от трудно топими или многокомпонентни материали.

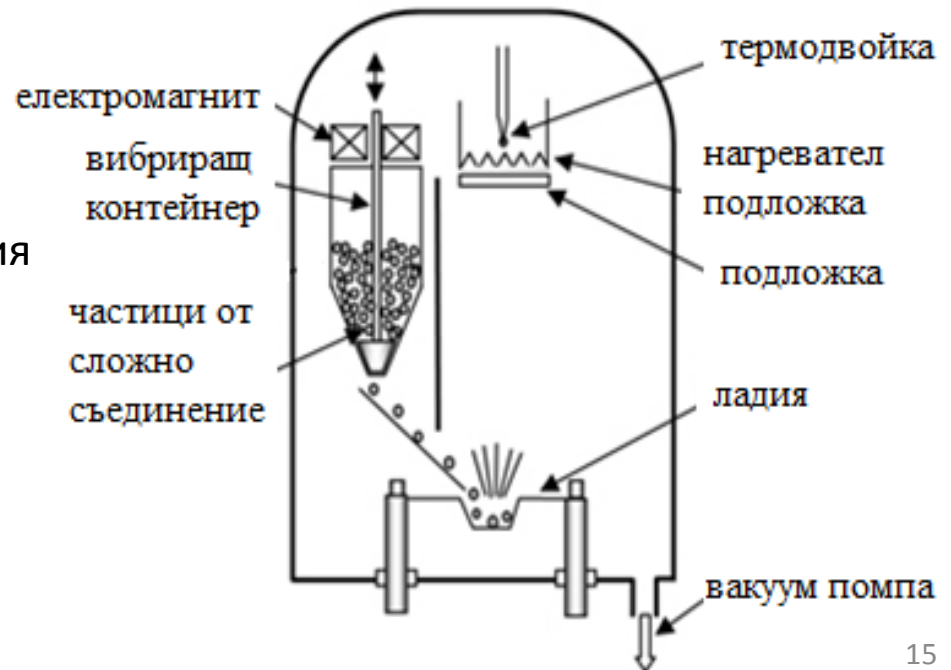


Принцип на вакуумно термично изпарение на сплав.

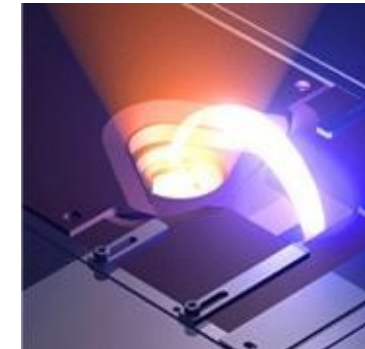
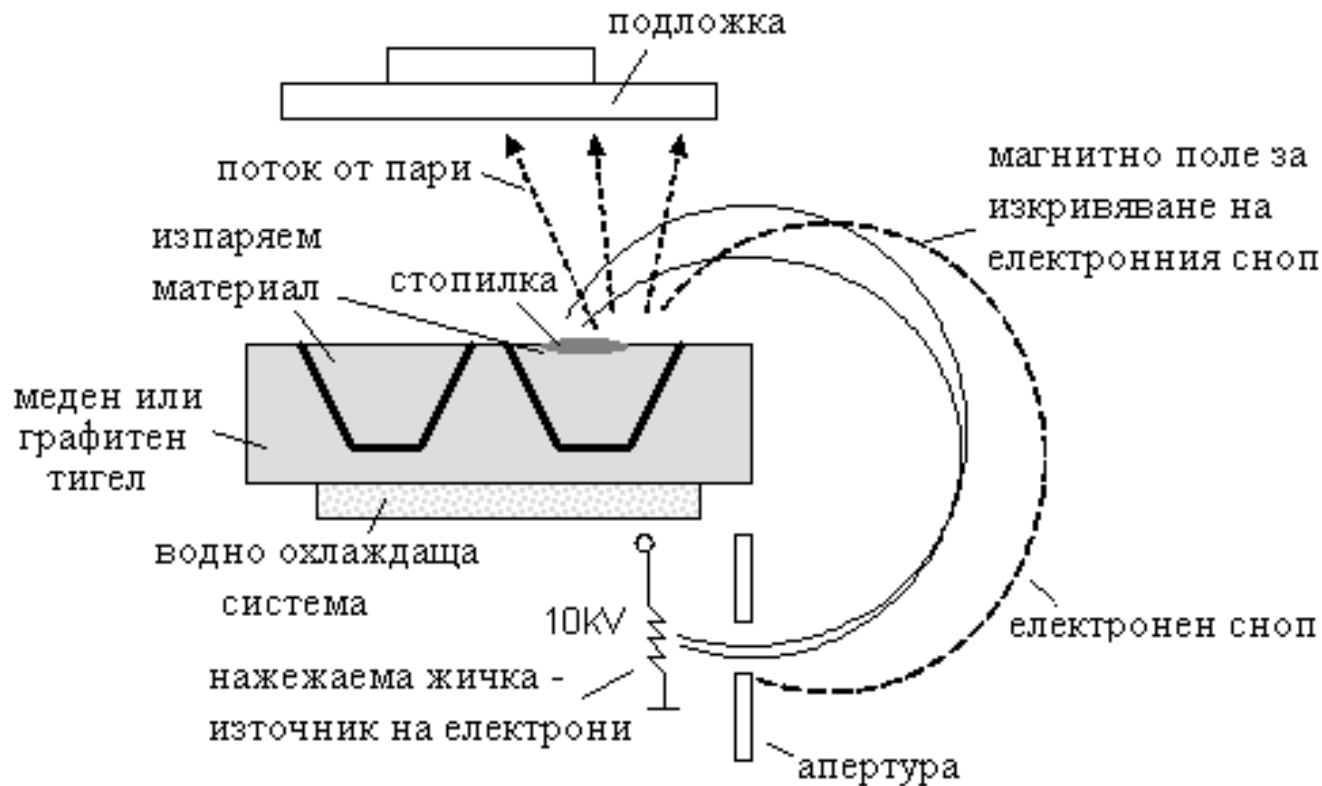
Примери за слоеве от сплави са Al-Cu за метализация;
 Ni-Cr за резистивни елементи;
 Fe-Ni за магнитни материали за запис на информация;
 Zn-S за електролуминесцентни светодиоди

Взривно изпарение

Взривно изпарение – конструкция с вибро-контейнер.



Електронно-лъчево изпарение във вакуум



Принцип на електронно-лъчевото изпарение във вакуум; държател (изпарител) за материали в електронно-лъчева вакуумна инсталация и фокусиран електронен сноп

$$j_e = AT^2 \exp \frac{-q\Phi}{kT}$$

където A е константа $1,2 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$; T – температура на активация на термойонната емисия; q – елементарен заряд; Φ – отделителна работа.

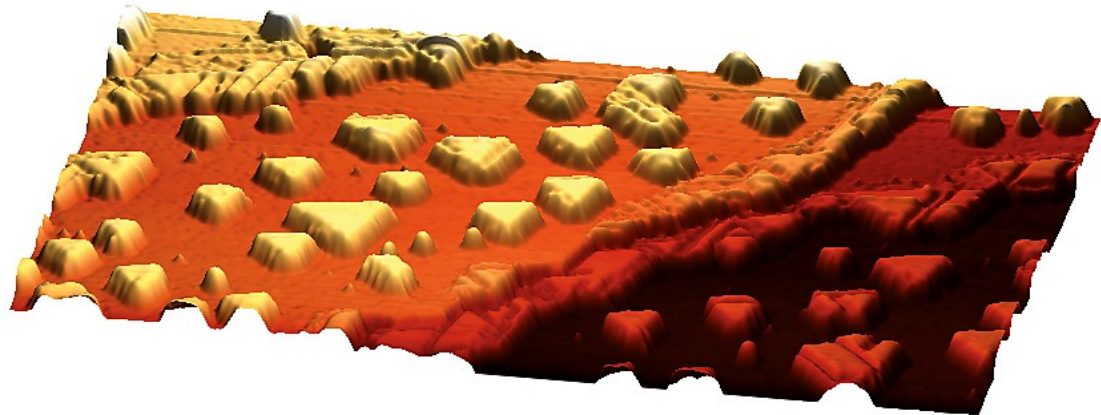
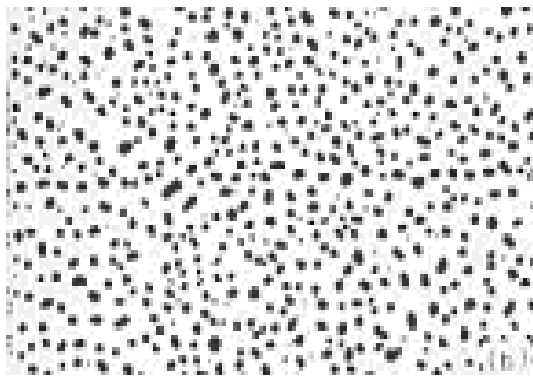
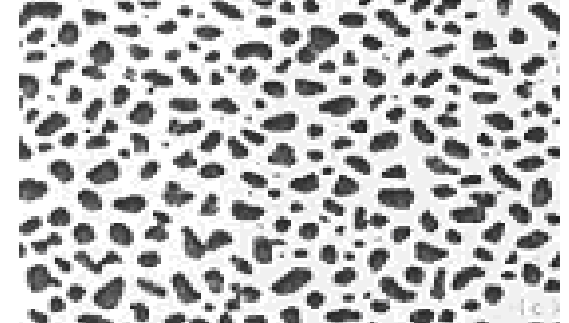
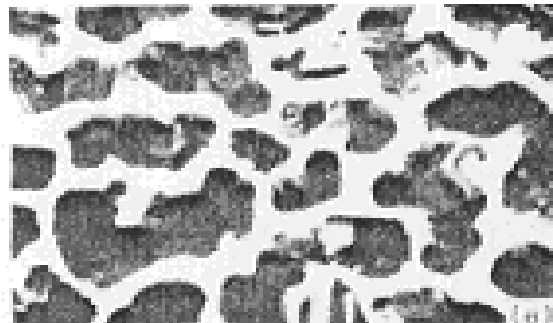
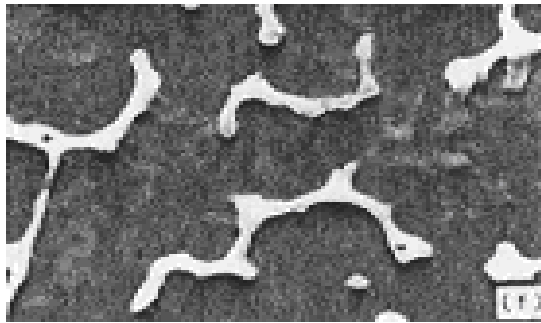
Предимства:

- висока плътност на покритията, тъй като частиците на материала придобиват висока енергия, взаимодействайки с ускорените електрони;
- могат да се отлагат труднотопими материали;
- не се загрява целия изпарител
- широки граници на вариране на скоростта на изпарение чрез мощността на лъча
- висока хомогенност на слоеве от сложни съединения

Недостатъци на метода са

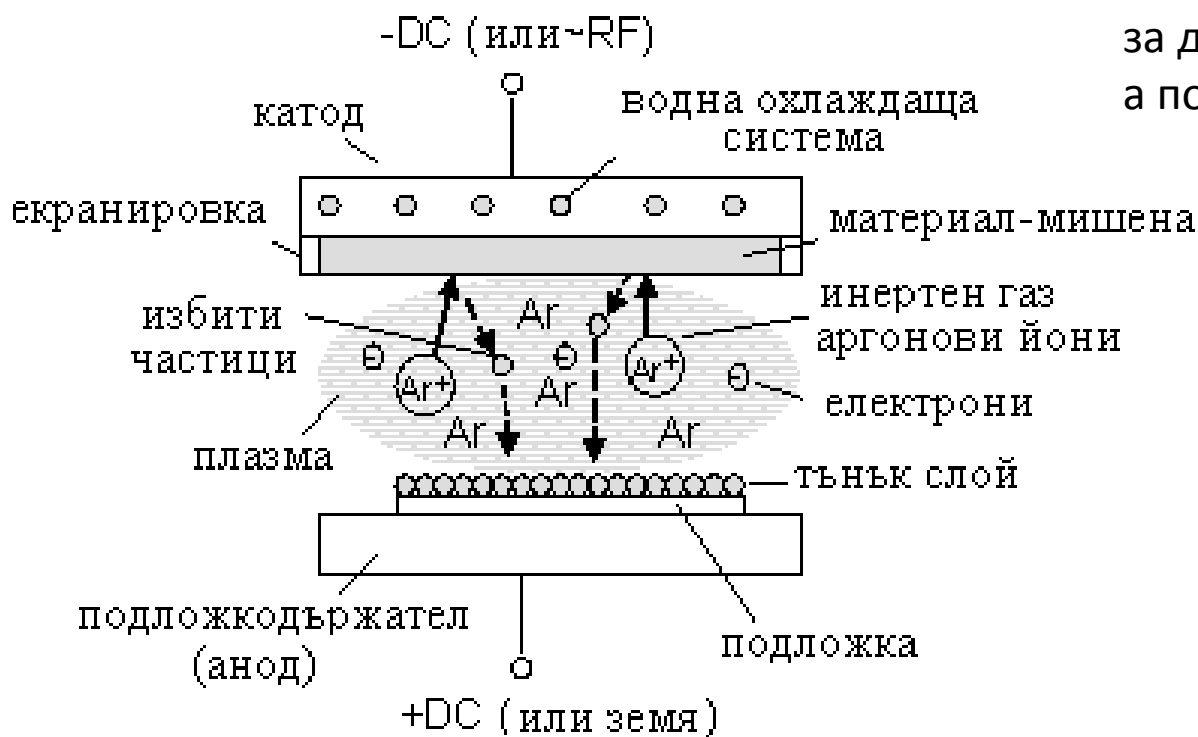
- сложната и скъпа техническа реализация;
- вероятността да се генерират рентгенови лъчи от възбудени електрони в материала, които се връщат в основно състояние.

Фактори, определящи микроструктурата на слоя: вид на подложка, състояние на повърхността ѝ, температура на израстване и др.



Пример за зародишообразуване при изпарение във вакуум – микроскопски снимки на повърхността и 3D изображение.

Катодно разпрашване (Cathode sputtering)

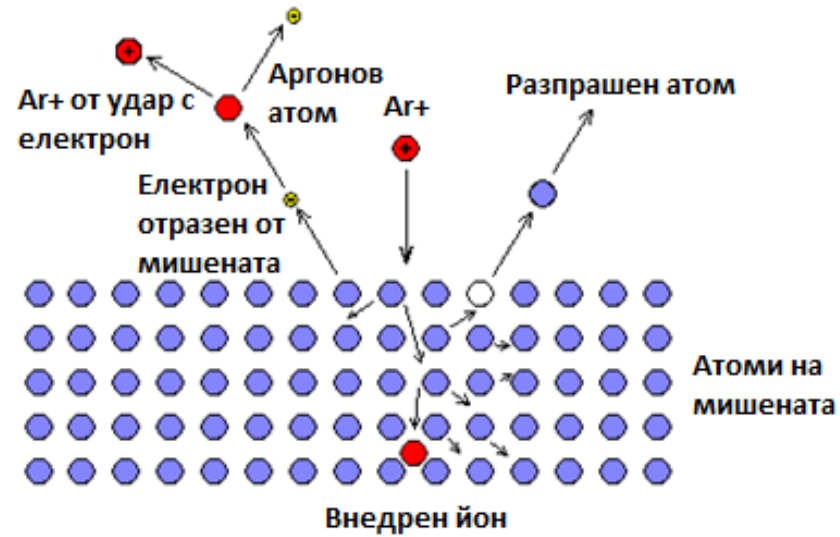
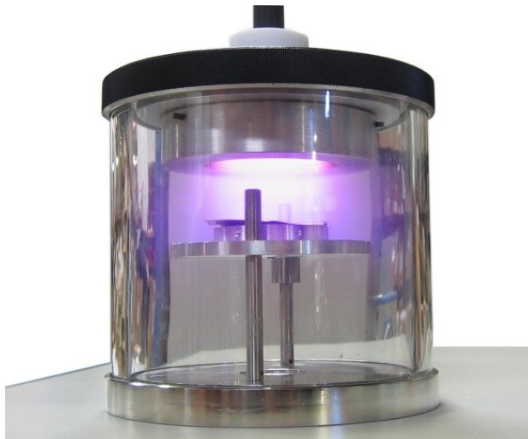


Висококачественото разпрашване е за диелектрици и полупроводници, а постояннотоковото – за метали

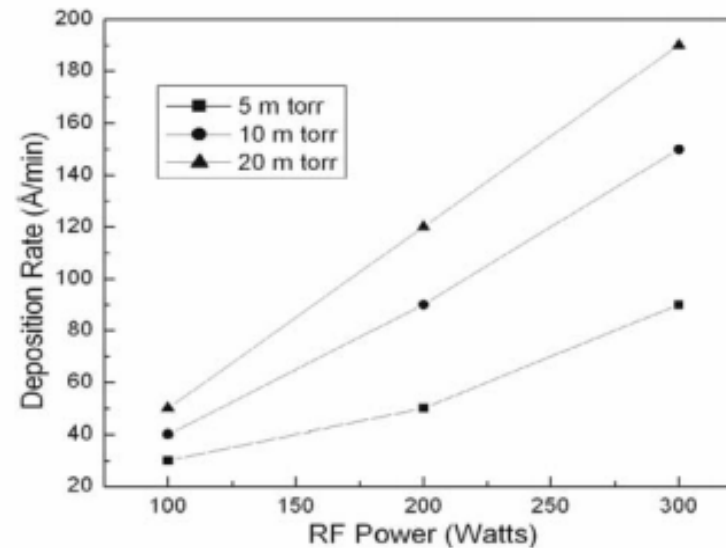


Принцип на катодното двуелектродно (диодно) разпрашване.

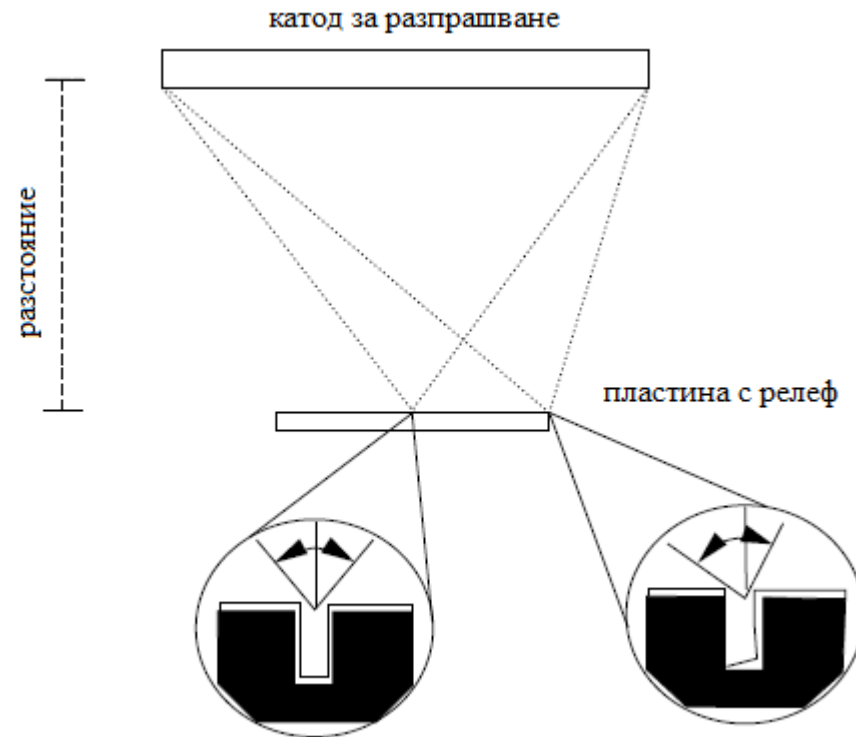
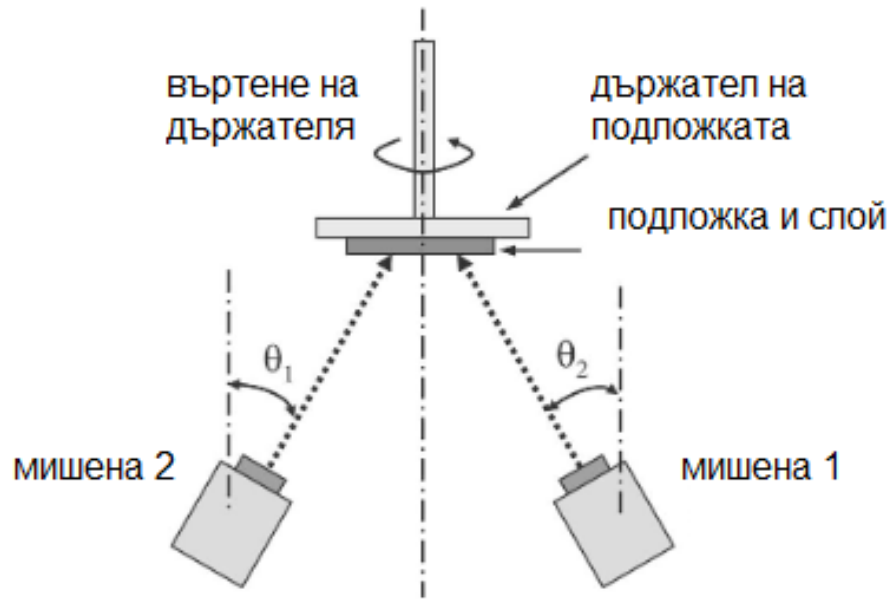
Методът дава възможност за дозирано внасяне на реактивен газ в камерата (кислород, азот, въглерод), така че да се получават слоеве от сложни съединения (оксиди, нитриди, карбиди), чиито електрофизични свойства могат да варират в широки граници според концентрацията му. Такава разновидност на процеса се нарича реактивно разпрашване.



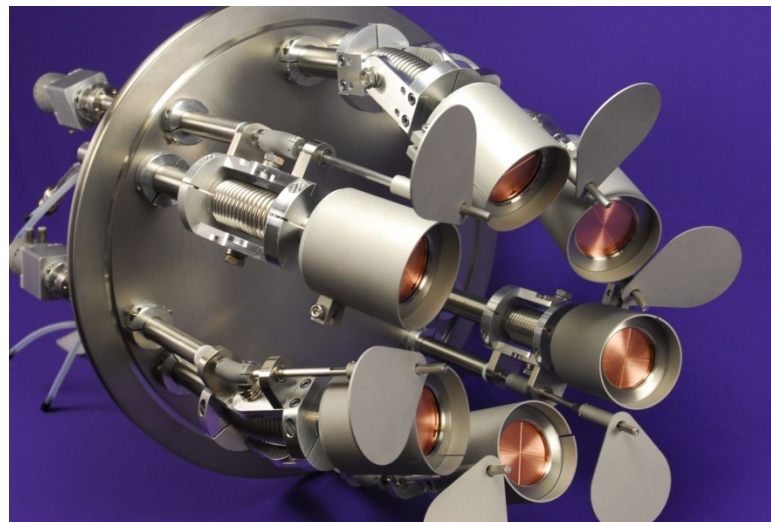
Плазма генерирана при разпрашване и механизъм на разпрашване.



Зависимост между технологичните параметри и скоростта на израстване на разпрашен слой.

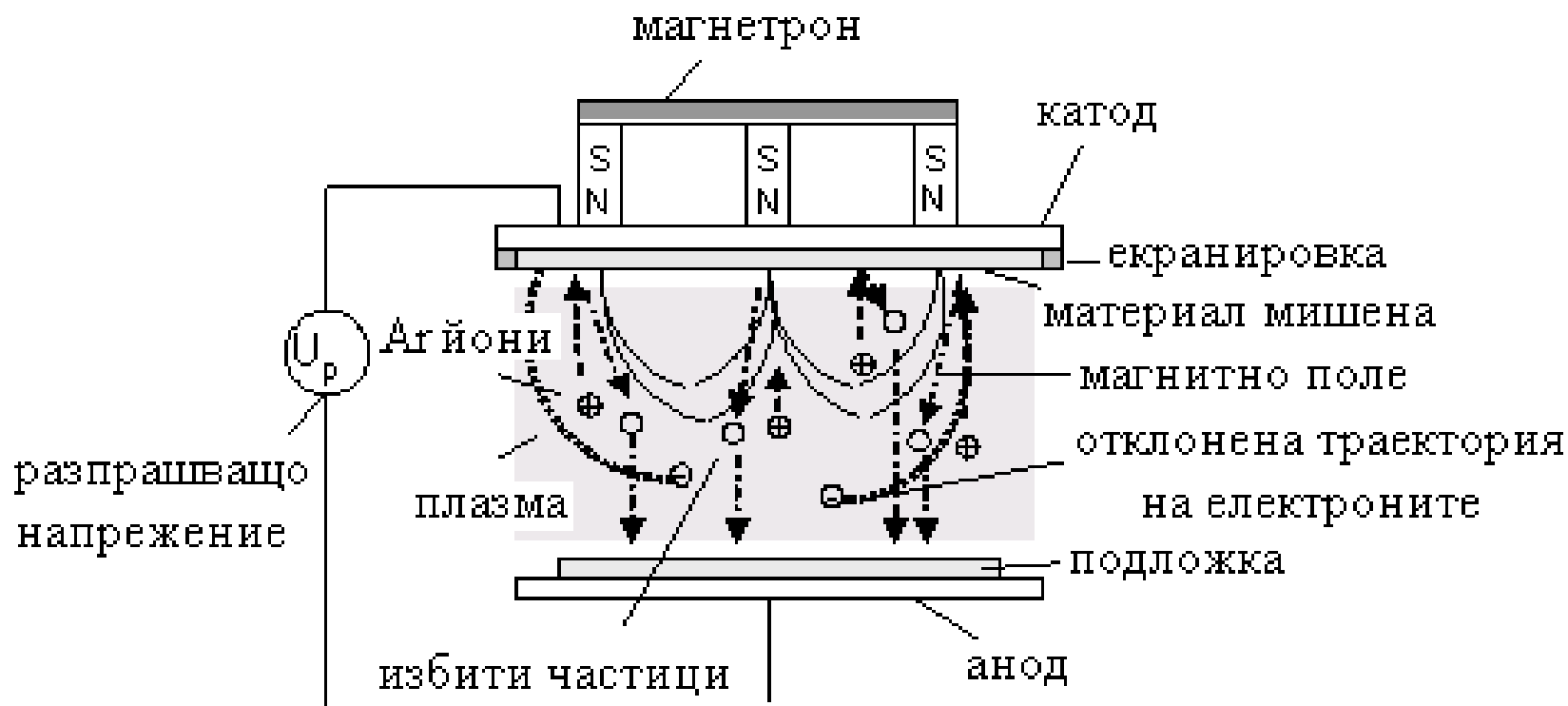


Конфокално разпрашване на композитни слоеве със сложен химичен състав и много голяма равномерност на слоя.





Изглед на вакуумна инсталация с шлюзова камера (load-lock) за зареждане на подложки за вакуумно нанасяне без развакуумиране на главната камера за по-голяма производителност и чистота.



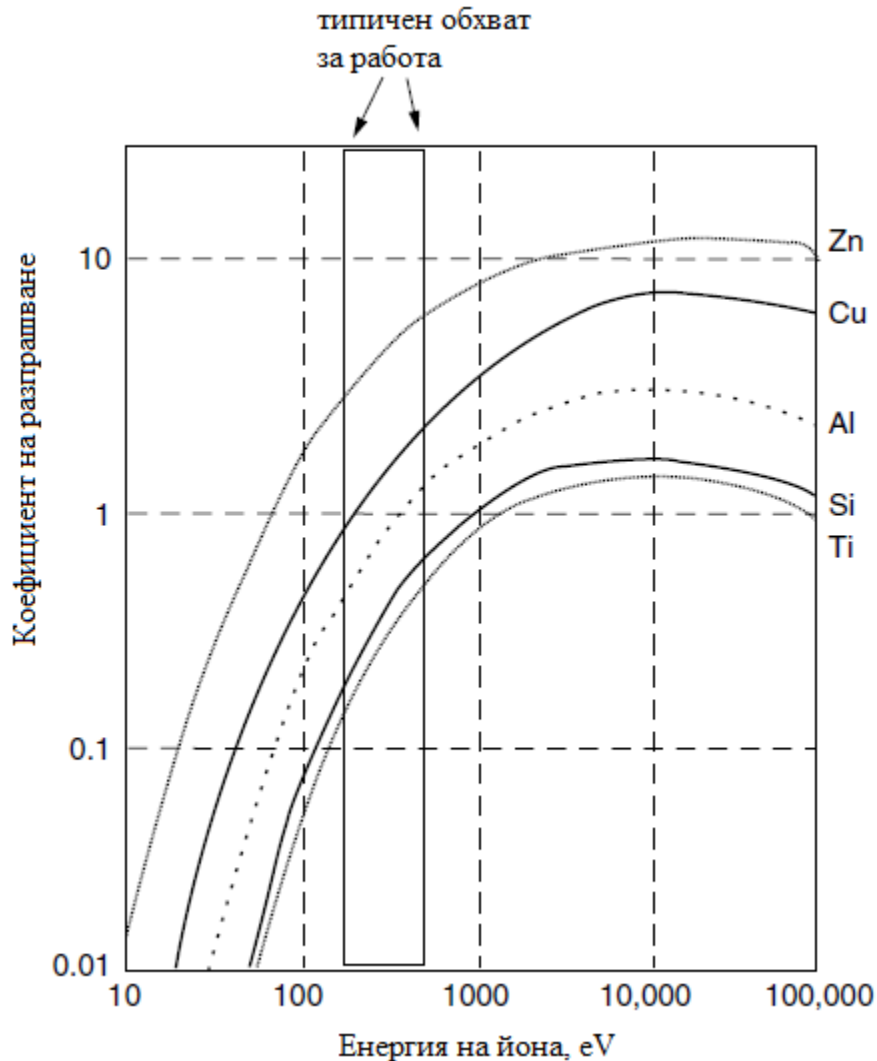
Принцип на магнетронното разпръскване.

$$R = 6.23 \frac{J S M A}{\delta}, \text{ nm/min}$$

J е плътност на йонния ток, S е ефективност на разпръскване, MA е атомна маса и δ е плътността на разпръсквания материал. Скоростта на разпръскване е около 10 nm/min.

Покритията, получени чрез разпръскване са с по-висока плътност, с по-добра адхезия и по-висока покривна способност.

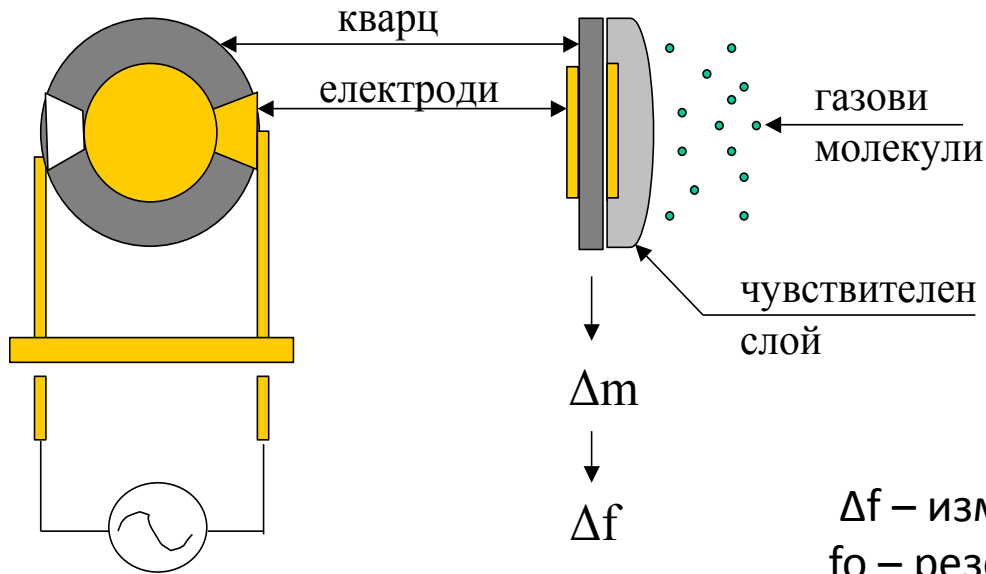
Производителност на процеса на разпрашване – коефициент на разпрашване γ



Производителността (или коефициентът на разпрашване) се определя от брой разпрашени атоми или молекули на всеки брой разпрашващ йон, който се сблъсква с повърхността на мишената.

Този параметър зависи от кинетичната енергия и масата на йона, както и от плътността на кристалната решетка на разпрашвания материал.

Оптимална производителност се постига за аргонския йон сред всички инертни газове.



Кварцово-кристална микровезна (quartz crystal microbalance – QCM) за контрол на дебелината на слоя по времена нанасянето му с точност до нанометър.

$$\Delta f = - \frac{2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{A \sqrt{\rho_f \cdot \rho_q \cdot \mu_q}} = -B \cdot \Delta m$$

Δf – изменение на резонансната честота, Hz;

f_0 – резонансна честота на пластината, MHz

Δm – промяна на масата на кристала под действието на погълнатите от повърхностния слой газове молекули, g;

A – активна площ на резонатора (площта, върху която има нанесен чувствителен слой), mm^2 ;

ρ_q – плътност на кварца - $\rho_q = 2,684 \text{ g/cm}^3$;

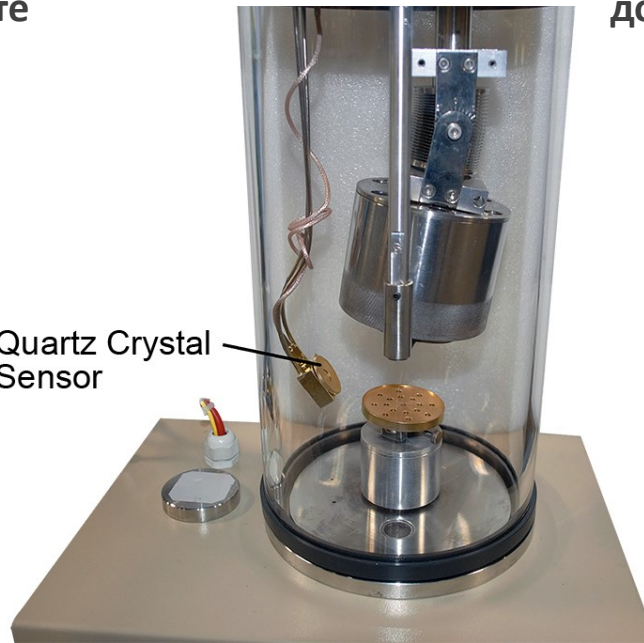
μ_q – модул на среза на кварцовата пластинка (механично напрежение в сечението на диелектричния образец), N/m^2

ρ_f – плътност на материала за слоя, g/cm^3



<https://products.inficon.com/>

Quartz Crystal Sensor



[tp://www.mtikorea.co.kr/](http://www.mtikorea.co.kr/)



<https://www.emsdiasum.com/>

Сравнителна таблица на възможностите на трите основни вакуумни процеса за нанасяне на тънки слоеве.

Процес	Равномерност	Плътност на слоя и покривна способност	Скорост	Температура	Цена
Термично изпарение	Сравнително висока	Ниска	~10 nm/s	>500 °C	Ниска
Електронно-лъчево изпарение	Висока	Средна	1-10 nm/s	~100 °C	Висока
Катодно разпрашване	Много висока	Висока	~ 1-10 nm/min	100-200°C	Висока

Национален център по „Мехатроника и чисти технологии“ – Лаборатория по Микро- и наноасемблиране и микрокорпусиране – бл. 8 на ТУ-София





NANO-MASTER, Inc.

3019 Alvin Devane, Suite 300, Austin, Texas 78741; Tel. (512) 385-4552; Fax (512) 385-4900

QUOTE PROVIDED TO:	DATE	VALID	PREPARED BY	QUOTE #	
Mariya Aleksandrova, Technical university of Sofia, m_aleksandrova@tu-sofia.bg	Jan 25, 2021	30 Days	Alex Alphonse, Nano-Master (NM) Tel: (512) 385-4552, Fax: (512) 385-4900	Q421141IN	
PAYMENT	FREIGHT	CANCELLATION	SHIPPING		
50% with order, 40% before shipment and 10% with acceptance	Ex-Factory Austin, TX	Order is not cancelable after 30 days, within 30 days cancellation charge is 30% of the PO	Air		
Order can be placed with: Rosalba Andrade: Nano-Master, Inc. 3019 Alvin Devane, 300, Austin, TX 78741, Tel: (512)385-4552, Fax: (512) 385-4900			Manufacturer: Nano-Master, Inc. Warranty: 1 year at factory, max 13 months from shipment.		
#	PART	DESCRIPTION	Qty	Del	PRICE
1	NEE-4000	Stand Alone NANO-MASTER E-Beam evaporator system, PC controlled with lab view software, fully automated, recipe driven and three levels of password protected access. <u>Chamber:</u> 14" SS cube, elect. pol. stainless steel chamber, with 8" door and 5" window. <u>Platen:</u> Substrate mounting fixture up to 6" wafer and rotates at 3 and 10rpm. <u>E-Beam:</u> E-Beam source is mounted in a source chamber below the main chamber. Source to substrate distance is 19". Source consists of 6x7cc pockets with liner. E-Beam source with indexing, e-beam sweep control and shutter. <u>Power Supply:</u> 6 KW switching power supply. PC controlled turret. Viewing port for positioning e-beam spot in the pocket. <u>Thickness Monitor:</u> Thickness monitor with crystal holder. <u>Vacuum System:</u> 680 l/sec turbo molecular pump from Pfeifer	1	20W ARO	\$245,000.00



2 inch = ~ 5 cm
 0.125 inch = ~ 3 mm

>	Gold	2.00" Dia. x 0.063" Thick	99.999%	Most Standard Guns	1	EJTAUXX502A1	P.O.R.		
∨	Gold	2.00" Dia. x 0.125" Thick	99.99%	Most Standard Guns	1	EJTAUXX402A2	€9,055.00		

Description

GOLD TARGET, Au, 99.99% PURE, 2.00" DIAMETER X 0.125" THICK, +/-0.010" ALL

Използвани литературни източници:

http://sindhu.ece.iisc.ernet.in/nanofab/twiki/pub/Main/TuesdayMorningTechnicalPresentations/pavithra-thermal_evaporator.pdf

<http://cmos.mirc.gatech.edu/documents/MetalDeposition.pdf>

<http://www2.ess.nthu.edu.tw/~fangang/download/Micro%20System%20Fabrication%20and%20Experiment/LEC6-PVD.pdf>

www.fkf.mpg.de

<http://cmos.mirc.gatech.edu/documents/MetalDeposition.pdf>

<http://www.icmm.csic.es/fis/english/evaporacion.html>

www.rbdinstruments.com

www.sciencedirect.com

Mariya Aleksandrova, Production and application of thin films, Comprehensive guide for nanocoating technologies, Nova Science Publishing, 2015

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!