

УДК 621.362

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МАГНЕТРОННЫМ И ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ С СЕПАРАЦИЕЙ ПОТОКА ПЛАЗМЫ

Екатерина Николаевна Тушенцова

студентка 5 курса,

кафедра «Электронные технологии в машиностроении»,

Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

Научный руководитель: Ю.В. Панфилов,

*доктор технических наук, профессор кафедры «Электронные технологии в
машиностроении»,*

Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана

Объектом работы является термоэлектрический модуль (ТЭМ).

Для предотвращения встречной диффузии атомов меди в ТЭМ и увеличения срока службы применяют диффузионные барьерные слои, разделяющие проводник и полупроводник в месте их контакта. Эффективность барьерного слоя зависит от его структуры, размера зерна, технологии его нанесения. Барьерные покрытия из Nb, V, Cr, Ti, Rh, Pt, Zr, W, Ta, Mo, Ni и их соединений могут быть получены методами гальванического осаждения и методами вакуумного напыления с использованием термического испарения либо магнетронного распыления. Кроме того известны способы изготовления термоэлектрических модулей, в которых для нанесения барьерного покрытия используются технологии эпитаксиального роста пленок полупроводника на подложке из другого проводника. Достоинством модулей, изготовленных по этой технологии, является высокая надежность и механическая прочность, обеспечиваемые низкой дефектностью материала полупроводника и высоким качеством барьерных покрытий. Недостатком таких модулей является высокая стоимость и длительность технологического процесса изготовления [1].

Учитывая технико-экономические показатели, трудоёмкость технологий нанесения антидиффузионных покрытий, а также перспективу промышленного изготовления ТЭМ, для рассмотрения выделяют магнетронный метод и электродуговой с сепарацией потока плазмы.

Целью данной работы является измерение характеристик получаемых покрытий и выявление метода нанесения наиболее качественных покрытий. Для этого необходимо решить следующие задачи:

1. Учесть результаты ранее проведённых исследований по методам нанесения покрытий.
2. Измерить характеристики покрытий, полученных разными методами.
3. Определить метод нанесения покрытий, позволяющий получать наиболее качественные антидиффузионные покрытия.

Исследование технологии нанесения покрытий позволило установить, что электродуговой метод имеет существенные преимущества перед магнетронным методом распыления материала, такие, как возможность управление потоком плазмы и его характеристиками проведения ионной очистки перед нанесением покрытия, что обеспечивают высокую чистоту поверхности и улучшение адгезии, короткая длительность технологического процесса нанесения покрытия, простота подготовки образцов [2].

Технология нанесения коммутационных покрытий магнетронным методом напыления материала

Объекты исследования – кристаллы из твердого раствора теллурида висмута размером $2,4 \times 1,6 \times 41$ мм с нанесенным коммутационным покрытием. Типовой образец кристалла с покрытием приведен на рис. 1 [3].

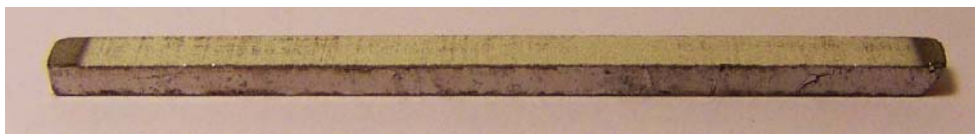


Рис. 1. Фотография типового образца кристалла из твердого раствора теллурида висмута с покрытием

Технологический процесс

Наносимое коммутационное покрытие:

Mo (1 мкм) + Ni (9 мкм) рис. 2

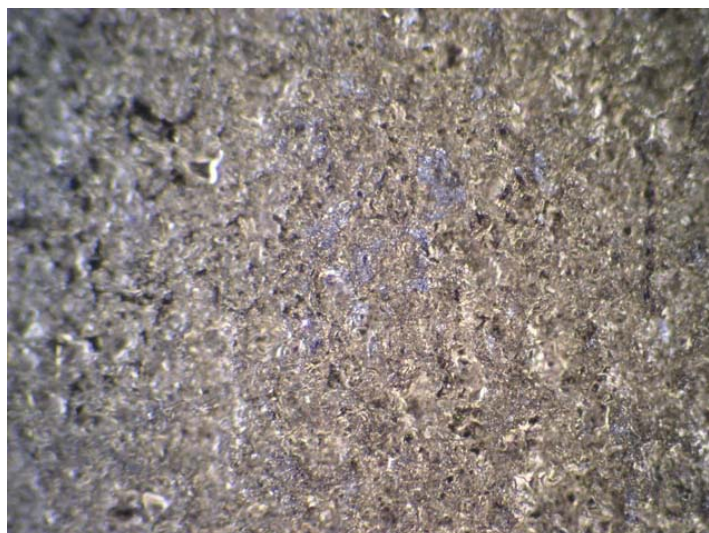


Рис. 2. Изображение границы раздела полупроводник-покрытие Mo+Ni (получено с помощью электронного микроскопа, увеличение – 135х)

- Выбор типа покрытия (толщина) и режима нанесения покрытия.
- Загрузка образцов в камеру.
- Откачка камеры до вакуума 10^{-4} Торр.
- Ионная очистка в среде остаточного газа. Время очистки 10 мин. Напряжение – 1000 В.
- Нанесение слоя покрытия из Mo необходимой толщины. Время нанесения покрытия – 1 ч. Напряжение – 400 В. Ток – 8-10 А.
- Нанесение слоя покрытия из Ni необходимой толщины. Время нанесения покрытия – 1,5 ч. Напряжение – 400 В. Ток – 8-10 А.
- Охлаждение камеры.
- Напуск воздуха в камеру до атмосферного давления.
- Открывание камеры и выемка образцов.

Использованное оборудование: установка с магнетронным распылительным устройством РМ-1-220/5-02.

Технология нанесения коммутационных покрытий методом электродугового напыления материала с помощью электродугового источника с сепарацией потока плазмы

Технологический процесс

Наносимое коммутационное покрытие: Zr (2 мкм)

- Выбор типа покрытия (толщина) и режима нанесения покрытия;
- Загрузка в камеру;
- Откачка камеры до вакуума 10^{-4} мбар;
- Ионная очистка в среде газа Ar. Время очистки 1-2 мин;
- Ионная бомбардировка ионами Zr. Время – 10-30 с. Напряжение импульсное (длительность импульса – 50 мкс) – 1200 В;
- Нанесение покрытия Zr. Время – 10 мин. Напряжение – 75 В на подложке. Ток -120 А;
- Температура на подложке во время нанесения покрытия – 120 °С;
- Охлаждение камеры в среде азота – 10 мин;
- Напуск воздуха;
- Открытие камеры и выемка образцов.

Наносимое коммутационное покрытие: Mo+HfZr (1+1 мкм)

- Выбор типа покрытия (толщина) и режима нанесения покрытия;
- Загрузка в камеру;
- Откачка камеры до вакуума 10^{-4} мбар;
- Ионная очистка в среде газа Ar. Время очистки 1-2 мин;
- Ионная бомбардировка ионами Zr. Время – 15 с. Напряжение импульсное (длительность – 50 мкс) – 1200 В;
- Ионная бомбардировка ионами Mo. Время – 10 с. Напряжение импульсное (длительность – 50 мкс) – 1200 В;
- Нанесение покрытия Mo. Время – 10 мин. Напряжение – 75 В на подложке. Ток -130 А;
- Нанесение покрытия со сплавленного катода в составе HfZr. Время – 15 мин. Напряжение – 75 В на подложке. Ток -120 А;
- Температура на подложке во время нанесения покрытия – 120 °С;
- Охлаждение камеры в среде азота – 10 мин;
- Напуск воздуха;
- Открытие камеры и выемка образцов.

Наносимое коммутационное покрытие: Ti (2 мкм)

- Загрузка в камеру;
- Выбор типа покрытия (толщина) и режима нанесения покрытия. Ввод данных в автоматизированную систему установки;
- Откачка камеры до вакуума 10^{-4} мбар;
- Ионная очистка в среде газа Ar. Время очистки 3 мин.
- Ионная бомбардировка ионами Ti. Время – 30 с. Напряжение импульсное (длительность импульса – 30 мкс) – 1000 В;

- Нанесение покрытия Ti. Время – 60 мин. Напряжение – 75 В на подложке. Ток -120 А;
- Температура технологического процесса во время нанесения покрытия – 150 °С;
- Охлаждение камеры в среде азота – 30 мин;
- Напуск воздуха;
- Открытие камеры и выемка образцов.

Измерение характеристик покрытий

Определение адгезии

Проверка прочности покрытия на отрыв проводилась на 5-ти образцах (ветви из твердого раствора теллурида висмута размером 1,4×1,4×1,6 мм) для каждого процесса нанесения вакуумного покрытия. Для измерения было необходимо спаять образцы в микромодули. Прочность покрытий проверялась на разрывной машине, анализ плоскости разрушения микромодуля - при помощи микроскопа МБС-10. Результаты определения величины адгезионной прочности покрытий приведены в табл. 1.

Табл. 1. Результаты определения величины адгезионной прочности покрытий

№ Кристалла	Тип коммутационного покрытия	Адгезионная прочность, МПа
1	Молибден (Mo) + Никель (Ni)	50
2		45
3		55
4		60
5		55
6	Цирконий (Zr)	30
7		32
8		43
9		38
10		39
11	Молибден (Mo) + Гафний (Hf) Цирконий (Zr)	65
12		67
13		59
14		65
15		62
16	Титан (Ti)	68
17		90
18		79
19		82
20		83

В результате проведенных исследований установлено, что наименьшая адгезия наблюдается у циркония Zr (38 МПа), а наибольшая – у Ti (80 МПа).

Определение микротвёрдости коммутационных покрытий

Микротвёрдость покрытий образцов определялась на микроскопе-микротвёрдомере. Результаты определения микротвёрдости покрытий сведены в табл. 2.

Табл. 2. Результаты определения микротвёрдости покрытий

№ Кристалла	Тип коммутационного покрытия	H, ГПа
1	Молибден (Mo) + Никель (Ni)	15
2		16
3		18
4		15
5		16
6	Цирконий (Zr)	24
7		23
8		19
9		23
10		25
11	Молибден (Mo) + Гафний (Hf) Цирконий (Zr)	25
12		23
13		25
14		28
15		21
16	Титан (Ti)	30
17		34
18		32
19		30
20		31

В результате исследования наименьшая твёрдость наблюдается у покрытия Mo+Ni (17 ГПа), а наибольшая обладает – Ti (32 ГПа).

Определение шероховатости

Отклонение от плоскостности поверхности грани образца должно быть не более 0,05 мм. Испытания проводились на профилографе-профилометре. Результаты определения величины шероховатости покрытий представлены в табл. 3.

Табл. 3. Результаты определения величины шероховатости покрытий.

№ Кристалла	Тип коммутационного покрытия	R _a
1	Молибден (Mo) + Никель (Ni)	3,2
2		3,2
3	Молибден (Mo) + Никель (Ni)	3,2
4		3,2
5		3,2

6	Цирконий (Zr)	3,5
7		3,5
8		3,5
9		3,5
10		3,5
11	Молибден (Mo) + Гафний (Hf) Цирконий (Zr)	3,8
12		3,8
13		3,8
14		3,8
15		3,8
16	Титан (Ti)	3,2
17		3,2
18		3,2
19		3,2
20		3,2

Исследования показали, что шероховатость образцов практически не отличается друг от друга и близка к шероховатости поверхности кристалла.

Измерение электропроводности образцов до и после отжига

По специальной технологии [3] осуществляли сборку 10 ветвей n – типа проводимости размером 1,4×1,4×1,6 мм в микромодули. Испытания проводили на установке для измерения термоэлектрической добротности. Результаты измерения электропроводности приведены в табл. 4.

Табл. 4. Результаты измерения электропроводности.

№ Кристалла	Тип коммутационного покрытия	Электропроводность до отжига, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹	Электропроводность после отжига, Ом ⁻¹ см ⁻¹
1	Молибден (Mo) + Никель (Ni)	1011	1041
2		1063	1233
3		1075	1097
4		1145	1175
5		1167	1193
6	Цирконий (Zr)	795	820
7		1047	1019
8		1034	1083
9		954	991
10		1193	1256
11	Молибден (Mo) + Гафний (Hf) Цирконий (Zr)	646	667
12		494	757
13		598	635
14		569	610
15		792	820
16	Титан (Ti)	1180	1144
17		1510	1541
18		1240	1265
19		1365	1378
20		1398	1435

В результате измерений электропроводности образцов до и после отжига установлено, что имеет место существенное различие между этими образцами, что говорит о протекании диффузионных процессов при нагреве образцов. Наилучшие показатели имеют образцы с многослойным покрытием Mo+Zr+Hf.

Среднеарифметические показатели для измеренных характеристик покрытий представлены в сравнительной табл. 5.

Табл. 5. Сравнение характеристик покрытий.

	Метод нанесения	Магнетронный	Электродуговой с сепарацией потока плазмы		
	Материал покрытия	Mo+Ni	Zr	Mo+HfZr	Ti
	Толщина покрытия, мкм	1+9	2	1+1	2
Свойства покрытий	Адгезионная прочность, МПа	53±7	36±6	64±5	80±10
	Микротвёрдость, ГПа	16±2	23±4	24±3	31±3
	Шероховатость, мкм	3,2	3,5	3,8	3,2
	Электропроводность до отжига, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹	1092±81	1004±210	620±126	1339±159
	Электропроводность после отжига, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹	1148±107	1034±214	698±88	1353±209

Как показали измерения характеристик покрытий, Ti барьерное покрытие, нанесенное электродуговым методом с сепарацией потока плазмы, обладает наиболее высокими характеристиками по твёрдости и адгезионной прочности.

Заключение

Для изготовления термоэлектрических модулей наиболее рациональным является метод нанесения материала с помощью электродугового источника с сепарацией потока плазмы, позволяющий управлять потоком плазмы и его характеристиками проведения ионной очистки перед нанесением покрытия, тем самым обеспечивая высокую чистоту поверхности, улучшение адгезии, отсутствие дефектов. Наиболее перспективным барьерным покрытием признано Ti барьерное покрытие, как покрытие, обладающее наилучшими адгезионными и прочностными характеристиками.

Литература

1. Патент RU 2425434 «Способ изготовления термоэлектрического модуля с увеличенным сроком службы»/ Башков В.М., Беляева А.О., Горбатовская Т.А. и др.
2. Тушенцова Е.Н., Панфилов Ю.В. Исследование методов уменьшения диффузии меди в теллурид висмута в термоэлектрических модулях/ Материалы XVII Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России», материалы XXIV Международного симпозиума «Тонкие плёнки в электронике», материалы IV Международной научно-технической конференции «Наноинженерия». – 2011. – С.102-106.
3. Разработка технологии напыления коммутационных покрытий на кристаллы ТРТВ/ Отчет об ОКР (промежуточ.)/НИИРЛ МГТУ им.Н.Э.Баумана – М. 2008.-267с.