

УДК 537.58

ВЫБОР МАТЕРИАЛА И КОНСТРУКЦИИ ИСПАРИТЕЛЯ

Мария Михайловна Присяжная⁽¹⁾, Сергей Сергеевич Сузый⁽²⁾

Студенты 4 курса^{(1),(2)},

кафедра "Электронные технологии в машиностроении"

Московский государственный технический университет

Научный руководитель: Л.Л. Колесник,

кандидат технических наук, преподаватель кафедры "Электронные технологии в машиностроении"

Целью данной статьи является знакомство с методом пароструйного осаждения тонких пленок, экспериментальными результатами взаимодействия материалов и теоретическим обоснованием данных результатов.

Технология пароструйного осаждения (англ. Jet Vapor Deposition (JVD)) основана на использовании высокоскоростных струй инертного газа для нанесения компонентов требуемого материала. Откачивание камеры, в которой происходит осаждение, осуществляется механическим насосом до давления порядка 133 Па (1 торр).

Прошлые опыты показали, что JVD особенно хорошо подходит для осаждения припоя в микроэлектронике. В настоящее время осуществляется нанесение всех элементарных и легко-сплавных припоев, например, In, Sn, AuSn, InBi, InSn, но вызывают затруднения SnInAg и SnCuAg. Припой накладывает строгие требования к экономичности процесса и качеству наносимого материала, и в связи с этим JVD-метод имеет ряд преимуществ:

- высокие скорости осаждения как отдельных атомов, так и кластеров;
- точный состав;
- использование ионного травления для обеспечения адгезии;
- минимальные отходы, возможность использования дорогих материалов;
- совместимость с обычным фоторезистом и базовыми технологиями;
- возможность обработки как одной пластины, так и партии (пакетная обработка).

Нанесение осуществляется без токсичных сред или сточных вод, на подложках, температура которых близка к комнатной. JVD-метод обманчиво прост, но при этом имеет удачное сочетание полезных характеристик.

Типичный источник имеет диаметр цилиндрической насадки в 3 дюйма (7,62 см), с торцевой пластиной, имеющей выходное отверстие ~ 1 см в диаметре. Гелий или аргон, а иногда и азот, подается в сопло и выходит из него в виде струи. Обычно давление P в форсунке составляет несколько торр. А ниже по течению струи давление $P_d \sim 1$ торр или менее, но диапазон может быть широким: при различных применениях оба значения давления могут быть выше или ниже. Когда коэффициент $P/P_d > 2$, струя выходит со скоростью звука (при 298 К, скорость выхода составляет ~ 105 см/с). Существует значительный разброс в форме источника, размерах отверстий, и рабочих параметрах источника струи. Рис. 1. показывает обобщенную картину.

Источник пара находится выше по потоку от выхода сопла, области, в которой газ-носитель ускоряется до скорости звука. В зависимости от материала испарение можно осуществить несколькими способами, такими как термическое испарение, распыление тлеющего разряда, и микроволновой плазмы или постоянного тока (DC). Атомы золота, например, вводят сверху в поток, который будет захвачен и транспортирован вниз по течению струи.

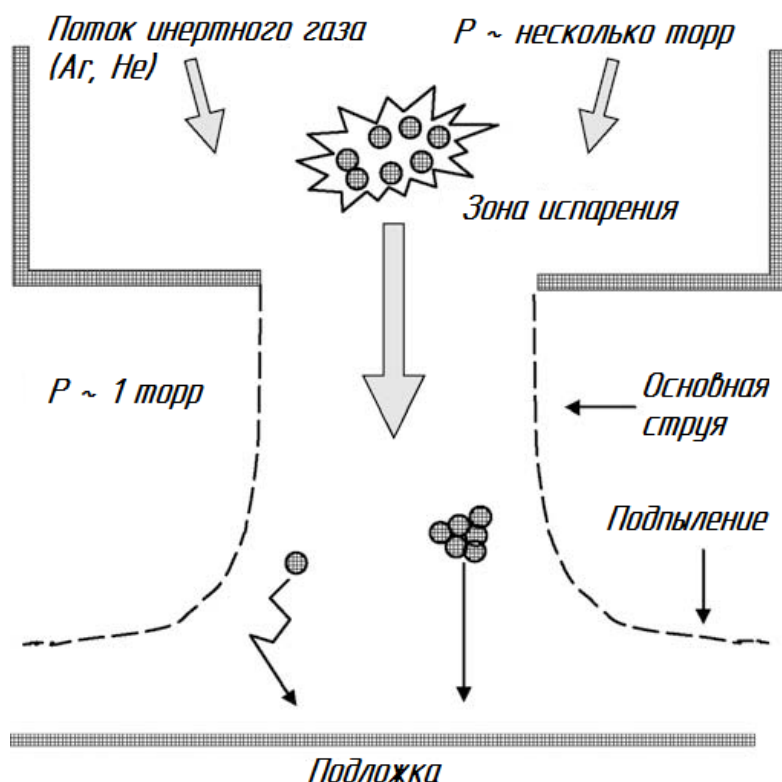


Рис. 1. Обобщенная картина JVD-метода

На плоской подложке, расположенной перпендикулярно струе, и несколько сантиметров ниже по течению будет быстро появляться пленка из золота; площадь и форма образовавшейся пленки из атомов золота в круговой зоне сравнима с площадью среза сопла. Образованная пленка располагается симметрично, но неравномерно. Распределение материала в зоне осаждения подчиняется закону Гаусса. Эффективность захвата для атомов металла, как правило, высока, а для кластеров еще выше. На рис.1. показаны траектории атома и кластера до воздействия с подложкой.

На рис. 2. показана система, которая используется для коммерческого производства паяных покрытий. AuSn может служить примером. Тонкая проволока из AuSn сплава непрерывно подается против вольфрамовой (W) структуры с электрическим нагревом катушки, расположенной чуть выше по течению выхода из сопла. При контакте проволока AuSn тает, размягчается и испаряется; отдельные Au и Sn атомы уносятся вниз по течению со струей к подложке где осаждаются на поверхности ~ 1 см в диаметре. Радиальная диффузия Au и Sn в струе дает AuSn пленку с гауссовым профилем. При постоянной AuSn подачи проволоки можно оценить поток Au и Sn атомов (постоянны), и скорость осаждения AuSn пропорциональна скорости подачи проволоки, что значительно упрощает калибровку толщины.

Включение второй горячей нити в качестве источника термоэлектронной эмиссии электронов позволяет создать лавину электронов и воспламенить низковольтную, сильноточную аргоновую плазму, которая затем наносится струей на подложку. В дополнение к осаждению с высокой частотой этот источник может ввести ионы Ag^+ при высокой плотности $\sim 10^{15}$ ионов/см³, для предварительной очистки подложки или ионной бомбардировки растущей пленки.

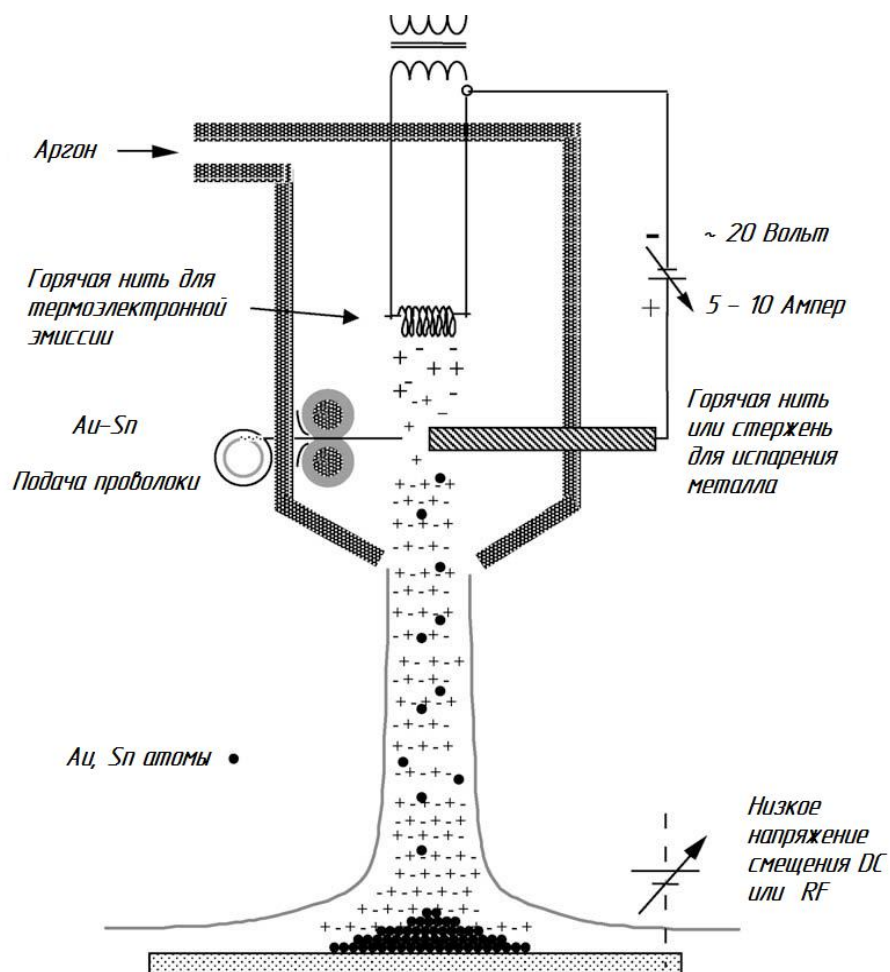


Рис. 2. Источник осаждения, сочетающий подачу проволоки (горячей нити) и электронную плазменную струю

Для проведения экспериментальных опытов пароструйного осаждения в лабораторных условиях была реализована установка, схема которой близка к схеме, изображенной на Рис. 2.

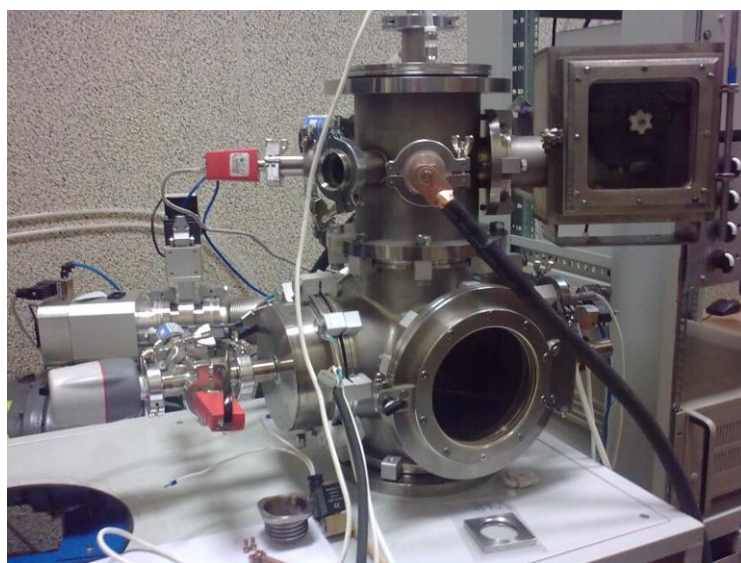


Рис. 3. Внешний вид стенда для проведения испытаний опытного образца источника пароструйного осаждения

Источник установлен на вакуумной камере, в которой располагается подложка. Вакуумная камера и источник разделены перегородкой, в которой установлено сопло, на два условно независимых объема. Откачка вакуумной камеры ведется через магистраль, которая подсоединяется к камере через диафрагмирующий клапан. Откачка же источника ведется только через небольшое по диаметру сопло, которое соединяет полость источника с вакуумной камерой. Такое разделение обеспечивает перепад давлений между камерой и источником, необходимый для возникновения струи рабочего газа.

В источнике установлен эмиттер электронов и нагреватель. В область нагрева подается проволока с материалом.

Рабочий газ подается в источник через два независимых канала.



Рис. 4. Внешний вид опытного образца источника пароструйного осаждения

Устройство опытного образца источника следующее.

Источник смонтирован в корпусе, на котором установлены все основные компоненты. На верхний фланец корпуса источника крепится крышка, в которой установлены штуцер для подсоединения газовой системы и токоввод, на который устанавливается эмиттер электронов.

На корпусе установлено устройство подачи проволоки материала с установленной в ней катушкой (например, Ta).

Все элементы опытного образца источника выполнены из стандартных компонентов вакуумного оборудования.



Рис. 5. Камера подачи материала с установленной катушкой

Источник рассчитан на работу с материалом, подаваемым в зону испарения в виде проволоки. Проволока устанавливается в источник, намотанной на катушку стандартного размера. Внешний вид устройства подачи наносимого материала представлен на рисунке.

Был проведен ряд опытов, анализ которых позволил выбрать наиболее подходящие материал и конструкцию испарителей. Данные об опытах приведены ниже.

20.10.2013

Материал испарителя: Тантал

Конструкция испарителя: лодочка толщиной 0,12 мм (см. Рис.6)

Испаряемый материал: Медь

Процесс	I, A	P, мбар
Разогрев лодочки	90	-
Плавка меди	110	$3,5 \times 10^{-1}$
Плавка меди	125	$3,7 \times 10^{-1}$
Плавка меди	150	$4,5 \times 10^{-1}$
Плавка меди	170	$4,8 \times 10^{-1}$

Результат: медь расплавилась и покрылась “коркой” тантала.

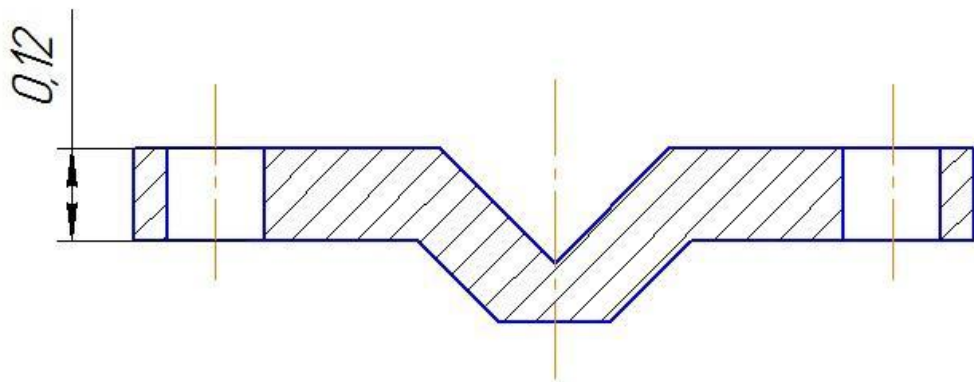


Рис. 6 Танталовая лодочка

28.10.2013

Опыт №1

Материал испарителя: Тантал
Конструкция испарителя: лодочка
Испаряемый материал: Медь

Результат: медь спаялась с лодочкой при $I = 149$ А.

Опыт №2

Материал испарителя: Молибден
Конструкция испарителя: лодочка
Испаряемый материал: Медь

	I, А	P, мбар
Плавка меди	100	10-3
Плавка меди	110	10-3
Плавка меди	120	10-3
Плавка меди	130	10-3

Результат: медь окислилась без расплавления, молибден охрупчился.

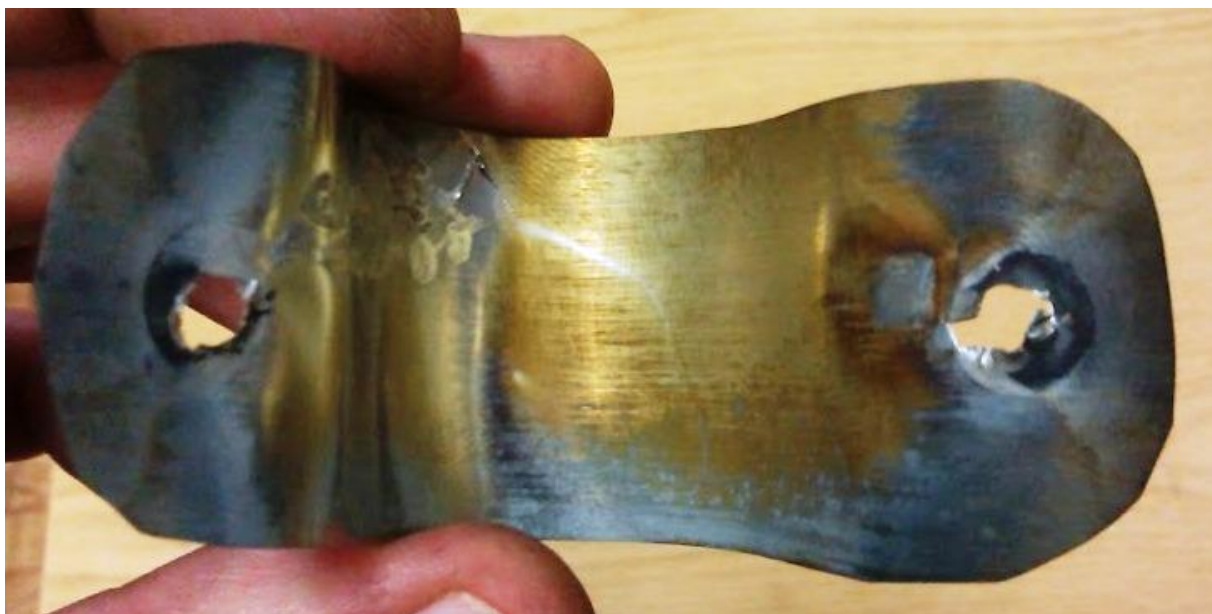


Рис. 7 Молибденовая лодочка

31.10.2013

Материал испарителя: Вольфрам
 Конструкция испарителя: спираль
 Испаряемый материал: Титан
 $P = 5 \times 10^{-3}$ мбар
 $I_{\text{плав}} = 47$ А

Результат: получено покрытие золотистого цвета, очевидно, нитрид титана.



Рис.8 Покрытие TiN

Далее была произведена обработка результатов экспериментов. Были изучены вопросы покрытия меди “коркой”, спаивания ее с лодочкой, а также охрупчивания испарителей. Теоретическое обоснование результатов приведено ниже.

Эвтектическое плавление характерно не только для высокодисперсных структур, формирующихся в результате кристаллизации расплавленных эвтектик, но наблюдается также при нагревании соприкасающихся кристаллов двух веществ, образующих эвтектическую систему.

Такое плавление соприкасающихся кристаллических веществ при более низкой температуре, чем температура плавления каждого из них, получило название контактного плавления.

Контактное плавление (КП) — это фазовый переход I рода, при котором в контакте двух (или более) разнородных кристаллов появляется жидкость при температуре ниже температуры плавления легкоплавкого кристалла. Необходимым условием проявления КП является наличие минимума на диаграмме состояния контактируемых кристаллов, т.е. явление КП имеет место в системах типа двойной ситары с точкой минимума на кривой ликвидуса, на диаграммах эвтектического типа и диаграммах с химическим взаимодействием компонентов. Минимальная температура, при которой в контакте кристаллов образуется жидкость, называется температурой контактного плавления (ТКП). Она, как правило, совпадает с температурой минимума на диаграмме состояния; в эвтектических системах ТКП практически совпадает с эвтектической температурой (Тэв). В системах с химическим взаимодействием компонентов при определенных условиях эксперимента (раздельный нагрев контактируемых кристаллов) ТКП может быть ниже температуры наинизшей эвтектики. В литературе это явление называется ΔT - эффектом.

Огромную важность имеет проявление эффекта Ребиндера, т.е. адсорбционного понижения прочности твёрдых тел, облегчение деформации и разрушения твёрдых тел вследствие обратимого физико-химического воздействия среды. Открыт П. А. Ребиндером (1928) при изучении механических свойств кристаллов кальцита и каменной соли. Возможен при контакте твёрдого тела, находящегося в напряжённом состоянии, с жидкой (или газовой) адсорбционно-активной средой. Данный эффект весьма универсален — наблюдается в твёрдых металлах, ионных, ковалентных и молекулярных моно- и поликристаллических телах, стеклах и полимерах, частично закристаллизованных и аморфных, пористых и сплошных.

Основное условие проявления эффекта Ребиндера — родственный характер контактирующих фаз (твёрдого тела и среды) по химическому составу и строению. Форма и степень проявления эффекта зависят от интенсивности межатомных (межмолекулярных) взаимодействий соприкасающихся фаз, величины и типа напряжений (необходимы растягивающие напряжения), скорости деформации, температуры. Существенную роль играет реальная структура тела — наличие дислокаций, трещин, посторонних включений и др.

Характерная форма проявления эффекта Ребиндера — многократное падение прочности, повышение хрупкости твёрдого тела, снижение его долговечности. Так, смоченная ртутью цинковая пластина под нагрузкой не гнётся, а хрупко разрушается. С падением прочности и повышением хрупкости мы столкнулись в резпроведении эксперимента.

Величина эффекта Ребиндера зависит от природы твердого тела, характера деформации, напряженного состояния, усталостных явлений и ряда других факторов. Оно снижает сопротивление сдвига в поверхностном слое металла как в тангенциальном, так и нормальном направлениях. Вследствие этого увеличивается истинная площадь контакта, снижаются местные контактные напряжения и уменьшается сопротивление сдвигу выступов шероховатости поверхности.

В экспериментальных условиях необходимо знать, как взаимодействуют между собой Cu-Mo (медь — молибден), Cu-Ta (медь — тантал) и Cu-W (медь — вольфрам),

поскольку Cu используется в качестве наносимого материала, а Mo, Ta и W — в качестве материала нагревательного элемента. И требуется, чтобы подаваемая проволока при нагревании и плавлении не взаимодействовала с нагревательным элементом.

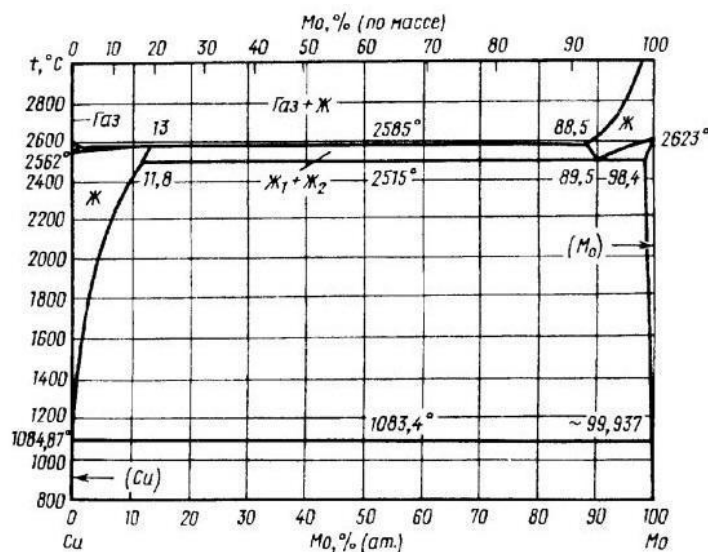


Рис. 9. Диаграмма состояния Cu-Mo

Медь-молибден. Cu и Mo не смешиваются в жидком и твердом состоянии, а взаимная растворимость компонентов при температуре 900 °С чрезвычайно мала. В системе имеют место монотектическое и эвтектическое равновесия (рис. 3). При температуре 2585 °С наблюдается также равновесие Газ + Ж = Ж₁.

Растворимость Mo в (Cu), полученная методом электромагнитной индукции, составляет 1,91 и 2,50% (ат.) при температурах 1900 и 2100 °С соответственно.

Растворимость Cu в (Mo), определенная методами малографического, рентгеновского анализов и измерения электрического сопротивления, равна ~2,3% (ат.) при температуре 950 °С.

Медь-тантал. Диаграмма состояния Cu-Ta не построена. Пытались получить сплавы Cu и Ta путем плавки в дуговой печи или спеканием смеси порошков Cu и Ta при температуре 1000 °С в течение 3 сут.

Рентгенограммы полученных материалов содержали линии, соответствующие объемно центрированной решетке Ta и гранецентрированной решетке Cu. Новых соединений в системе не обнаружено.

Сообщается об очень ограниченной взаимной растворимости элементов, указывается, что в жидкой Cu при температуре 1200 °С растворяется около 0,009% (ат.) Ta.

Медь-вольфрам. Cu и W не взаимодействуют ни в твердом, ни в жидком состояниях.

Выводы

Был проведен ряд экспериментов, в результате анализа которых выяснилось, что:

- Материал испарителя: предпочтителен вольфрам, тантал и молибден не подходят;
- Конструкция испарителя: спиральный тигель, лодочка не подходит.

Заключение

Был проведен обзор технологии нанесения тонких пленок методом пароструйного осаждения, изучены условия проведения процессов и технические возможности данного метода. Технология JVD-нанесения с источником в виде подачи проволоки была использована на практике в изучаемой лабораторной установке.

В результате выполнения лабораторных экспериментов были выявлены преимущества данного метода, а также возникающие проблемы, исходя из чего были подобраны наилучшие сочетания материалов, используемых в качестве испарителя и горячей нити. Изучены условия проведения экспериментального нанесения тонких пленок и влияние на процесс нанесения и качество пленки таких параметров как давление и сила тока

Список литературы:

1. P. Martin. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Elsevier Inc, 2010. ISBN 978-0-8155-2031-3.
2. Electron Jet Vapor Deposition System. B. Halpern. United States Patent 5,571, 332. November 1996.
3. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition and Jet Vapor Deposition of CdTe for High Efficiency Thin Film PV Devices. Final Technical Report. L. Woods, P. Meyers. National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA, 2002.
4. Диаграмма состояния двойных металлических систем. Под общей ред. Лякишева, Т.2, М.: Машиностроение, 1997. — 1024 с.
5. Ребиндер П. А., Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика, Избр. труды, М., 1979.