

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”

Звіт з практики на тему:
"Методи отримання, модифікації, аналізу тонких плівок NiO та WO_3 "

Виконав:

Попович Михайло

Студент групи ФФ-21

ФТІ

Перевірив:

Романюк Б.М.

1. Вступ

Для отримання резистивних сенсорів найбільш перспективні методи тонкоплівкової технології, яка полегшує промислове виробництво датчиків з відтворювальними параметрами. В зв'язку з цим в останні 5-7 років спостерігається різкий ріст кількості публікацій, присвячених вивченню структури і властивостей тонких плівок металооксидних напівпровідників. Запропоновано нові фізико-технологічні засади із створення фотоелектричних перетворювачів для наземного та космічного застосування із використанням тонких плівок нанокристалічних напівпровідникових матеріалів та оксидів рідкоземельних елементів; захисних та просвітлюючих алмазоподібних плівок; багат шарових морфологічних структур з керованим співвідношенням аморфної і кристалічної фаз; Тонкі плівки напівпровідників є основою розвитку молекулярної електроніки, сонячних елементів, світловипромінюючих діодів, транзисторів, сенсорів та ін. Використання тонких плівок відбувається для створення електронної техніки. Тонкі плівки проявляють властивості електрохромного, термохромного матеріалу, NiO використовується в якості оптично-прозорої електропровідної плівки з р-типом провідності, електродного (електролітичний конденсатор, контрелектрод) та сенсорного матеріалу, каталізатора, оксиданта, електрода батарей. Використання WO_3 як первинного електрохромного матеріалу.

2. Отримання плівок.

а) Магнетронне осадження.

Дія магнетронного розпилювання засноване на розпиленні матеріалу мішені-катода при його бомбардуванні іонами робочого газу, що утворюються в плазмі тліючого розряду. Основні елементи магнетронної розпилювальної системи - це катод, анод і магнітна система, призначена для локалізації плазми у поверхні мішені - катода. Магнітна система, розташована під катодом, складається з центрального і периферійних постійних магнітів, розташованих на підставі з магнітомякого матеріалу. На катод подається постійна напруга від джерела живлення. Основні переваги магнетронного способу розпилення - висока швидкість нанесення плівки і можливість збереження стехіометрії розпорошеного матеріалу. Залежно від складу робочої атмосфери (часток кисню, азоту, діоксиду вуглецю, сірчистих газоподібних сполук) можна отримувати плівки оксидів, нітритів, карбідів, сульфідів різних матеріалів. Швидкість осадження при реактивному магнетронному розпиленні залежить від потужності і від тиску робочого газу, що визначає жорсткі вимоги до джерел живлення.

б) Альтернативні методи отримання плівок. (фізичні вакуумні методи, хімічні вакуумні методи, хімічні позавакуумні методи).

Фізичні методи осадження різних матеріалів добре відомі й досить докладно обговорюються в науковій літературі. Можна сказати, що всі ці технології можливі для отримання оксидних плівок:

1) термовакuumне напылення - метод отримання тонких плівок заснований на нагріванні у вакуумі речовини до його активного випаровування і конденсації випарів атомів на поверхні підкладки. До переваг методу осадження тонких плівок термічним

випаровуванням відносяться висока чистота осадженого матеріалу (процес проводиться при високому і надвисокому вакуумі), універсальність (наносять плівки металів, сплавів, напівпровідників, діелектриків) і відносна простота реалізації.

2) іонно-плазмові методи - універсальність визначається тим, що з їх допомогою можна здійснювати різні технологічні операції: формувати тонкі плівки на поверхні підкладки, тріти поверхню підкладки з метою створення на ній заданого малюнка інтегральної мікросхеми, здійснювати очищення поверхні. До переваги іонно-плазмових методів відноситься висока керованість процесом; можливість отримання плівок тугоплавких матеріалів, а також хімічних сполук і сплавів заданого складу; краща адгезія плівок до поверхні.

3) молекулярно-променева епітаксія - проводиться у вакуумі і заснована на взаємодії декількох молекулярних пучків з нагрітою монокристалічною підкладкою.

4) лазерне розпорошення - що дозволяє наносити на поверхню деталей, що володіють спеціальними властивостями матеріали (метали, карбіди і т.п.), домагаючись, таким чином, відновлення геометрії, підвищення поверхневої міцності, корозійної стійкості, зниження тертя і інших ефектів. Лазерне напилення забезпечує менший термічний вплив і змішування матеріалу підкладки з напилюваним матеріалом, при більш міцному їх скріпленні.

Метод хімічного осадження тонких плівок здійснюється за напуск в робочу камеру суміші газів, що містить компоненти одержуваної плівки. Головними перевагами методу хімічного осадження є широкий діапазон швидкостей осадження і можливість отримання заданої кристалічної структури плівки (аж до монокристалів), а основним недоліком - використання токсичних, екологічно небезпечних газових сумішей:

1) реактивне катодне розпилення відбувається в тліючому розряді суміші інертного і активного газів. Частинки розпорошеного катода хімічно взаємодіють з активним газом або утворюють з ним тверді з'єднання, і нова речовина потрапляє в основу. Щоб процес утворення речовини плівки, яка наноситься, не проходив на катоді, що дуже ускладнює горіння розряду, застосовують суміші аргону з вмістом активних газів не більше 10%. Для отримання плівок оксидів розпилення проводять в плазмі аргон-кисень, нітрид - в плазмі аргон-азот, карбідів в плазмі аргон-чадний газ або аргон-метан. При введенні в камеру різних активних газів, отримують плівки різних сполук, які практично неможливо отримати термовакuumного напиленням.

2) газофазні епітаксії - незворотність хімічних реакцій, що лежать в його основі, і відсутність у парогазової суміші хімічно активних зі зростаючим шаром компонент. Це дозволяє проводити процес епітаксії при порівняно низьких температурах росту і здійснювати прецизійну подачу вихідних речовин, що дозволяє забезпечити контрольоване легування шарів і отримання структур в широкому діапазоні складів твердих розчинів з різкими концентраційними переходами.

3) рідинофазної епітаксії - основному застосовується для одержання багат шарових напівпровідникових сполук, таких як GaAs, CdSnP₂. Готується шахта з речовини нарощеного шару, легуючої домішки (може бути подана і у вигляді газу) і металу-

розчинника, що має низьку температуру плавлення і добре розчиняє матеріал підкладки (Ga, Sn, Pb). Процес проводять в атмосфері азоту і водню (для відновлення оксидних плівок на поверхні підкладок і розплаву) або у вакуумі (попередньо відновивши оксидні плівки). Розплав наноситься на поверхню підкладки, частково розчиняючи її, і видаляючи забруднення і дефекти. Після витримки при максимальній температурі $\approx 1000^{\circ}\text{C}$ починається повільне охолодження. Надлишки напівпровідника осідають на підкладку, що грає роль запалу.

Хімічні позавакуумні методи(електрохімічне осадження покриттів, хімічна металізація¹)В основі електрохімічного осадження лежить електроліз розчину, що містить іони необхідних домішок. Наприклад, якщо потрібно осадити мідь, використовується розчин мідного купоросу, а якщо золото або нікель - розчини відповідних солей. Велика перевага електрохімічного осадження перед напиленням полягає в набагато більшій швидкості процесу, яка легко регулюється зміною струму. Тому основна сфера застосування електролізу в мікроелектроніці - це отримання порівняно товстих плівок (10 - 20 мкм і більше). Якість (структура) таких плівок гірше, ніж при напиленні. 2)Хімічна металізація заснована на хімічній "реакції срібного дзеркала" і полягає в нанесенні на поверхні пластмас, пластику, алюмінію, кераміки металізованих виробів дзеркальних металевих покриттів, які мають високу відображаючу здатність.

3.Модифікації плівок.

а)Термічний відпал

Термічна обробка — технологічний процес, сутність якого полягає у зміні структури плівок і сплавів, при нагріванні, витримці та охолодженні, згідно зі спеціальним режимом, і тим самим, у зміні механічних та фізичних властивостей останніх. Залежно від мети термічної обробки існують різні її види, що відрізняються температурою нагрівання, тривалістю витримкування та швидкістю охолодження. Розрізняють такі види термічної обробки: Відпалювання, нормалізація, загартування і відпуск.

Відпалювання — вид термооброблення, який полягає в нагріванні матеріалу, тривалій витримці за цієї температури і подальшому повільному охолодженні. Основними видами відпалювання є гомогенізувальне, нормалізаційне, сфероїдизувальне, релаксаційне та рекристалізувальне.

Відпал I роду частково або повністю усуває відхилення від рівноважного стану сплаву, яке виникло внаслідок попередньої технологічної обробки — лиття, зварювання, обробки тиском тощо. Фазові перетворення під час такого відпалу не відіграють істотної ролі, як у випадку гомогенізувального (дифузійного, $1000-1200^{\circ}\text{C}$) відпалу, або можуть не відбуватися взагалі, як під час рекристалізувального($600-700^{\circ}\text{C}$) чи відпружувального (релаксаційного, $500-600^{\circ}\text{C}$) відпалів.

Відпал II роду (або відпал з фазовою перекристалізацією) завдяки фазовим перетворенням під час нагрівання, витримкування та повільного охолодження формує рівноважну структуру сплавів. Його застосовують як попередню технологічну операцію перед обробленням тиском, різанням, зміцнювальною термічною обробкою. Різновидами цього виду відпалу сфероїдизувальний(700°C) і нормалізаційний($700-1200^{\circ}\text{C}$) відпали.

б)Іонна імплантація

Іонна імплантація — спосіб введення атомів домішок у поверхневий шар пластини або епітаксiальної плівки шляхом бомбардування його поверхні пучком іонів домішки з високою енергією (10-2000 кеВ). Іонізація атомів домішки, прискорення іонів та фокусування іонного пучка виконується у спеціальних установках типу прискорювачів частинок у ядерній фізиці. Іонна імплантація використовується при створенні напівпровідникових приладів методом планарної технології.

Пучок позитивно заряджених іонів домішки у іонно-променевому прискорювачі бомбардує кристал напівпровідника. Проникаючи у кристал, домішка легує його і разом з тим викликає утворення радіаційних дефектів, погіршуючи тим самим його електрофізичні параметри. Розподіл концентрації атомів домішки у кристалі описується кривою Гауса, основним параметром якої є пробіг прискорених іонів. Глибина заглиблення іонів залежить від їх енергії та маси. Концентрація домішки в імплантованому шарі залежить від густини струму в іонному пучку і часу проведення процесу (експозиції). При невеликих дозах опромінення радіаційні дефекти не змінюють кристалічної структури напівпровідника, тоді як великі дози опромінення домішковими атомами призводять до аморфізації кристалу. Для усунення дефектів і впорядкування кристалічної ґратки кремнію виконують відпал кристалу при температурі 500–800°C. Іонно-променевий прискорювач складається з наступних основних блоків: джерела іонів, джерела високої напруги, прискорюючої трубки, магнітного сепаратора, системи фокусування пучка іонів, приймальної камери і вакуумної системи відкачки.

4.Методи аналізу дослідження властивостей плівок

а)Еліпсометрія.

Еліпсометрія — високочутливий і точний поляризаційно-оптичний метод дослідження поверхонь і меж поділу різних середовищ (твердих, рідких, газоподібних), заснований на вивченні зміни стану поляризації світла після взаємодії його з поверхнею меж поділу цих середовищ. сукупність методів вивчення поверхонь рідких і твердих тіл за станом поляризації світлового пучка, відбитого цією поверхнею і заломленого на ній. Плоскополяризоване світло, що падає на поверхню, набуває при віддзеркаленні і заломленні еліптичної поляризації унаслідок наявності тонкого перехідного шару на межі поділу середовищ. Залежність між оптичними постійними шару і параметрами еліптично поляризованого світла встановлюється на підставі формул Френеля. На принципах еліпсометрії ґрунтуються методи чутливих безконтактних досліджень поверхні рідини або твердих речовин, процесів абсорбції, корозії та ін. Як джерело світла в еліпсометрії використовується монохроматичне випромінювання, інколи лазерне, яке дає можливість досліджувати мікро неоднорідності на поверхні об'єкту, що вивчається.

б) SNMS, SIMS

Мас-спектрометр вторинних нейтральних часток метод для того що, щоб аналізувати хімічний склад, оскільки основна інформація про склад матеріалу постачається з його області завтовшки порядку 10Å. Взаємодія швидких іонів з тілом призводить до вибивання атомів і молекул матеріалу як і нейтральному, і у зарядженому стані. Таке

явище заряджених частинок (вторинних іонів) і принципі високочутливих мас-спектрометричних вимірах і ґрунтується метод SBM. Дає широкі можливості дослідження поверхні. Найважливішими характерними рисами методу є, що викликають підвищений інтерес щодо нього, є принизливий поріг чутливості більшість елементів (менш 10^{-4} моноатомного шару), вимір профілів концентрації малих кількостей домішок за глибиною менше 50Å, можливість ізотопічного аналізу та виявлення елементів із малими атомними номерами (H, Li, Be тощо. д.)

Принципово нові можливості представляє SIMS для аналізу діелектричних структур, а також тонкоплівкових погано провідних структур на діелектричних підкладках, що часто складає нерозв'язну проблему в установках динамічного SBM. Для цього в установці розміщена додаткова низькоенергетична електронна гармата, яка також має імпульсний режим роботи. Електронний пучок дозволяє повністю нейтралізувати заряд, викликаний аналізуючим пучком іонів з низькою величиною струму. Для компенсації заряду, викликаного розпилюючими іонними пучками зі значно більшою величиною струму (сотні нА), передбачено введення додаткових тимчасових затримок у послідовності «розпорошення-аналіз» в дуже широкому діапазоні від одиниць мікросекунд до декількох секунд.

в)XRD

Рентгеноструктурний аналіз — метод дослідження структури речовини, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівського випромінювання на тривимірних кристалічних ґратках. Метод дозволяє визначати атомну структуру речовини, що включає просторову групу елементарної комірки, її розміри і форму, а також визначити групу симетрії кристалу. Найлегшим і найуспішнішим є застосування методу для встановлення атомної структури кристалічних тіл, які вже мають строгу періодичність будови і фактично є створеними природою дифракційними ґратками для рентгенівських променів.

г)Інфрачервона спектроскопія

ІЧ спектроскопія — різновид молекулярної оптичної спектроскопії, оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні: між червоним краєм видимого спектра (хвильове число 14000 см⁻¹) і початком короткохвильового радіодіапазону (20 см⁻¹). На основі ІЧ спектрів можна проводити якісний та кількісний аналіз речовини. Інфрачервона спектроскопія дозволяє отримувати спектри речовини у всіх її агрегатних станах. Інфрачервона спектроскопія відбивання використовується при дослідженні твердих тіл, особливо монокристалів, застосовується для виявлення і оцінки фаз, вміст яких в руді та гірських породах перевищує 1-5 %. Вона — джерело інформації для вирішення таких питань кристалохімії, як будова складних комплексних аніонів, ізоморфних заміщень у мінералах тощо. Успішно використовується ІЧ спектроскопія для вивчення, міжфазної зони, ідентифікації і кількісних вимірювань промислових забруднень, аналізу в польових умовах, вивчення реакцій в атмосфері та ін.

д)Оптичний спектральний аналіз

Оптичний спектральний аналіз — сукупність методів визначення складу (наприклад, хімічного) об'єкта, заснований на вивченні спектрів взаємодії речовини з

випромінюванням: спектри електромагнітного випромінювання, радіації, акустичних хвиль, розподілу за масою та енергією елементарних частинок та інше. Спектральний аналіз ґрунтується на явищі дисперсії світла. Традиційно розмежовують:

1) атомарний та молекулярний спектральний аналіз

2) «емісійний» — за спектром випромінювання та «абсорбційний» — за спектром поглинання

3) «мас-спектрометричний» — за спектром мас атомарних чи молекулярних іонів.

5. Висновки.

Ознайомився з різними технологіями нанесення тонких плівок. Застосування тонких плівок (NiO , WO_3), відбувається в електрохромних та термохромних матеріалах, мікроелектроніці, МДМ і МДП структурах, в інтегральних напівпровідникових мікросхемах, функціональній мікроелектроніці, в плівковій електроніці, діелектричній електроніці. Гібридні інтегральні мікросхеми і мікроскладення знаходять все більше застосування в аналоговій радіоелектронній апаратурі (apparatus) і апаратурі побутового призначення. Використання плівок в діелектричній електроніці дає можливість створювати керовані емісійні струми, аналогічні струмам у вакуумі. В біоелектроніці наявність плівок дає можливість вивчення нервової системи людини і тварин, а також моделювання нервових клітин (нейронів і нейронних сіток). В магнітоелектроніці нанесення плівок на магніт дають нові властивості з появою нових магнітних матеріалів, що мають малу намагніченість. В мікроелектроніці в запам'ятовуючих пристроях, як елемент пам'яті застосовуються тонкі магнітні плівки. На тонких магнітних плівках можуть бути виконані не тільки елементи пам'яті (elementsmemory) ЕОМ, але також логічні мікросхеми, магнітні підсилювачі (amplifier) і інші прилади. Також тонкі плівки використовуються для виготовлення електродів батарей, сенсорів, конденсаторів, діодів і транзисторів різної провідності р- або n-типу.

Список використаних джерел:

1. Химия твердого тела. Теория и приложения. А.Р. Кауля. —М.: Мир, 1988. —С.47-50.
2. Властивості електрохромної комірки на основі WO_3 та NiO : вплив іонного провідника. Сабов Т. М., Нікірін В. А., Хацевич І. М.*, Гудименко О.Й., Мельник В. П., Романюк Б. М.
3. Elektrochromism : fundamentals and applications / Paul M. S. Monk ; Roger J. Mortimer David R. Rosseinsky. - Weinheim ; New York ; Basel ; Cambridge ; Tokyo : VCH, 1995 ISBN 3-527-29063-X