

УДК 539.23

РАЗВИТИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ: ОТ МЫЛЬНЫХ ПУЗЫРЕЙ К СОВРЕМЕННЫМ НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

Александр Евгеньевич Шупенев

Магистр 2 года,

кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»

Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

Научные руководители: Григорьянц А.Г., Мисюров А.И.,

доктор технических наук, заведующий кафедрой МТ12 МГТУ им. Н.Э. Баумана

кандидат технических наук, доцент кафедры МТ12 МГТУ им. Н.Э. Баумана

Развитие тонкопленочных технологий

Одним из основоположников тонкопленочных технологий по праву считается тандем Ирвинга Ленгмюра (1881-1957) и Кэтрин Блоджетт (1898-1979). Перед окончанием школы, во время рождественских каникул 1916 года, Кэтрин участвовала в экскурсии по исследовательскому центру компании General Electric (GE), где ее отец когда-то работал начальником патентного отдела. Там произошло ее знакомство с Ирвингом Ленгмюром, работавшим химиком в том центре. Спустя пару лет Кэтрин была нанята Ленгмюром в качестве своего ассистента, став первой женщиной-исследователем, нанятой на работу в GE. Первые несколько лет были посвящены работам по совершенствованию ламп накаливания. В 1926 году, проработав два года в Кавеншидской лаборатории под руководством лауреата Нобелевской премии по химии 1908 сэра Эрнста Резерфорда, Кэтрин уже со степенью доктора наук занялась вместе с Ленгмюром химией тонких пленок. Все начиналось с исследования физики мыльных пузырей. Как известно, поверхность мыльного пузыря переливается разными цветами, а это означает, что толщина его стенки должна соответствовать четверти длины волны отраженного излучения, т.е. составлять меньше микрона для видимого диапазона. Таким образом, мыльный пузырь является уникальным наглядным представлением нанометровых структур, видимых невооруженным глазом. Дальнейшие исследования позволили получать мономолекулярные слои на поверхности жидкости, результатом которых стало присуждение Нобелевской премии по химии Ленгмюру в 1932 году. Пленки Ленгмюра оставались только научным феноменом, способным разве что объяснить цвет мыльных пузырей и бензиновой пленки на воде. Так до тех пор пока Блоджетт в середине 1930-х годов не нашла способ переноса мономолекулярных пленок на твердые пластинки (до сих пор этот способ известен как метод Ленгмюра-Блоджетт) и не обнаружила, что пленки можно наносить одна на другую. Кэтрин пришла в голову мысль: ведь если каждая толщина имеет свой «интерференционный» цвет, то, нанеся нужное количество слоев (рис.1), можно сделать обычное стекло (отражающее до 10% падающего света) полностью, на 99%, прозрачным![9].

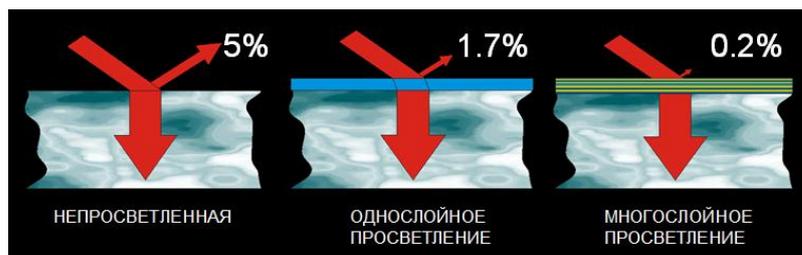


Рис.1. Влияние количества просветляющих покрытий на коэффициент отражения оптического материала.

Оптимальной оказалась пленка из 44 слоев стеарата бария (близкого родственника мыла), и в 1938 году компания GE объявила о создании «невидимого» (просветленного) стекла, знакомого ныне практически каждому, кто хоть раз видел бинокль или фотообъектив. В настоящее время создается до сотен просветляющих покрытий, толщиной порядка 5нм в оптических объективах и фильтрах.

Данные результаты положили начало бурному развитию методов получения тонких пленок. С 1930х годов использовался термовакuumный способ осаждения пленок, который основан на нагреве в вакууме вещества до его активного испарения и конденсации испаренных атомов на поверхности подложки. Схема процесса изображена на рис.2. Испаряемое вещество 1, находясь в вакуумной камере, подвергается нагреву и испаряется. Испаренное вещество конденсируется на подложке 2 в виде тонкого слоя. При необходимости подложка может также нагреваться с помощью нагревателя 3. На начальном этапе испарения во избежание загрязнения пленки за счет примесей, адсорбированных поверхностью испаряемого вещества, а также для вывода испарителя на рабочую температуру используется заслонка 4, временно перекрывающая поток вещества на подложку[2].

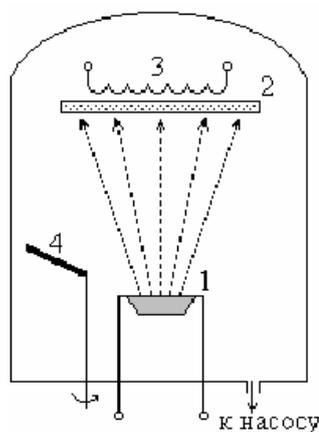


Рис.2. Схема термовакuumного напыления

В 1959 году *Radio Corporation of America* выпустила тонкопленочный полевой транзистор на сульфиде кадмия, что привело к развитию металл-оксидной-полупроводниковой (МОП) логики. Применение тонкопленочных технологий позволило совершить революцию в области полупроводниковой электроники, вытеснив вакуумные лампы, приведя к созданию интегральных схем и компьютеров. В 1970-е годы МОП-микросхемы завоевали рынки микросхем памяти и микропроцессоров, а в начале XXI века доля МОП-микросхем достигла 99% от общего числа выпускаемых интегральных схем. Для создания качественных тонкопленочных транзисторов необходимо было выращивать гетероструктуры заданной толщины с

моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования, что привело к развитию метода молекулярно-лучевой эпитаксии[8].

В конце 1960-х годов была создана технология молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) Дж. Р. Артуром и Альфредом Чо. Схема МЛЭ изображена на рис.3.

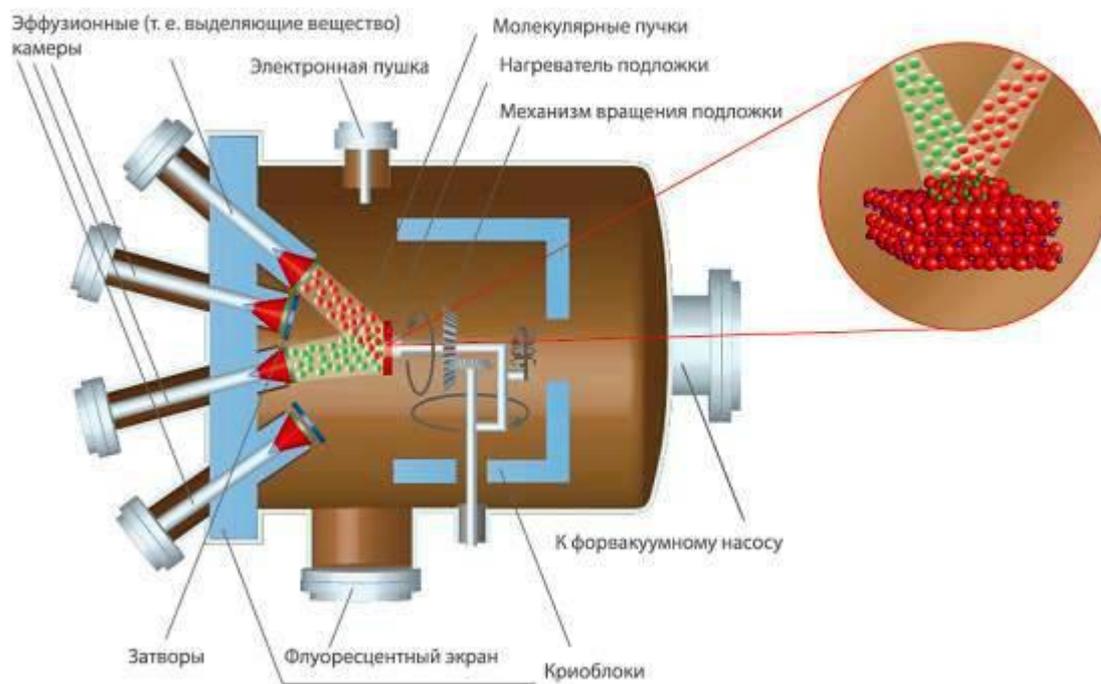


Рис.3. Схема Молекулярно-Лучевой Эпитаксии.

Молекулярно-лучевая эпитаксия проводится в вакууме и основана на взаимодействии нескольких молекулярных пучков с нагретой монокристаллической подложкой. Для испарения необходимых для роста веществ используются молекулярные источники – эффузионные камеры. Испаренное в тигле вещество в виде пучка попадает на подложку. Благодаря сверхвысокому вакууму молекулы вещества распространяются практически по прямой не испытывая соударения с молекулами газа. В случае использования тугоплавких материалов или веществ с высокой химической активностью используется автотигельный метод испарения. Электронный пучок попадает в вещество и расплавляет небольшой участок. Таким образом вещество само является тиглем. Современные устройства контроля электронного пучка позволяют изменять его направление, фокус, интенсивность и другие параметры с целью получить равномерный атомарный пучок или повысить эффективность расхода материала. Камера создаётся из нержавеющей стали высокой чистоты. Для обеспечения вакуума в камере, перед работой ее прогревают до высоких температур. При этом происходит дегазация поверхности. Манипулятор (подложкодержатель) используется для крепления подложки, ее вращения и нагревания. Встроенный в манипулятор нагреватель обеспечивает предварительный прогрев образца для очистки его от грязи и сгона защитного слоя окисла. Во время работы нагреватель поддерживает постоянную температуру подложки, при которой происходит миграция адсорбированных атомов осаждаемого вещества по поверхности. Для улучшения вакуума и вымораживания не попавших на подложку молекул испаряемого вещества вокруг манипулятора установлены криопанели — емкости, заполненные жидким азотом. Также они

используются для разделения молекулярных источников друг от друга по температуре. Основные требования к установке эпитаксии следующие:

- В рабочей камере установки необходимо поддерживать сверхвысокий вакуум (около 10^{-8} Па).
- Чистота испаряемых материалов должна достигать 99,999999 %.
- Необходим молекулярный источник, способный испарять тугоплавкие вещества (такие как металлы) с возможностью регулировки плотности потока вещества.

В 1971 году компанией *Radio Corporation of America* был создан первый синий светодиод. Первые светодиоды, полезные для промышленности, были созданы американцем Ником Холоньяком. Они базировались на структуре GaAsP/GaP. В 60-е годы светодиоды из GaP могли издавать жёлтое и красное свечение. Процент излучённых фотонов от общего числа перенесённых через p-n-переход элементарных зарядов (внешний квантовый выход) не превышал 0,1%. Длина волны излучения составляла порядка 500-600нм, что попадало в область чувствительности человеческого глаза, а значит, яркость этого излучения жёлто-зелёного цвета была достаточной, для использования её в целях индикации. В дальнейшем светодиоды развивались в двух направлениях – расширялся спектр излучения и увеличивался квантовый выход. Немало поработали в этой сфере учёные Советского Союза. В 1970-е годы Ж. И. Алфёровым были разработаны многопроходные двойные гетероструктуры, благодаря которым была ограничена активная область рекомбинации, что увеличило внешний квантовый выход. За счёт использования гетероструктур на основе арсенидов галлия-алюминия, красная часть спектра увеличилась до 15% (при световой отдаче в 10 Лм/Вт), а инфракрасная – до более чем 30%. В 2000 году учёный получил Нобелевскую премию за это изобретение. После изобретения синих светодиодов замкнулся RGB-круг. Теперь, смешивая существующие цвета, можно получить любой оттенок, даже белый цвет. Смешивать можно как несколько светодиодов разных цветов, так и соединить синие, зеленые и красные кристаллы в одном трёхкристальном светодиоде. Таким образом, применение тонкопленочных технологий свершило революцию в светоизлучающих структурах, позволив создавать, в частности, цветные дисплеи и мощные энергоэффективные светодиодные системы освещения и индикации.

В 1988 году было открыто гигантское магнетосопротивление (ГМС) (англ. Giant magnetoresistance, GMR) — квантовомеханический эффект, наблюдаемый в тонких металлических плёнках, состоящих из чередующихся ферромагнитных и проводящих немагнитных слоёв. Эффект состоит в существенном изменении электрического сопротивления такой структуры при изменении взаимного направления намагниченности соседних магнитных слоёв. Направлением намагниченности можно управлять, например, приложением внешнего магнитного поля. В основе эффекта лежит рассеяние электронов, зависящее от направления спина. За открытие гигантского магнетосопротивления в 1988 году физики Альбер Ферт (Университет Париж-юг XI) и Петер Грюнберг (Исследовательский центр Юлих) были удостоены Нобелевской премии по физике в 2007 году.

В работе, в которой было заявлено об открытии эффекта, исследовалось магнетосопротивление (001)Fe/(001)Cr сверхрешёток. В этом эксперименте на объёмноцентрированную кубическую решётку (001)GaAs в высоком вакууме наносились слои железа и хрома при температуре подложки около 20 °С. При толщине слоёв железа в 3 нм и варьировании толщины немагнитной прослойки из хрома между ними от 0,9 до 3 нм увеличение толщины прослоек хрома в сверхрешётке ослабляло антиферромагнитную связь между слоями железа и поле размагничивания. Последнее

также уменьшалось при увеличении температуры от 4,2 К до комнатной. Изменение толщины немагнитных прослоек приводило к существенному уменьшению остаточной намагниченности в петле гистерезиса. Была показана сильная зависимость сопротивления образца (изменение до 50 %) от величины внешнего магнитного поля при температуре 4,2 К. В статье Ферта 1988 года новый эффект был назван гигантским магнетосопротивлением, чтобы подчеркнуть его значительную величину по сравнению с анизотропным магнетосопротивлением. Благодаря использованию данного эффекта, основанном на тонкопленочных технологиях стало возможным увеличение плотности магнитной записи на несколько порядков за десятилетие – с десятков мегабайт до терабайт, тем самым произведя революцию, в частности, в области компьютерной техники (рис.4).

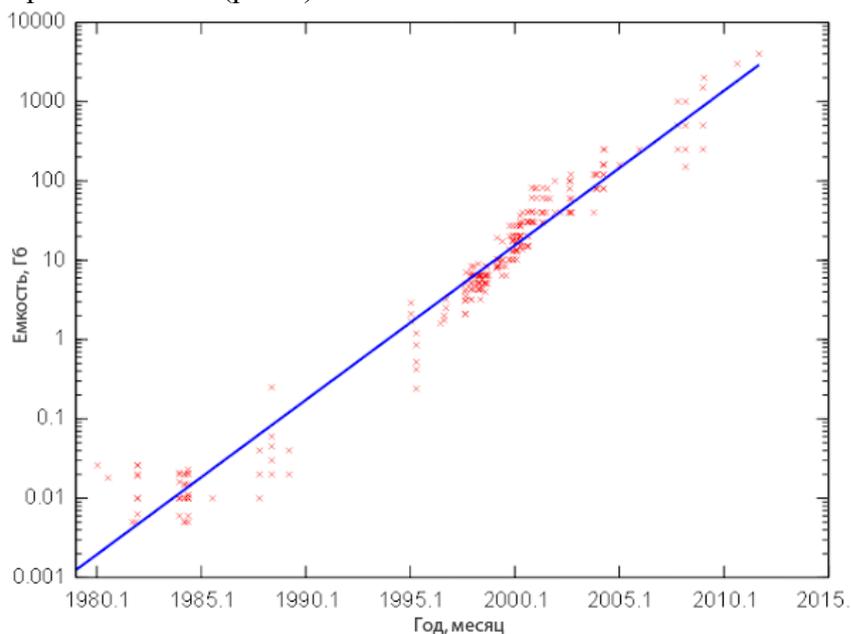


Рис.4. Динамика изменения емкости жестких дисков

Современные направления тонкопленочных технологий

Бурное развитие тонкопленочных технологий последние пару десятков лет обусловлены перспективами коммерческого успеха на примерах, в том числе, описанных выше. На данный момент существует множество перспективных и в различной степени реализованных направлений, вот некоторые из них:

- **Нанолитография.** Современная проекционная литография – технология, позволяющая создавать структуры с размерами элементов в десятки нанометров – по-видимому, одна из наиболее широко применяемых в настоящее время нанотехнологий. Развитие методов проекционной литографии, повышение производительности и разрешающей способности печатающих устройств являются ключевыми направлениями наноиндустрии. Схема фотолитографии в глубоком ультрафиолете показана на рис.5. Продолжая развивать мейнстрим современной проекционной литографии с использованием лазерного излучения на длине волны 193 нм, пионеры индустрии, такие компании как ASML, Intel, Canon и ряд других уделяют огромное внимание развитию следующего поколения проекционной литографии с использованием излучения с длиной волны 13,5 нм, так называемой EUV литографии. Переход в область EUV (Extreme Ultra Violet) позволит перейти к разрешениям 22 и менее нанометров, с перспективой достижения в будущем разрешения в 16 нм. При том, что EUV литография развивается уже несколько лет и представляет собой вполне

зрелую технологию, существует целый ряд технологических аспектов, для которых не достигнуты показатели, необходимые для осуществления HVM (High Volume Manufacture) режимов.

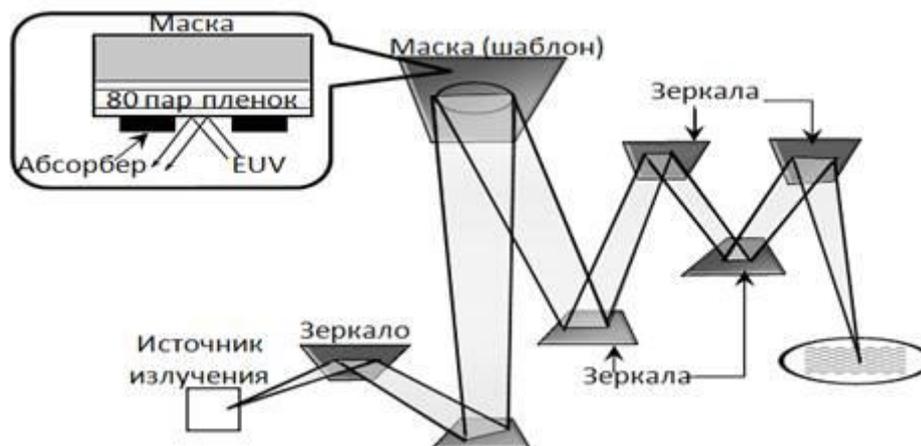


Рис.5. Схема установки EUV-фотографии

В частности, при работе на столь малых длинах волн отсутствует возможность использования традиционной линзовой оптики. Этот вопрос решается применением оптики, основанной на периодических структурах – брегговской оптики. Повышение разрешения технологического процесса при производстве интегральных микросхем приводит к значительному увеличению энергоэффективности, уменьшению габаритов и повышению их функциональных качеств.

- Упрочняющие покрытия. Эффект Холла-Петча даёт количественное описание роста предела текучести поликристаллического материала с уменьшением размера зерна. В основе этой зависимости лежат дислокационные механизмы пластической деформации: границы зёрен тормозят движение дислокаций. Важно отметить, что для наноматериалов с размером зерна порядка нескольких десятков нанометров этот закон в той или иной мере нарушается, и проявляется так называемый обратный эффект Холла-Петча (англ. inverse Hall-Petch effect), механизмы которого в настоящее время недостаточно изучены[9].

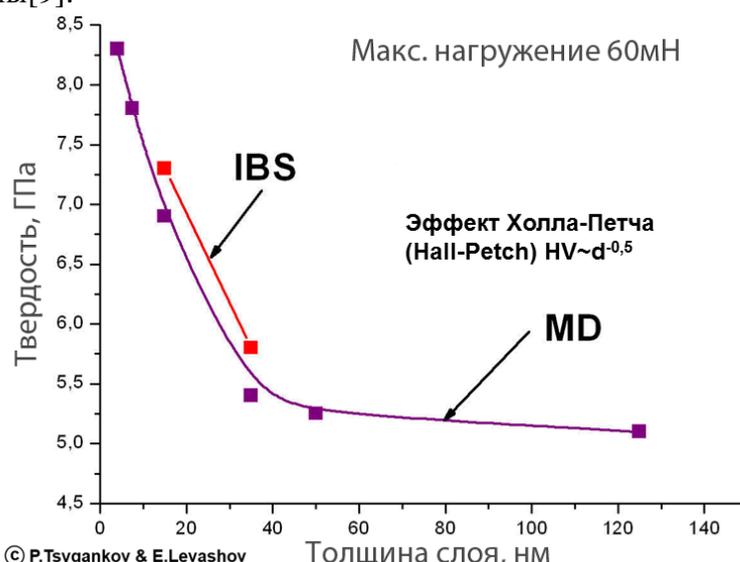


Рис.6. Увеличение твердости покрытий при уменьшении толщины.

- Алмазоподобные (DLC) покрытия – состоят из атомов углерода, как с алмазными, так и с графитоподобными связями. Такие аморфные покрытия можно

получать в широкой области температур, вплоть до комнатной, на различных материалах: металлах, керамике, стекле, пластических материалах.

Высокое содержание атомов углерода с алмазными связями в присутствии графитоподобных связей, приводит к появлению уникальных характеристик алмазоподобных покрытий, таких как:

- высокая твердость
- низкий коэффициент трения
- высокая износостойчивость
- химическая инертность
- биосовместимость
- прозрачность в инфракрасном диапазоне спектра
- экологическая чистота

Сравнительная оценка твердости алмазоподобного покрытия с аморфным (ta-C) углеродом с другими существующими покрытиями показана на рис.7.

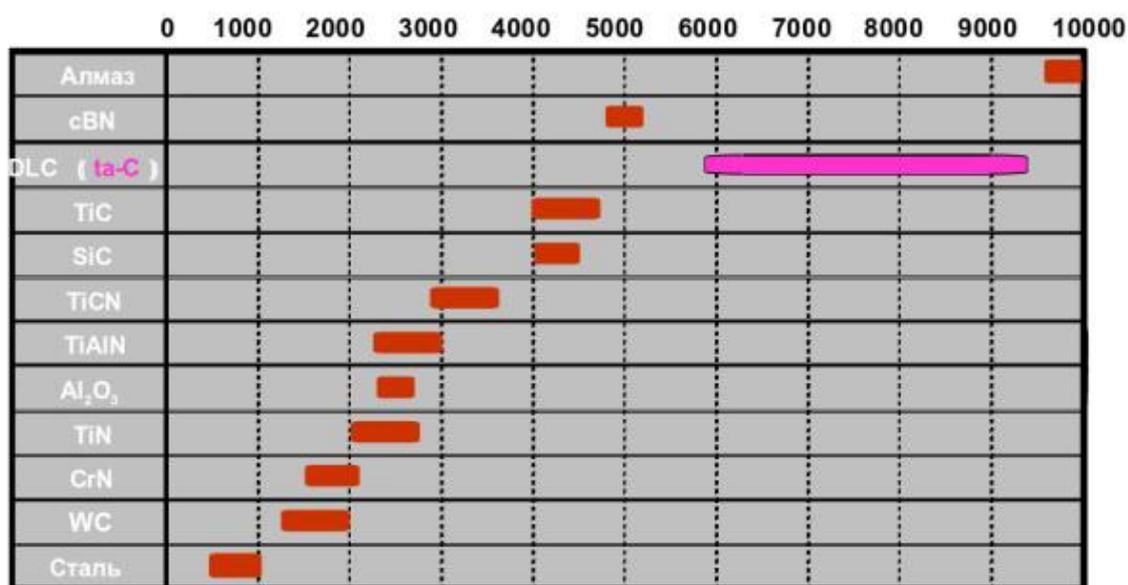


Рис.7. Твердость алмазоподобных покрытий

Данные свойства пленок прекрасно зарекомендовали себя во многих отраслях нашей промышленности, в частности металлообрабатывающей для режущих инструментов с АПП покрытиями на метчиках, фрезах, сверлах, гелиотинных ножах, на пресс-формах и штампах. Срок службы изделий при этом возрастает от 5 до 20 раз. Наибольший эффект достигается при обработке медных, алюминиевых, титановых сплавов, стеклопластиков, а также ответственных деталей машин и механизмов, работающих в условиях высокого трения и износа, подвижных, вращающихся деталей и узлов, подшипников, направляющих, захватывающих деталей конвейеров, гидравлических цилиндров, поршней, подвижных, вращающихся деталей и узлов, подшипников.

• Термоэлектричество. Открытый в 1834 году эффект Пельтье, заключающийся в выделении или поглощении тепла при прохождении электрического тока в месте контакта (спая) двух разнородных проводников позволил создать термоэлектрические модули (рис.8), применяемые в настоящее время во многих областях техники и электроники. Термоэлектрические модули на основе эффекта Пельтье обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными устройствами теплоотвода: отсутствие

подвижных частей, возможность миниатюризации, возможность охлаждения до сверхнизких температур и другие. В современных твердотельных термоэлектрических преобразователях энергии используются преимущественно объемные материалы. Интерес к тонким и сверхтонким пленкам указанных полупроводников обусловлен перспективами создания миниатюрных устройств с более высокими функциональными возможностями. Локальное охлаждение или нагревание происходит приблизительно в $2 \cdot 10^4$ раз быстрее, чем в устройствах, созданных на основе объемных материалов [1,6].

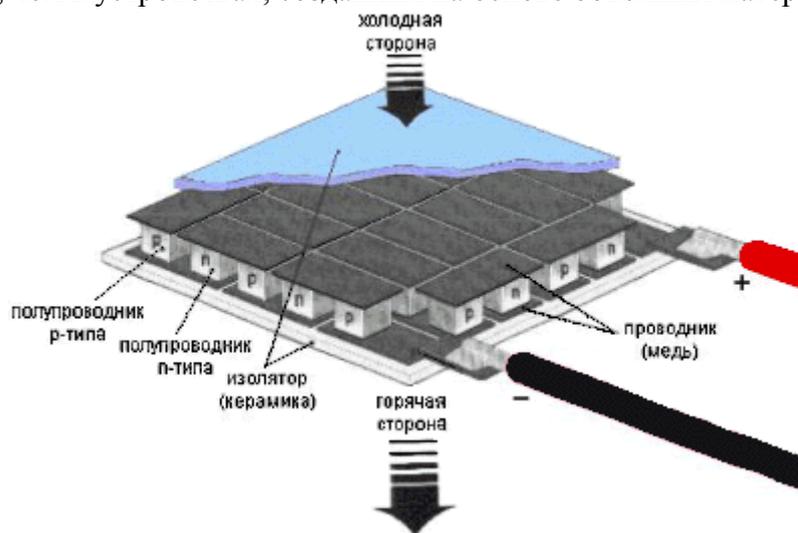


Рис.8. Схема термоэлектрического элемента Пельтье

Исследования в МГТУ им. Н.Э.Баумана

В МГТУ им Н.Э. Баумана активно проводятся работы по одним из самых перспективных направлений тонкопленочных технологий. Работы проводятся на высокотехнологичном оборудовании НАНОФАБ-100 с применением метода импульсного лазерного осаждения для получения тонких пленок (рис.9).



Рис.9. Платформа Нанофаб-100, модуль импульсного лазерного осаждения

Метод импульсного лазерного осаждения выгодно отличается от термических методов непрерывного осаждения тонких пленок полупроводников. Наличие большой доли возбужденных атомов и ионов позволяет понизить температуру эпитаксиального роста, а высокая скорость образования зародышей позволяет осаждать чрезвычайно тонкие сплошные пленки (единицы нанометров). Кроме того, поскольку за один импульс испаряется незначительная масса вещества мишени, можно достаточно точно контролировать толщину пленки количеством лазерных импульсов. Качество полученных методом лазерной абляции пленок сопоставимо с качеством пленок, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии[4,5].

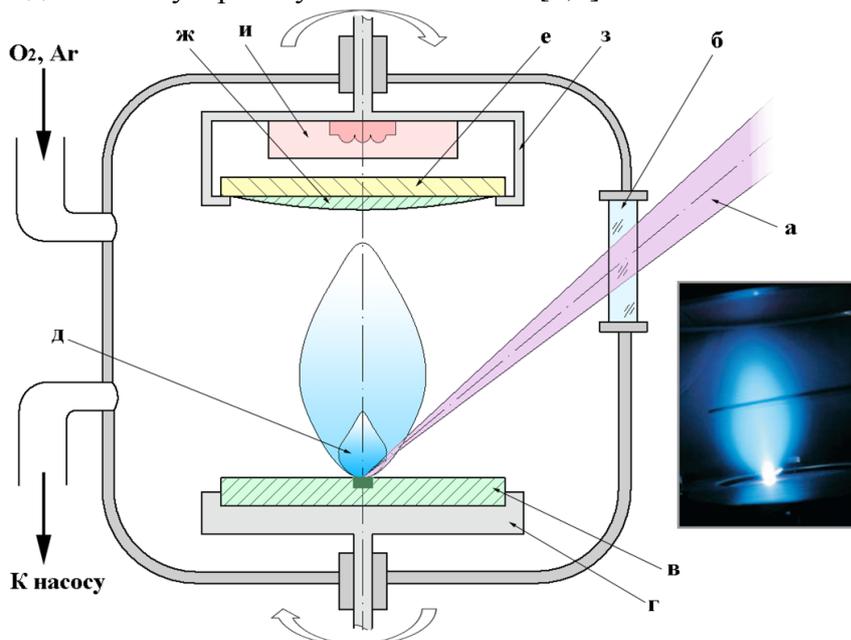


Рис.10 Схема метода импульсного лазерного осаждения

Принцип метода импульсного лазерного осаждения схематично изображен на рис.10. В течение импульса лазерный луч эксимерного лазера (а) проходит через кварцевое окно (б) попадает в вакуумную камеру и фокусируется на поверхности мишени (в), закрепленной на карусели (г). Часть вещества под воздействием излучения нагревается, испаряется и переносится в газо-плазменной фазе на подложку (е), в последствии осаждаюсь на ней в виде слоя (ж). Подложка закреплена в подложкодержателе (з) и имеет возможность предварительного подогрева с помощью нагревателя (и). Подложке с мишенью придается вращательное движение вокруг их центров, а лазерный луч совершает нелинейно-поступательные движения, равномерно сканируя поверхность мишени. В МГТУ им Н. Э. Баумана ведутся исследования возможности получения тонких термоэлектрических пленок методом импульсного лазерного осаждения. Источником лазерного излучения служит эксимерный Кг-F лазер с длиной волны лазерного излучения 248 нм, максимальной энергией до 400 мДж, длительностью импульса 30 нс, частотой следования импульсов до 10 Гц. В качестве мишеней использовались таблетки из прессованного порошка теллурида висмута. Эксперименты проводились в высоком вакууме (10^{-8} торр), при различных энергиях лазерного излучения, при различных температурах подложки.

Получены первые результаты, необходимые для дальнейшей разработки технологии получения термоэлектрических высоколокализованных микромодулей, исследованы пути повышения термоэлектрической добротности этих модулей, а также возможность получения алмазоподобных покрытий из графита высокой чистоты.

Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении термоэлектрических модулей (ТЭМ), принцип функционирования которых основан на квантово-размерном эффекте. Это позволит существенно повысить их эффективность за счет многократного усиления термоэлектрического эффекта, а также организовать замкнутый цикл использования энергии различных устройств за счет преобразования выделяемого ими излишнего тепла в полезную энергию.

Литература

1. *Вирт И.С.* [и др.] Осаждение тонких пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 методом импульсной лазерной абляции. //Физика и техника полупроводников, 2010. т.44.
2. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Том 1. М.: Советское радио. 1977.
3. *Гетеродин А.* Невидимое стекло: как просветлялась оптика. //Популярная механика, 2007г.
4. *Григорьянц А. Г., Мисюрлов А. И., Шупенев А. Е.* Анализ поверхности тонких пленок Bi_2Te_3 осажденных методом импульсной лазерной абляции // Наука и образование. – 2011. - #10, 77-30569/239713
5. *Григорьянц А.Г. Мисюрлов А.И. Шупенев А.Е.* Особенности формирования субмикронных пленок теллурида висмута методом импульсного лазерного осаждения. //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана: электронное научно-техническое издание, №6(6), 2012.
6. *Гольцман Б.М.* [и др.] Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . - М.: Наука, 1972.
7. *Дубровский В. Г.* Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. — 350 с. : ил. — (Фундаментальная и прикладная физика).
8. *Панфилов Ю.* Нанесение тонких пленок в вакууме. "Технологии в электронной промышленности, №3'2007", С 76-80.
9. *Цыганков П.А.* Многослойные наноструктуры: производство и применение. //В кн: открытый курс лекций НОЦ «Ионно-плазменные технологии», 2012г.
10. *Morris, P. R.* A history of the world semiconductor industry. — History of technology series. — IET, 1990. — Vol. 12. — 171 p. — ISBN 9780863412271