

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение
высшего профессионального образования
«Томский государственный университет систем управления и
радиоэлектроники»

Кафедра электронных приборов

ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Учебное пособие Часть 1
для студентов направления «Электроника и микроэлектроника»
(специальность «Электронные приборы и устройства»)

2012

УДК 621.387.002

Орликов Леонид Николаевич.

Технология материалов и изделий электронной техники: учебное пособие (часть 1) для студентов направления «Электроника и микроэлектроника» (специальность «Электронные приборы и устройства» / Л. Н. Орликов; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Кафедра электронных приборов. - Томск: ТУСУР, 2012. - 98 с.

В учебном пособии рассмотрены основы технологических процессов в производстве материалов и изделий электронной техники. В том числе кинетические, диффузионные и поверхностные явления и межфазные взаимодействия в технологических процессах; физические основы вакуумной, ионно-плазменной, электронно-лучевой и лазерной технологии; основы технологии изготовления приборов и устройств вакуумной, плазменной, твердотельной и микроэлектроники; основы автоматизации процессов производства электронных приборов и устройств; эксплуатация и сервисное обслуживание технологического оборудования. Большинство разделов содержит математические модели для инженерных расчетов.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Электроника и микроэлектроника» при изучении курсов «Технология материалов и изделий», «Вакуумная и плазменная электроника», «Оптическое материаловедение».

Пособие будет полезно для студентов смежных специальностей при изучении курсов «Технология приборов оптической электроники и фотоники», «Специальные вопросы технологии», а также при выполнении курсовых и дипломных работ.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Томский государственный университет систем управления и
радиоэлектроники»

Кафедра электронных приборов

УТВЕРЖДАЮ
Зав.кафедрой ЭП
_____С.М. Шандаров
«__» _____ 2012 г.

ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Учебное пособие Часть 1
для студентов направления «Электроника и микроэлектроника»
(специальность «Электронные приборы и устройства»)

Разработчик
д-р техн. наук, проф.каф.ЭП
_____Л.Н.Орликов
«__» _____ 2012 г

Содержание

Введение.....	6
1 Физико-химические основы технологических процессов в производстве материалов и изделий электронной техники	6
1.1 Металлы и сплавы, их производство и применение	6
1.2 Физико-химические процессы получения некоторых полупроводниковых кристаллических материалов	9
1.3 Физико-химические процессы производства диэлектрических материалов.....	11
1.4 Порошковая технология.....	14
1.5 Физико-химические процессы получения газообразных и жидких материалов.....	16
1.6 Подготовка материалов к технологическим операциям.....	17
1.7 Физико-химические методы формирования пленочных материалов на элементах электронных приборов.....	19
1.8 Физико-химические процессы получения наноматериалов	22
1.9 Основы построения технологических процессов.....	28
1.10 Контрольные вопросы	30
2 Основы кинетики технологических процессов.....	31
2.1 Уравнение состояния процесса	31
2.2 Кинетическое уравнение элементарного технологического процесса откачки газа.....	31
2.3 Кинетика термического испарения материалов в вакууме	32
2.4 Физико-химические процессы кинетики конденсации пленок	33
2.5 Поверхностные и диффузионные явления при проведении технологических операций	34
2.6 Диффузионные явления в технологических процессах.....	35
2.7 Диффузионное газовыделение	36
2.8 Поверхностная диффузия при формировании пленок	37
2.9 Объемная диффузия при легировании материалов.....	38
2.10 Определение механизма диффузии газов из материала	38
2.11 Межфазные взаимодействия в технологических процессах	39
2.12 Теплота, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, свободная энергия	40
2.13 Фазовая диаграмма	42
2.14 Применение теории межфазных взаимодействий при формировании высококачественных пленок.....	43
2.15 Кинетика процесса молекулярно-лучевой эпитаксии.....	44
2.16 Фазовая диаграмма процесса роста эпитаксиальных пленок	48
2.17 Контрольные вопросы	49
3 Физические основы вакуумной, ионно-плазменной, электронно-лучевой и лазерной технологии.....	50
3.1 Вакуумная технология	50
3.2 Лазерная технология	68

3.3	Электронно-лучевая технология.....	69
3.4	Ионно-лучевая технология	73
3.5	Плазменная технология.....	85
3.6	Применение потоков электронов ионов и плазмы в упрочняющих технологиях	87
3.7	Контрольные вопросы к главе 3.....	96
4	Список рекомендуемой литературы	97

ВВЕДЕНИЕ

За последние 30-40 лет в России и за рубежом опубликовано много информации по получению современных материалов в электронике. Многие результаты, опубликованы в отдельных конкретно ориентированных работах, что затрудняет ориентацию студентов и специалистов в оценке закономерностей и тенденций при создании изделий электронной техники.

Подготовка специалистов в области электронных приборов и устройств осуществляется по направлению «Электроника и микроэлектроника». Данное учебное пособие написано в соответствии с требованиями курса «Технология материалов и изделий электронной техники», предусмотренного государственными образовательными стандартами.

1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Под физико-технологическими основами технологических процессов понимается изменение параметров материалов, приводящее к изготовлению того или иного изделия. Технологические процессы связаны с изменением физических и химических свойств материалов. Основными параметрами процессов является температура, давление концентрация вещества. Изменение физических свойств вещества (температуры, давления, или концентрации), связано с изменением химических свойств (межмолекулярных связей, хемосорбции, и др.).

1.1 Металлы и сплавы, их производство и применение

Группу тугоплавких металлов составляют: вольфрам, молибден, тантал, ниобий, рений, цирконий, титан, гафний. Эти материалы получают преимущественно в виде порошков при восстановлении их окислов в водороде. Порошки могут прессоваться в отдельные изделия, либо в прутки для выработки проволоки. Большинство их них в чистом виде применяется для изготовления элементов с высокой термической нагрузкой – нитей и спиралей накала осветительных ламп, катодов прямого накала, подогревателей катодов косвенного накала, анодов и сеток электронных ламп, для получения специальных сталей и сварочных электродов.

К металлам пониженной тугоплавкости относятся никель, железо, медь, алюминий.

Никель. Из никеля изготавливаются аноды и сетки радиоламп. Окись никеля очень стойкое соединение. Поэтому никель используется в качестве

материала для изготовления контейнеров (лодочек), работающих при большой температуре.

Железо. В электровакуумном производстве железо (низкоуглеродистая сталь) применяется в основном в виде проката марки А (Армко) и Э (электротехническая).

Медь. Медь обладает аномально хорошей теплопроводностью и хорошей пластичностью. Она широко используется для изготовления анодов и прогреваемых вакуумных уплотнений. В электронике используется так называемая «бескислородная медь» с содержанием кислорода не более 0,001%. Если содержание кислорода больше этой величины, то окись меди с водородом образует воду. Водяной пар из-за малой скорости диффузии создает в меди большое локальное давление, что вызывает микротрески.

1.1.1 Металлы специального назначения

К металлам специального назначения относятся щелочные и щелочноземельные металлы, ртуть, благородные металлы, магнитные сплавы.

Щелочные металлы: литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb) и цезий (Cs). Первые три получают при плавке хлористых солей в вакууме. Натрий и калий могут быть получены электролизом расплавленных гидроокислов. Для получения рубидия и цезия распространен способ их восстановления из солей – $Rb_2 Cr_2O_7$ и $Cs_2 Cr_2O_7$. Щелочные металлы применяются для катодов фотоэлементов и фотоэлектрических приборов.

К щелочноземельным металлам относятся барий (Ba), стронций (Sr), кальций (Ca), а также магний. Важнейшими минералами, в состав которых входят щелочноземельные металлы, является барит ($BaSO_4$), стронцианит ($SrCO_3$), мрамор и мел ($CaCO_3$), гипс ($CaSO_4$). Магний распространен в виде доломита ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Для получения металлов используются металлотермические методы: плавка в вакууме. Щелочноземельные металлы используются в оксидных катодах и как газопоглотители.

Благородные металлы. Золото и серебро часто наносятся на элементы электронных приборов. Палладий применяется при производстве малогабаритных термостабильных конденсаторов. Платина чаще применяется для изготовления термодпар, работающих в агрессивных средах или при высокой температуре.

1.1.2 Полупроводниковые химические соединения

К ним относятся соединения элементов различных групп периодической системы, соответствующие общим формулам $A^{rn}B^V$ (InSb, InAs, InP, GaSb, GaAs, GaP, AlSb); A^nB^V (CdSb, ZnSb), A^nB^{VI} (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgSe, HgTe, HgS); $A^{IV}B^{VI}$ (PbS, PbSe,

PbTe, SnTe, SnS, SnSe, GeS, GeSe). Соединения $A^{\text{IV}}B^{\text{V}}$ применяются в основном в изделиях электронной техники, работающих на сверхвысоких частотах. Соединения $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ используются в качестве эффективных люминофоров в видимой области, в качестве светодиодов, датчиков Холла, модуляторов и др.

1.1.3 Сплавы, флюсы и припой

Различают три типа сплавов: сплавы – механические смеси, сплавы – химические соединения, сплавы – твердые растворы. Примером механической смеси являются латунь – сплав меди с цинком или дюралюминий – смесь алюминия с цинком. Примером химического соединения могут быть паяльные припои. Сплавы – твердые растворы получают путем диффузии расплавов компонент. В этом случае один из компонент образует кристаллическую решетку в другом компоненте. Примером твердого раствора может быть расплав алюминия в молибдене, возникающий при термическом нагревании материалов.

Сплавы специального назначения. Хромель: никель/хром; алюмель: никель/марганец/алюминий; копель: медь/никель/ марганец; нихром: 80% никель/20% хром. Платинородий – платина/родий. Все эти материалы применяют для изготовления термопар.

Сплавы для полупроводников.

Обычно донорные и акцепторные элементы в чистом виде не могут быть вплавлены в полупроводниковые кристаллы. Для этой цели применяют сплавы, содержащие легирующие элементы в определенной концентрации.

Для создания p - n переходов на кремнии n -типа проводимости применяют алюминий, в который вводят акцепторные примеси: бор или галлий. Для создания p – n переходов в кремнии p -типа проводимости в качестве основы электродных сплавов используют золото и олово, или золото с серебром. Легирующим элементом является фосфор, мышьяк или сурьма.

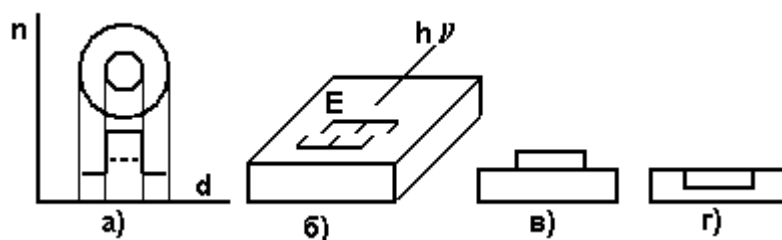
Флюсы представляют собой неметаллические вещества, применяемые для удаления окисной пленки с поверхности припоя и паяемого материала. Такими веществами для металлов чаще являются $ZnCl_2$ (так называемая паяльная кислота) или борная кислота (бура).

Припои. Условные обозначения марок припоя состоят из буквы П (припой) и сокращенных наименований основных компонентов: олово – О, сурьма – Су, свинец – С, серебро – Ср, медь – М, золото – Зл с указанием их количества в процентах. Например, припой ПОС – 40 (60% свинца, 40% олова), ПСр-25 (25% серебра).

1.1.4 Материалы для микро и нано и оптоэлектроники

Перспективными материалами для микро, нано и оптоэлектроники являются арсенид галлия, ниобат лития, танталат висмута и другие кристаллические материалы. Например, световод или волновод представляют собой пару материалов с разным показателем преломления. Например, кварцевые стекла – (кварц – кварц), многокомпонентные стекла – (стекло – стекло) или стекло – полимер, (кварц – полимер). Акустоэлектронный элемент на поверхностных акустических волнах (ПАВ) представляет собой кристалл пьезоэлектрика (LiNbO_3 и др.), на котором сформированы полоски пленки. При подаче высокочастотного излучения на пленку, на поверхности кристалла возникает поверхностная акустическая волна. При пропускании лазерного излучения вдоль кристалла, возникает взаимодействие акустической волны с лазерным излучением.

На рис. 1.1 представлены некоторые схемы оптоэлектронных элементов.



а) – световод, б) элемент ПАВ, в)– гребенчатый волновод, г) – полосковый планарный волновод с внедренным активным слоем.

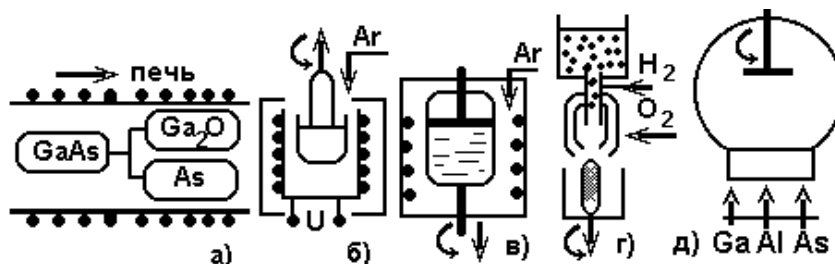
Рисунок 1.1 - Некоторые элементы оптоэлектроники

Из монокристаллических материалов к числу перспективных для использования в фильтрах ПАВ можно отнести танталат лития (LiTaO_3), германат висмута ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$), парателлурид (TeO_2), селен (Se), а также пленки окиси цинка (ZnO), и нитрида алюминия (AlN) на сапфире и некоторые другие. Танталат лития (LiTaO_3) является пока единственным материалом, в котором высокая пьезоэлектрическая активность сочетается с хорошей термостабильностью. Для изготовления звукопроводов и фильтров ПАВ могут найти применение дешевые пьезокерамики, однако они имеют большое затухание, резко увеличивающееся с частотой.

1.2 Физико-химические процессы получения некоторых полупроводниковых кристаллических материалов

Многие кристаллы выращивают из газовой фазы или из расплава несколькими способами. На рис. 1.2 представлены некоторые способы

выращивания кристаллов.



а)- метод Бриджмена, б) метод Чохральского, в) метод Киропулоса, г) метод Вернейля, д) метод молекулярно-лучевой эпитаксии.

Рисунок 1.2 – Схема выращивания кристаллов

Метод Бриджмена применительно к арсениду галлия предполагает наличие капсулы с двуокисью галлия и капсулы с мышьяком. Капсулы соединены с капсулой роста капиллярным каналом. При прогреве капсул происходит испарение компонент и их осаждение в камере роста.

Метод Чохральского предполагает расплав и затравку из материала расплава. Затравка смачивается расплавом и увлекает его вверх, вследствие этого расплав на затравке нарастает в виде кристаллической фазы.

Метод Киропулоса. Данным методом выращивают щелочно-галоидные кристаллы из расплава. Он отличается от метода Чохральского тем, что фронт кристаллизации расположен под «зеркалом» расплава. На поверхность перегретого расплава соли опускают закрепленный на охлаждаемом стержне затравочный кристалл и начинают медленно снижать температуру расплава. На границе раздела: кристалл — расплав за счет отвода тепла через стержень создается переохлаждение, и на затравке начинает расти монокристалл.

Метод Вернейля реализуется путем плазменной наплавки порошковых материалов. Таким способом получают кристалл рубина.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Метод представляет собой формирование и легирование кристалла прямо в процессе испарения материалов в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-9} Па). Так получают арсенид галлия легированный кремнием, алюминием, индием и другими элементами.

Метод выращивания кристаллов из паров металлов. Примером такого выращивания является формирование кристаллов олова на KCl или NaCl путем напыления в безмасляном вакууме при давлении 10^{-7} Па.

Формирование кристаллов из расплавов. Примером такого формирования является кристаллизация паров германия на вольфраме. Предварительно подложку из вольфрама механически царапают через 50 мкм (создают рельеф с углами 60 и 120°), а затем методом испарения формируется пленка из кристаллов германия.

Выращивание кристаллов из растворов и электролитов. Метод широко применяется для получения кристаллов второго и четвертого порядка типа Sn, KCl, NaCl. После разметки подложки готовят пересыщенные водные растворы солей в смеси разбавленных кислот. Методом окунания намывают кристаллы необходимого размера.

Ионно-лучевой метод формирования кристаллов. При этом методе кремниевую мишень распыляют низкоэнергетическим (до 15 кВ) ионным пучком. При проведении процесса у отвесных стенок формируются кристаллы кремния.

1.3 Физико-химические процессы производства диэлектрических материалов

Для производства электронных приборов из диэлектриков применяют стекло, керамику, слюду, пластмассы. Под действием электрического поля в диэлектрике происходит смещение зарядов в диэлектрике, называемое *поляризацией*. Количественной характеристикой процессов поляризации является диэлектрическая проницаемость ε , которая представляет собой отношение емкости конденсатора C с данным диэлектриком к емкости конденсатора C_v , в котором диэлектриком является вакуум.

$$\varepsilon = C / C_v \quad (1.1)$$

Диэлектрическая проницаемость вакуума равна единице. Для всех материалов ее значение выше единицы.

Пластмассы – это искусственные материалы, получаемые из природного газа или нефтепродуктов и наполнителя. Многие пластмассы состоят из одного связующего вещества. Полиметилметакрилат – органическое стекло, полиэтилен, полипропилен, органические стекла, фторопласт, капролон. В качестве наполнителей пластмасс используются древесные опилки (текстолит, эбонит), стеклоткань (стеклотекстолит), тальк, мел, песок, бумага (гетинакс) и др. В качестве связующего материала используются фенолформальдегидные смолы.

Наибольшее распространение в изделиях электронной техники нашли фторопласт-4 для подвижных вакуумных соединений и капролон, как диэлектрик, заменяющий сталь. Добавка 5% фторопласта в пластмассу делает ее пригодной для использования в пищевой промышленности.

Резины. Различают «белую» вакуумную резину и «черную, маслобензостойкую» резину. Для народного потребления известны износостойкие резины (с песком, кордовой тканью или с проволокой). В последнее время появились силиконовые резины, в виде паст в тубиках. Наименьшим газовыделением при наибольшей температуре из силиконовых резин обладает «ВИТОН», применяемый в сверхвысоковакуумных прогреваемых затворах.

1.3.1 Стекло и стеклоподобные материалы

Стекло получается путем прогрева (варки) стеклообразующих окислов SiO_2 с некоторыми добавками при температуре 1400°C и более. В качестве добавок применяются Al_2O_3 , MgO , CaO , PbO , B_2O_3 , H_3BO_3 (борная кислота), Na_2CO_3 (сода), CaCO_3 (мел) и др. Наибольшее распространение получило оконное стекло: $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$; хрусталь: $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{PbO}$; стекло для кинескопов: $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SrO}$. Для согласования коэффициента линейного расширения стекла с материалом токоввода в стекло вводят соли некоторых металлов. Различают молибденовые, вольфрамовые, платинитовые и другие стекла. Для пропускания токовводов через стекло используют железо-никелевые сплавы, покрытые кремнием. Для пропускания коротковолновой части спектра долю SiO_2 увеличивают и получают увиолевое или кварцевое стекло (для бактерицидных ламп). В настоящее время в марке стекла указывается коэффициент линейного расширения. Например, марка С-88 обозначает С – стекло, 88 – коэффициент линейного расширения равный $88 \cdot 10^{-7} \text{ 1/град}$.

Ситалл – это монокристаллический стеклокерамический материал, получаемый стимулированной кристаллизацией стекла со специальными добавками. Ситалл обладает повышенной прочностью на удар. Применяется в качестве высоковольтных изоляторов. *Фотоситаллы* получают облучением стеклянных изделий, содержащих ионы светочувствительных металлов $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и ионы Ag^+ , Cu^+ , Au^+ . Термоситаллы получают из стекол $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с кристаллизаторами TiO_2 , FeS , ZnO_2 и др. Термоситаллы обладают малым изменением размеров при изменении температуры.

Слюда – слоистый материал, применяемый для изготовления изоляторов внутри вакуумных приборов.

Микалекс – диэлектрик, получаемый прессованием порошков слюды и стекла. Используется как держатель радиоплат.

1.3.2 Керамика

Изделия из керамики широко используются при производстве различных электронных и ионных приборов, ускорителей заряженных частиц, приборов сверхвысоких частот. Керамика представляет собой огнеупорную глину в виде пасты с различными добавками. Паста выдавливается в пресс-формы, сушится и обжигается.

Условно керамика делится на два класса: со стеклофазой и без нее. Стеклофаза выделяется при температуре около 500°C и способствует герметичной пайке керамики с различными конструкционными элементами. В электровакуумной технологии наиболее широкое распространение получили следующие керамики:

- 1) магнезиально-силикатная керамика марок С-4, С-14 (MgO , SiO_2):

- а) стеатитовая керамика со стеклофазой ВК-22, К1, С-41, С14; (состав: MgO , SiO_2 , BaO);
 б) форстеритовая Ф-17; Ф-11, ($2MgO, SiO_2$);
 2) алюмосиликатная со стеклофазой марки «сапфирит» (MgO, SiO_2, BaO, Al_2O_3);
 3) алюмооксидная без стеклофазы (22ХС), поликор (MgO, SiO_2, BaO, Al_2O_3);
 4) окиснобериллиевая, марки «Брокерит» (состав BeO); бакоровая керамика.

Стеатит – это конденсаторная керамика на основе природного талька. Основное применение – изготовление конденсаторов.

Термоконд – это конденсаторная керамика на основе двуокиси титана. Используется при изготовлении высокостабильных конденсаторов.

Тиконд – конденсаторная керамика, используемая для получения конденсаторов с отрицательным температурным коэффициентом емкости.

Радиофарфор – муллитовая керамика с хорошими диэлектрическими свойствами;

Шамотная керамика. Такая керамика представляет собой обычный огнеупорный кирпич различной формы и применяется для формовки неотчетственных изделий ширпотреба, санфаянса и др. Ее особенность в том, что с увеличением температуры изделие может, как увеличиваться, так и уменьшаться в размерах.

Пьезокерамика. Это диэлектрическое вещество с хорошо выраженным пьезоэлектрическим эффектом (появление электрического заряда при деформации). Например, это кварц, или сегнетова соль. В последнее время в качестве пьезокерамики выступают поликристаллы, подвергнутые после синтеза поляризации в электрическом поле (например, титанат бария).

1.3.3 Получение многослойных материалов

В последнее время появилась группа дешевых материалов в виде пакета лент толщиной 7-20 мкм. Такие материалы называют *плакированными*. Особенно широко плакированные материалы применяются в пищевой промышленности для замены нержавеющей стали. В электронике известно алюминированное или никелированное железо, сталеалюминовые провода. На рис. 1.3 представлена схема получения многослойных материалов.

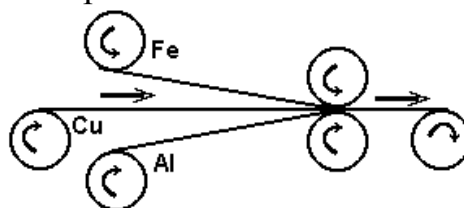


Рисунок 1.3 - Схема получения многослойных лент

В электротехнической промышленности широко применяются многослойные покрытия, полученные методом пульверизации, методом электролиза, методом намазки, методом протягивания через расплав, методом вжигания углерода в пламени горелки (карбонизация), методом напыления в вакууме.

Для покрытия пластмасс «под бархат» нашло применение покрытие горячих пластмасс методом пульверизации порошков – *метод флокирования*.

В промышленности распространены рулоны и пластины (сэндвич) толщиной 2-6 мм. Этот материал получил условное название «кремний на ткани» – КНТ. Такой материал может использоваться в качестве нагревателей до 1200° С на воздухе.

1.4 Порошковая технология

Порошки применяются как легирующие или наполняющие добавки. Часто порошки твердых металлов применяются для получения твердых поверхностей методом наплавки. В мире широко используются следующие марки порошковых материалов:

- 1) порошковая сталь СП-90-2 (твердость по Бринелю НВ=90), СП-60 ХНЗМ, FL 42005 (твердость по Роквеллу НRc=30);
- 2) дисталой (Япония) 1.8% Ni, 0.5% Mo, 1.6% Cu, 0.6% C, остальное Fe;
- 3) AiSi-302 – порошковая нержавеющая сталь (США);
- 4) косинт – Cr + Ni + сталь. Это материал, применяемый в качестве электродов.

Нитрид кремния. Материал, хорошо зарекомендовавший себя в качестве высокотемпературных нагревателей (1500° С). Недостатком данного материала является его хрупкость.

Гексабарид лантана (LaB₆) – материал, получаемый методом высокотемпературной реакции спекания в вакууме солей редкоземельных элементов. Применяется в качестве высокоэффективных катодов источников заряженных частиц.

Керметы – это материалы, полученные спеканием порошка металла и керамики. В последнее время начинают широко применяться в качестве резцов для машиностроения.

Порошки характеризуются такими параметрами как *дисперсность и гранулометрический состав*.

Дисперсность несет информацию о размере порошка. Порошки подразделяются на ультрадисперсные (0.0001-0.1 мкм), тонкодисперсные (0.1-10 мкм), среднелдисперсные (10-200 мкм), грубодисперсные (200-1000 мкм).

Гранулометрический состав несет информацию о форме зерна.

Форма указывает на способ получения порошка и его прочность. Зерно порошка может иметь вид шариков, пирамид и кубиков, чешуек, древовидную и нитевидную формы.

1.4.1 Методы получения порошков

Наиболее известными методами получения порошков являются: электронно-лучевое распыление, метод вращающегося электрода, распыление расплава, метод взрывающейся проволочки, химический метод.

Электронно-лучевое испарение. Распыляемый материал помещается в вакуумную камеру и посредством прямого воздействия электронного луча распыляется. Для сбора порошка обычно используется парафиновый барабан или ванна с вакуумным маслом.

Метод вращающегося электрода. «Г-образный» электрод из распыляемого материала, вращается внутри охлаждаемой трубы. Между трубой и электродом горит дуговой разряд. Катодное пятно сосредоточено на распыляемом электроде. Система помещается в инертную среду с давлением, при котором мал пробег частиц. Порошок собирается с торца трубы.

Метод распыления расплава через сито. Для получения порошков сталей, свинца, стекла, ситгалла широко применяется распыление расплава через сито. Температура расплава поддерживается трехфазной электрической дугой. На выходе таких систем может помещаться дробилка в виде двух соприкасающихся роликов.

Метод взрывающейся проволочки. Ряд проволочек помещается в камеру с давлением инертного газа 3-16 атм. На проволочки накладывается разряд конденсатора. Порошок собирается на стенках камеры. Такой метод обладает высокой производительностью.

Химический метод позволяет получать порошки в больших количествах. Так получают вольфрам. Вольфрамовая руда (CaWO_4 , FeWO_4 , MnWO_4) смешивается с концентрированной соляной кислотой. В результате реакции в осадок выпадает твердый вольфрамовый концентрат WO_3 . Затем этот концентрат восстанавливают до чистого порошка вольфрама путем прогрева в водородной печи.

После изготовления порошков их подвергают *сепарации* по размерам. Размер может быть определен под микроскопом или по степени запыленности поверхности, проверяемой на просвет или по электрическому сопротивлению. Можно рассчитать диаметр зерна (d , мкм) испытуемого порошка, если известна его плотность ρ и удельная поверхность S , занимаемая граммом порошка:

$$d = 600 / S \cdot \rho \quad (1.2)$$

Размерность: $S = \text{см}^2/\text{г}$, $\rho = \text{г}/\text{см}^3$.

Для отделения относительно крупных фракций применяется

специальное сито с указанием числа отверстий на 1 мм^2 . В заводских условиях сепарацию порошков производят путем продувания порошка через воздухопроводы с электростатическими электродами.

В заключительных операциях порошки направляются на *золь-гель-процесс*, заключающийся в очистке, легировании и округлении зерен порошков, а также покрытии их специальными гелями: парафин, дибутилфталат, церезин. По соображениям техники безопасности упаковку порошков проводят в небольшие запаянные под вакуумом пробирки весом до 50 грамм.

Прессование изделий из порошков проводят, применяя давление (до 70 атм), температуру и инертный газ (Ar) в течение 3-100 часов.

Для коррекции размеров изделий при прессовании изделий из стали добавляется медь. Легирование высокопрочных сталей проводится порошками титана, вольфрама, хрома, молибдена. Активация процесса диффузии проводится добавками цинка, свинца, олова. Роль смазки при прессовании выполняют воск или парафин.

Контроль пористости изделий из порошков проводится по пропусканию легких газов (гелия) с помощью вакуумметрических методов или рентгеноструктурным анализом.

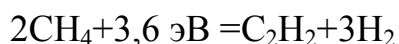
1.5 Физико-химические процессы получения газообразных и жидких материалов

Большинство газов получают на азотных или гелиевых станциях путем сжатия и дросселирования воздуха. Газы применяют для наполнения газоразрядных приборов, промывки вакуумных систем, для создания восстановительной (водородной), окислительной (кислородной) или инертной среды. Различают технические газы и чистые газы. В табл. 1.1 приведены цвета баллонов и цвета надписи на них.

Таблица 1.1 – Цвета баллонов и цвета надписи на них

Газ	Цвет баллона	Цвет надписи
Азот	Черный	Желтый
Аргон технический	Черный	Синий
Аргон чистый	Серый	Зеленый
Ацетилен	Белый	Красный
Водород	Темно-зеленый	Красный
Гелий	Коричневый	Черный
Кислород	Голубой	Черный

В последнее время распространяется метод превращения (конверсии) одних газов в другие путем обработки исходного газа в плазме. Так, например, осуществляют синтез ацетилена из метана в плазме газового разряда:



1.5.1 Вода для технологических целей

Для технологических целей получают, так называемую, *деионизованную воду* путем обработки водопроводной воды гранулированными ионообменными смолами. В процессе ионного обмена происходит связывание катионов (K^+) и анионов (A^-) с примесями, радикалами (R) и кислотными остатками:

Для механической очистки воды используются мембранно-молекулярные фильтры из инертных материалов (в частности из фторопласта, из карбонитридов титана). Срок службы деионизованной воды ограничен 1-2 месяцами.

1.6 Подготовка материалов к технологическим операциям

Для изготовления электронных приборов необходимо соблюдать вакуумную гигиену. По степени чистоты атмосферы здания делят на категории:

1 категория. Это сборочные цеха. В их состав входят белые залы и боксы с отсосом пыли из вентиляционных решеток, встроенных в пол. Запыленность таких залов не должна превышать 1000 на 1 м^3 . Обязательным является переодевание и переобувание персонала, а также кондиционеры, управляющие добавками чистой газовой среды от ЭВМ.

2 категория. К этой категории относятся подготовительные к сборке цеха. Запыленность таких цехов не должна превышать 300 пылинок на 1 литр воздуха.

3 категория - это заготовительные цеха.

1.6.1 Общая схема очистки деталей электронных приборов

Для очистки изделий применяются жидкостные и сухие методы с использованием физических и химических методов травления. *Селективность* характеризует избирательность воздействия химически активных сред на материал. *Изотропность* характеризует: насколько травление вдоль поверхности отличается от травления вглубь материала. *Показатель анизотропии* характеризует отношение скорости травления материала вглубь к скорости травления по поверхности. В табл. 1.2 приведена общая схема очистки электронных приборов. В каждой конкретной ситуации в общую схему могут добавляться или исключаться отдельные элементы.

Таблице 1.2 - Общая схема очистки деталей

Обезжиривание	→ →	промывка	→ →	Хим. обработка	→ →	Промывка
↑		↑		↑		↑
Растворители		Трихлор-этилен		Кислота, щелочь		Деонизов. вода
Сушка	→ →	Отжиг	→ →	Травление	→ →	Консервация
↑		↑		↑		
Азот		H ₂ , O ₂ , Вакуум		Плазма, газ		

Обезжиривание. Наличие жиров препятствует смачиваемости изделий при химической обработке. Индикатором наличия масел является ультрафиолетовое излучение. Обезжиривание проводится с помощью горячих щелочей и моющих средств, с поверхностно-активными веществами.

Очистка отжигом. Отжигом достигается разложение органических остатков и их удаление, либо окисление поверхности (окислительный отжиг) и удаление окислов механическими способами. В ряде случаев отжиг проводится в вакууме (вакуумный отжиг) или в водороде (восстановительный отжиг). Температура отжигов составляет 75% от температуры плавления.

Исключение составляют материалы, для которых при температуре более 700° С наблюдается *рекристаллизация* (например, в вольфраме начинают расти кристаллы WC).

Газовое травление. Газовое травление применяется для очистки кремниевых элементов в среде горячих газов HF, HCl, HBr при температурах 600- 100° С. Скорость такого травления составляет около 1 мкм/мин.

Особенности очистки пластмасс. Пластмасса представляет собой прессованный из гранул материал с возможными органическими и неорганическими включениями. Очистка поверхности пластмасс заключается в поочередном промывании в щелочах и кислотах (так называемое *декапирование*) с последующей промывкой в деионизованной воде и горячей сушкой.

1.6.2 Электрофизические методы очистки материалов электронной техники

Плазмохимическая очистка. На рис. 1.4 представлена схема очистки и травления материалов в плазме. При обеспечении в камере давления 0,1-

10 Па и подаче на электроды потенциала до 10 кВ или напряжения сверхвысокой частоты (СВЧ ≈ 12 МГц), между электродами возникает разряд. В разряде происходит разложение молекул галогеносодержащих газов на основе хлора или фтора на активные частицы и радикалы, которые производят химические реакции с травимым материалом, образуя летучие соединения:

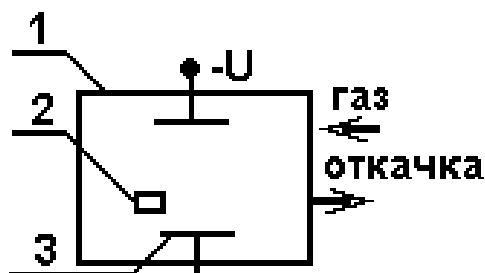
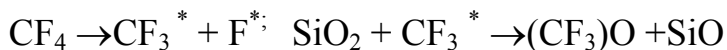


Рисунок 1.4 – Схема плазменной очистки. 1-вакуумная камера, 2 – изделие, 3 – электрод

Ионная очистка и травление материалов в плазме тлеющего разряда. В ряде электрофизических установок очистка материалов проводится с помощью тлеющего разряда, зажигаемого в вакуумной камере при давлениях 1-10 Па, напряжениях 0,5 – 10 кВ и токе до нескольких ампер. Деталь находится под отрицательным потенциалом, что дает возможность бомбардировать поверхность ионами. При плотности тока до 7 мА/см^2 происходит травление материала. В качестве рабочих газов используется воздух или инертные газы (чаще аргон).

Контроль качества очистки производится из анализа углов смачивания капли травителя. Если капля расплывается на изделии, то оно чистое. Если капля травителя катается по изделию – то оно грязное. На стеклянных изделиях качество очистки проверяется по конденсату влаги при легком дыхании на стекло. Стабильность границы тумана свидетельствует о грязном изделии. В ряде случаев качество очистки проверяется приборами или по цвету пленки.

1.7 Физико-химические методы формирования пленочных материалов на элементах электронных приборов

1.7.1 Типы пленок и методы их получения

Различают четыре типа пленок:

1) аморфные – характеризующиеся пористой структурой, отсутствием кристаллической решетки. Подобные пленки имеют большое поверхностное сопротивление (более $100 \text{ Ом на квадрат}$ – сокращенно $\text{ом}/\square$);

2) мелкозернистые – (размер кристаллов менее 100 ангстрем);
 3) крупнозернистые – размер зерен более 100 ангстрем;
 4) монокристаллические (эпитаксиальные). Пленки этого типа представляет собой кристаллическую решетку атомов данного материала, и обладают малым сопротивлением (менее 20 ом/□).

Методы формирования пленок. Среди большого разнообразия методов получения пленок наибольшее распространение получили пленки, получаемые следующими способами:

1) электрофизическое формирование пленок из материала электродов, в плазме дугового или тлеющего разряда или из ионного потока или при ионном распылении материала катода (катодное распыление);

2) формирование пленок методом термического испарения материалов в вакууме. По способу нагрева испарителя различают токовое, электронно-лучевое, лазерное, с использованием СВЧ нагрева и др. (Рис.1.5)

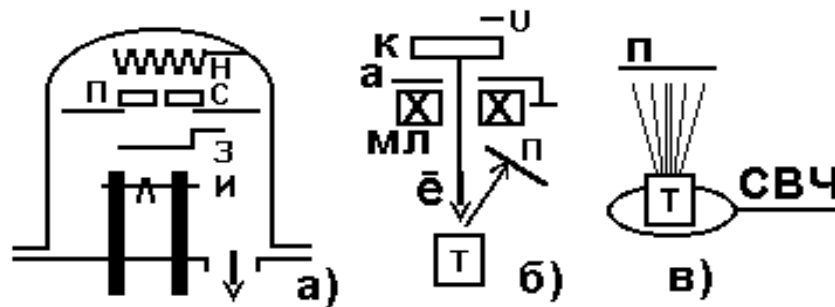


Рисунок 1.5 - Схемы формирования пленок в процессе термического испарения материалов в вакууме

1.7.2 Формирование пленок методом термического испарения материалов в вакууме

Процесс формирования пленки (см. рис.1.5) происходит следующим образом.

В камере достигается давление, достаточное для пробега молекулами пара размеров камеры ($\sim 10^{-2}$ Па). В процессе откачки газа включается *нагреватель* (Н), проводится прогрев и обезгаживание *подложки* (П). Затем происходит нагрев *испарителя* (И) с расположенной на нем *навеской*, путем пропускания по нему электрического тока (рис. 1.5 а). После этого, с помощью электромагнита, открывается *заслонка* (З) и материал пылится на подложку через *трафарет*. О толщине пленки свидетельствует расположенное рядом с подложкой стекло, называемое *свидетелем* (С).

Главное достоинство этого метода его простота. Недостаток метода –

примесь материала испарителя и углеводородов в пленке. На рис.1.5(б) представлена схема электронно-лучевого испарения. На катод (К) электронно-лучевой пушки подается отрицательный потенциал. Электроны устремляются в направлении анода (а), фокусируются магнитной линзой (МЛ) и попадают в тигель (Т). Пары материала формируются на подложке (П). На рис 1.5(в) представлена схема испарения пленок на основе СВЧ нагрева.

Равномерность толщины пленок достигается увеличением расстояния между подложкой и испарителем, применением нескольких испарителей, вращением подложки или диафрагмированием потоков.

Пленки, сформированные одним количеством вещества, обладают разной плотностью, разным сопротивлением. Заказчики пленок пользуются технологической толщиной и оговаривают тип пленки, ее толщину и методы получения и измерения. *Истинная толщина* пленки - это толщина, которую обеспечивает изготовитель. *Технологическая толщина* – это толщина, при которой пленка выполняет потребности заказчика.

1.7.3 Адгезия пленок

Степень сцепления пленки с поверхностью называется адгезией. На сегодняшний день эта тема является предметом неустанный внимания исследователей и эксплуатационников.

В настоящее время наиболее распространены три метода оценки адгезии:

- царапанье ногтем или абразивной резиной;
- изгибание с последующей проверкой на шелушение;
- измерение усилия на отрыв приклеенной или приваренной к пленке площадки размером 1 см^2 .

Наибольшее распространение получил метод измерения адгезии «на отрыв». Неплохой считается адгезия на полимерах $\sim 5 \text{ кг/см}^2$, на металлах $\sim 50 \text{ кг/см}^2$.

В числе условий, влияющих на адгезию можно назвать:

- 1) наличие механических напряжений вследствие разных коэффициентов линейного расширения пленки и подложки;
- 2) наличие промежуточных слоев газа и загрязнения между пленкой и подложкой;
- 3) проникновение паров воды под пленку в процессе эксплуатации;
- 4) деградация приповерхностного слоя подложки с течением времени (особенно это относится к стеклу).

Оптимальная толщина пленки, соответствующая максимальной адгезии, различна для различных материалов и колеблется в пределах 150-200 ангстрем.

1.7.4 Методы повышения адгезии

Метод подслоя. Адгезия пленки в очень сильной степени зависит от наличия окисного слоя и наличия паров воды в вакуумной системе. Считается, что материал подслоя должен иметь хорошую растворимость в пленке и подложке, либо иметь большую энергию связи с поверхностью (большую температуру плавления). Такими материалами являются хром, никель, ванадий.

Метод вспышки. Для уменьшения количества газа под пленкой в ряде случаев навеска сбрасывается на уже нагретый испаритель. Этим, так называемым, методом вспышки достигается превышение концентрации паров над концентрацией остаточного газа.

Метод отжига и вжигания пленок. Отжиг пленок применяется для снятия термических напряжений после формирования. Для большинства пленок на стеклоподобных материалах отжиг проводится при температурах $\sim 250^\circ\text{C}$ в течение 15-30 минут. В этом случае процесс выходит на границу режима поверхностной диффузии, а пленка спекается с поверхностью.

Метод ускорения молекул. Молекулы лучше пристают к поверхности, если им придана скорость больше тепловой. Метод заключается в генерации и ускорении ионов в ионных источниках (ионная имплантация).

1.8 Физико-химические процессы получения наноматериалов

Наноматериалы – это материалы, полученные манипуляцией не веществом (микротехнологии), а манипуляцией отдельными атомами. Это дает возможность реализовывать новые явления и процессы. Приборами на нанотехнологиях являются квантовые лазеры коротковолнового диапазона длин волн, светоизлучающие коротковолновые диоды, ячейки солнечных батарей, одноэлектронные СВЧ органические транзисторы.

При переходе к наномасштабам, на первый план выходят квантовые свойства рассматриваемых объектов.

Квантовая яма – это структуры, у которых в одном направлении размер составляет несколько межатомных расстояний, а в двух других – макроскопическую величину. Структура квантовой ямы представляет собой «сэндвич», состоящий из тонкого монослоя полупроводникового материала A , расположенного между двумя слоями другого полупроводника B . Квантовая яма представляет собой минимальный потенциальный барьер, резонансные условия которого контролируются третьим электродом. Первыми приборами на квантовых ямах явились туннельные транзисторы, представляющие собой двухбарьерный диод на квантовых ямах. Разработаны логические релейные элементы НЕ – И, ИЛИ – ИЛИ, ДА – НЕТ. Размер такой структуры ~ 10 нм, а рабочая частота \sim

10^{12} Гц.

Квантовые точки – это структуры, у которых во всех трех направлениях размеры составляют несколько межатомных расстояний. Это гигантские молекулы из $10^3 - 10^5$ атомов. (1 нм содержит не больше 100 атомов). Минимальный размер квантовой точки определяется размером D_{min} , в котором существует хотя бы один электронный уровень.

Значение энергии разрыва в зоне проводимости ΔE связано с размером квантовой точки соотношением:

$$\Delta E = \frac{h^2}{2m_e} \left(\frac{\pi}{D_{min}} \right)^2, \quad (1.3)$$

где h – постоянная Планка, m_e – масса электрона.

Для систем на основе арсенида галлия минимальный размер квантовой точки должен быть не менее 4 нм. Если расстояние (энергия) между энергетическими уровнями становится соизмеримым с тепловой энергией (kT), то размерное квантование может быть реализовано при условии, если эта энергия меньше энергии первого уровня квантования.

$$kT \leq E_1$$

Для систем на основе арсенида галлия максимальный размер квантовой точки не должен превышать 12-20 нм.

Квантовые точки получают методами коллоидной химии, когда молекулы не погребены внутри полупроводника, а свободны от натяжения. Молекулы создаются из обычных неорганических материалов (Si, InP, CdSe, GaAs). Рост и размер молекул можно контролировать. Их форма приближается к сферической.

В последнее время появились сведения о формировании квантовых точек методом ионной имплантации Ge^+ в кремниевую подложку – ионного синтеза. Для этого кремний облучают на сильноточном ускорителе с энергией ионов ~ 50 кэВ и дозой $D=10^{17}$ см⁻², а затем образцы подвергают импульсному фотонному отжигу и стравливают слой ~ 30 нм. В итоге получают наноразмерные структуры в виде островков SiGe высотой до 10 нм и протяженностью несколько десятков нанометров.

На сегодняшний день разработаны и реализованы различные неимплантационные методы получения наносистем типа квантовых точек Si в силицидах типа SiO₂ (SiO₂: Si) и Ge в SiO₂ (SiO₂:Ge). Некоторые из них заключаются в получении аморфных пленок методом высокочастотного, или термического распыления материалов в инертном газе при давлении 100- 1 Па с последующим кратковременным (1-10 мин) фотонным отжигом пленки.

Известен способ получения квантовых точек методом химического осаждения из газовой фазы. В качестве источников использовались Si(OC₂H₅)₄ и Ge(OCH₃)₄. В качестве газа- носителя использовался озон. Размер нановключений Ge в матрице SiO₂ составлял 4-6 нм.

Коллоидальные точки – это скопления органических молекул, на которых формируются ионные соединения (CdS, CdSe, InP, GaP, InAs). Такие соединения имеют задержанные фазовые переходы и несколько возбужденных электронно-дырочных состояний. Часто часть оболочки заменяют неорганическими полупроводниками и получают системы «ядро – оболочка».

Нанотрубки и нановолокна – это элементы в виде трубок или волокон, выполненные из углерода. Нанотрубки и нановолокна применяются как источники питания для наноэлементов, как элементы памяти, как элементы солнечных батарей. Диаметр трубок составляет 100-500 нм. Углеродные нанотрубки имеют свойство кангломерации, т.е. объединяются в пучки, далее в сетки и клубки. Углеродные волокна – являются перспективными материалами для элементов памяти.

Квантовые проволоки – это структуры, у которых в двух направлениях размеры равны нескольким межатомным расстояниям, а в третьем – макроскопической величине.

Металлоорганические соединения – представляют собой пленки с управляемым фазовым переходом на границе затвердевания. Например, материалы A/B с включениями InAs, GaAs, InP, GaP.

Молекулярная самосборка – это эффект формирования собирающихся коллоидных точек (зародышей) в виде пирамид, и прочих фигур. Самоорганизация – это возникновение в системе новых пространственных или временных компонентов симметрии. Таким образом, формируются мультиэкситонные переходы, при которых несколько электронов и дырок формируются или распадаются одновременно. На этом принципе начинается производство самоорганизующихся магнитных решеток (3 нм – это 10 - 15 атомов твердого вещества, выложенного в ряд). Подобная, так называемая HAMR и SOMA технология (Heat Assistant Magnetic Recording, Self- Organized Magnetic Array), осваивается в Японии.

1.8.1 Фуллерены - как материал наноэлектроники

Фуллерены – являются одним из перспективных наноматериалов на основе сферических молекул углерода C₆₀, получаемого в электродуговой плазме. Они названы по имени архитектора Бакминстера Фуллера.

Это молекулы углерода C-60, C-70, C-72. Форма молекул – полая объемная круглая клетка, закрученная в спираль и набранная из 20 шестиугольников для C-60. Две другие модификации углерода – алмаз и графит. В центр клетки может помещаться атом примеси. В зависимости от количества примеси калия, рубидия и др. фуллерен C-60 ведет себя как диэлектрик, проводник, полупроводник и сверхпроводник.

Фуллерен является полупроводником с запрещенной зоной с прямыми оптическими переходами, подобно арсениду галлия. Молекулы C-60 поглощают свет в коротковолновой ультрафиолетовой области, а

излучают в желтой области спектра.

При смешивании C-60 с калием (в качестве примеси 1:3), получается K_3C_{60} – смесь с металлической проводимостью и кубической гранецентрированной решеткой. При дальнейшем добавлении калия смесь становится диэлектриком.

Соединение K_3C_{60} при охлаждении до 18 К становится сверхпроводником. При добавке цезия и рубидия порог сверхпроводимости повышается до 30 К.

Молекулы C-60 могут кристаллизоваться формируя материал с кубической гранецентрированной решеткой. По пластичности этот материал близок к графиту. При сжатии он становится тверже алмаза, а при снятии давления восстанавливает первоначальную форму. Известны превосходные смазочные свойства фторированных фуллеренов ($C_{60}F_{60}$)

Комплексы фуллеренов могут проявлять ферромагнитные свойства при введении в фуллереновую оболочку атома железа. Таким образом можно получить малогабаритные магниты из немагнитных материалов.

1.8.2 Методы получения фуллеренов

Химический метод. Бензол смешивают с сажей. Получается раствор красного или желтого цвета в зависимости от формы молекулы. Недостатки метода заключаются в малом выходе и неустойчивости процесса.

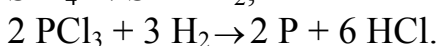
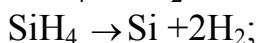
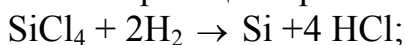
Электрофизический метод. Фуллерен может быть получен путем лазерного испарения графита в вакуум в пульсирующей струе гелия.

В последнее время фуллерены получают путем электродугового распыления графитовых электродов. Выход продуктов составляет 10-20%.

1.8.3 Эпитаксия – как процесс микро и нанотехнологий

Газофазная эпитаксия

Эпитаксия – это процесс получения высококачественной монокристаллической пленки заданного состава. В таких пленках испытывают нужду новейшие электронные приборы полупроводниковой и лазерной техники, нано и оптоэлектроники, вычислительной техники и многие другие. Традиционно для получения и легирования эпитаксиальных пленок кремния используют набор поверхностных гетерогенных реакций при температурах около 1000°C :



На рис. 1.6 представлена схема проведения традиционного процесса газофазной эпитаксии.

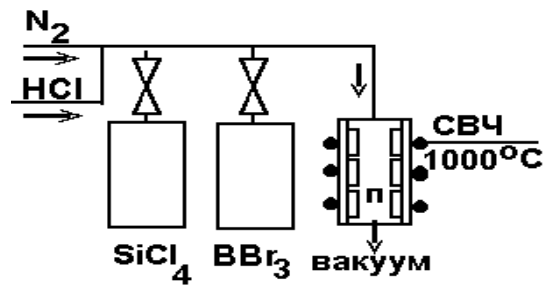


Рисунок 1.6 - Схема проведения традиционного процесса газовой эпитаксии кремния

Рост кристаллов на подложке из того же материала, что и подложка называется *автоэпитаксией* (например, Si-Si). Процесс роста кристаллов на инородной подложке называется *гетероэпитаксией* (например, Si- W).

Для формирования кристалла на подложке проводят разметку.

На рис. 1.7 представлена схема разметки подложки для процесса газовой эпитаксии исходя из порядка симметрии кристаллической решетки формируемого материала.

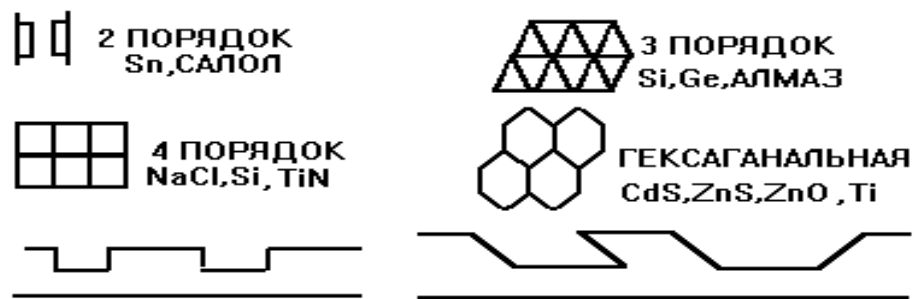


Рисунок 1.7 - Рекомендации по разметке подложки для эпитаксии

Для анализа на кристалличность применяются микроскопические исследования и зондовые измерения сопротивлений. В микроскоп с небольшим увеличением (до 100 крат) должны быть видны кристаллы размерами 10 мкм и более. При общем взгляде на пленку угол не параллельности кристаллов относительно друг друга не должен превышать 200. Поверхностное сопротивление должно быть менее 100 ом/квадрат.

Перекристаллизация пленок

Для ряда приборов, таких как фотоэлементы, бытовая техника и т.п., допускаются эпитаксиальные пленки с некоторым количеством дефектов. Такие пленки могут быть улучшены путем дополнительной переплавки и перекристаллизации.

Электронно-лучевые методы перекристаллизации. В последнее время в практике перекристаллизации наиболее широко распространилось применение электронного луча. На рис.1.8 представлены некоторые

профили сечения электронных пучков для эпитаксии и профили островков пленки.

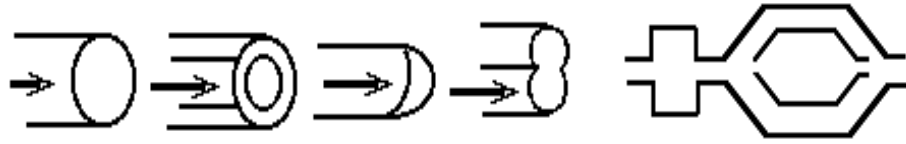


Рисунок 1.8 – Профили сечения электронных пучков для эпитаксии и профили островков

Размеры островков соизмеримы с размерами луча и составляют десятки мкм. Скорость прохода составляет 1-5 см/с. Очень важен процесс контролируемого остывания островков.

Лазерный метод перекристаллизации пленок. Для применения лазера важны спектры излучения и излучения, поскольку излучение может хорошо отражаться и плохо поглощаться пленкой.

Перекристаллизация методом зонной плавки. В основу перекристаллизации методом зонной плавки положено явление перехода примесей и дефектов в более холодное место. В этом случае кроме очистки кристаллов, происходит их температурное ориентирование. На рис. 1.9 представлена схема формирования субграницы, а также схема реализации метода зонной плавки.

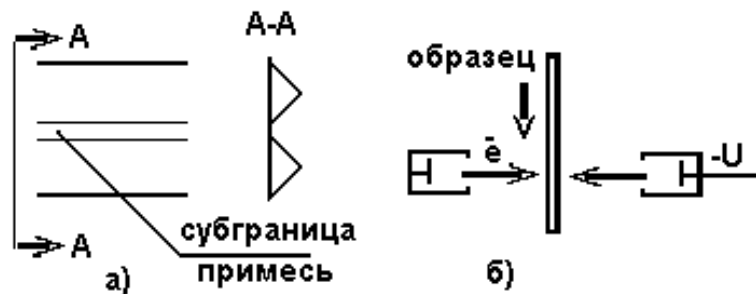
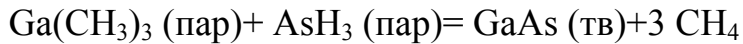


Рисунок 1.9 - а) схема формирования субграницы; б) схема метода зонной плавки

МОС - гидридная эпитаксия из металлоорганических соединений

В основе газофазной реакции из металлоорганических соединений (МОС) лежат реакции пиролиза легколетучих соединений. С помощью МОС-гидридной эпитаксии выращивается большинство полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$. Наиболее известно получение таким способом современного материала арсенида галлия – GaAs. Некоторые металлоорганические соединения: $Ga(CH_3)_3$ – триметилгаллий (ТМГ), $Al(CH_3)_3$ – триметилалюминий (ТМА), $In(C_2H_5)_3$ – триметилиндий (ТМИ). Некоторые гидриды: AsH_3 – арсин, PH_3 – фосфин. Суммарной реакцией образования соединений типа $A^{III}B^V$ является

реакция типа:



На рис 1.10 представлена схема установки для МОС – гидридной эпитаксии.

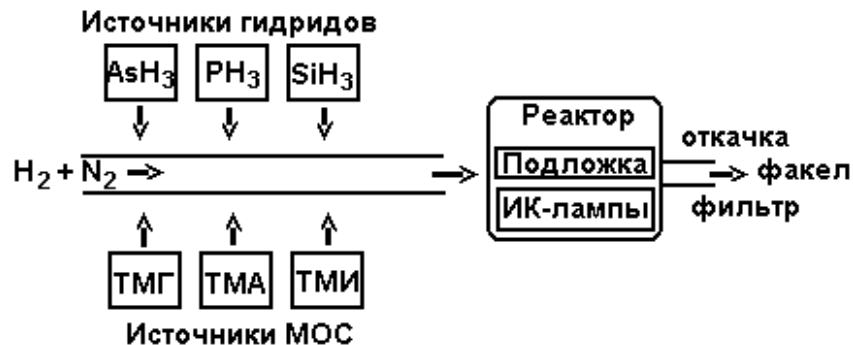


Рисунок 1.10 - Схема процесса МОС-гидридной эпитаксии

В качестве газа-носителя используется водород или его смесь с азотом. Благодаря реакциям в паровой фазе и пиролизу металлоорганических соединений, на подложках выделяется металлический алюминий, галлий или индий. Для легирования примесями акцепторного типа чаще применяют диэтилцинк $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, донорного – H_2S , H_2Se или SiH_4 .

Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) – это технологический процесс формирования наноматериалов в виде пленок требуемого состава и структуры на кристаллической подложке из контролируемого потока молекул (или атомов) в условиях сверхвысокого вакуума.

В последнее время альтернатива эпитаксии является ионная имплантация. Сущность метода ионной имплантации состоит в том, что ионы кислорода или азота с энергией 100-200 кэВ внедряют в кремний на глубину 0,1-0,3 мкм.

1.9 Основы построения технологических процессов

1.9.1 Технологичность изготовления и методы ее оценки

Технологичным называют такое изделие, деталь или сборочную единицу, которое полностью отвечает эксплуатационным требованиям и может быть изготовлено с применением наиболее прогрессивных, простых и экономически обоснованных процессов.

Коэффициент новизны конструкции изделия K_n определяет конструктивные признаки, обуславливающие преимущество конструкции изделия и определяется отношением числа новых деталей N_n к общему числу деталей N :

$$K_n = N_n / N \quad (1.4)$$

Коэффициент сложности конструкции изделия K_{cl} выражают отношением общего числа разработанных деталей N к числу подобных в аналоге N_a :

$$K_{cl} = N / N_a \quad (1.5)$$

Сложность конструкции определяется числом проекций, необходимых для понимания чертежа изделия.

Коэффициент использования материала K_u в изделии массой M_u относительно массы заготовки M_z насчитывается по формуле:

$$K_u = M_u / M_z \quad (1.6)$$

Коэффициент использования прогрессивной технологии K_u – кроме отношения массы детали к массе заготовки, может быть определен количеством сразу изготовленных деталей N_u , к общему числу черновых заготовок:

$$K_u = N_u / N \quad (1.7)$$

Масса заготовки с учетом базовых показателей технологичности может быть рассчитана по массе аналога M_a через коэффициент изменения размеров K_p :

$$M_z = M_a \cdot K_p \quad (1.8)$$

Эрготический показатель - это коэффициент K , рассчитываемый отношению машинных затрат энергии к общему объему работ (в человеко-часах или киловаттах):

$$K = \sum \mathcal{E}_{\text{маш}} / (\sum \mathcal{E}_{\text{маш}} + \sum \mathcal{E}_{\text{руч}}) \quad (1.9)$$

Время на изготовление партии деталей $T_{узг}$ обычно больше времени «чистого» изготовления t_i конкретной детали n_i . Это связано со временем подготовки производства $t_{подг}$, необходимостью времени на контроль t_k всей партии деталей N и увязки организационно-технических вопросов $t_{ом}$:

$$t_{узг} = t_{подг} + \sum_m t_i / n_i + t_k \cdot N + t_{ом} \quad (1.10)$$

Для ускорения процесса изготовления несколько деталей может изготавливаться одновременно.

Коэффициент параллельности – это отношение времени параллельной работы над деталью к времени всего процесса.

Коэффициент освоенности K_o – есть отношение числа деталей, приобретенных «на стороне» N_c к сумме всех деталей изделия N без крепежных элементов (болтов, гаек, винтов и т.п.):

$$K_o = \sum N_c / \sum N \quad (1.11)$$

Крепежные элементы являются стандартными изделиями, выпускаемыми метизными заводами для всех предприятий и в расчете параметров не участвуют.

Коэффициент стандартизации изделия $K_{см}$ учитывает число, стандартных деталей в отрасли $N_{см.о}$ и число деталей, которые покупаются

в других отраслях N_n :

$$K_{cm} = (N_{cm.o} + N_n) / N . \quad (1.12)$$

Технологичность изготовления может быть также оценена по коэффициенту повторяемости изготовления детали на данном предприятии.

Коэффициент повторяемости: (K_n) – есть отношение числа оригинальных деталей N_{op} , к числу проекций, необходимых для понимания детали N_{np} :

$$K_n = N_{op} / N_{np} \quad (1.13)$$

Коэффициент стабильности процесса K_c – есть отношение мгновенного отклонения контролируемого параметра δ_m к средне квадратичному отклонению всех параметров δ :

$$K_c = \delta_m / \sum \delta . \quad (1.14)$$

Коэффициент настроенности K_n характеризует технологичность в процессе изготовления детали. Он определяется как отношение среднеарифметического значения получаемого параметра δ_{ca} без технологического допуска на отклонение размеров $\delta_{дон}$ к среднеквадратичному отклонению всех параметров δ , включая цену деления измерительных приборов δ_{np} :

$$K_n = (\delta_{ca} - \delta_{дон}) / \delta + \delta_{np} . \quad (1.15)$$

Для поточного производства технологичность его проектирования может быть оценена по коэффициенту прямоотчности K_{npm} :

$$K_{npm} = S_m / (S_m + S_n) , \quad (1.16)$$

где S_m – число прямых внутрипроизводственных связей;
 S_n – число обратных связей.

Известно достаточно много информационных систем, предназначенных для конкретного анализа на технологичность. Некоторые из них: АСНИ – автоматизация научных исследований, САПР – система автоматического проектирования, АСОИ – автоматизированная система обработки информации, АСУТП – автоматизированная система управления технологическим процессом.

1.10 Контрольные вопросы

1. Каковы методы выращивания кристаллов?
2. Как производится вольфрамовая проволока?
3. Как изготавливается керамика?
4. Каковы методы получения стекла?
5. Каковы методы получения порошков?
6. Как получают слоистые материалы?
7. Как выглядит общая схема очистки материалов?
8. Каковы методы получения наноматериалов?

9. Как проводится процесс термического испарения материалов в вакууме?

10. Как проводится газофазная эпитаксия?

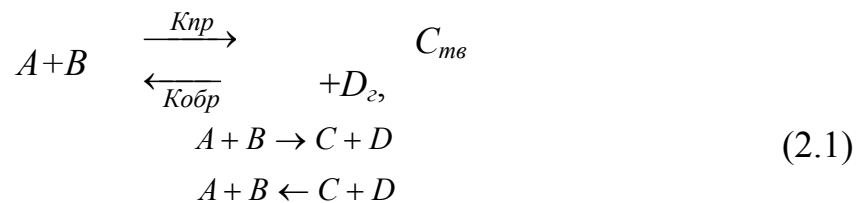
2 ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1 Уравнение состояния процесса

Переход системы из одного состояния в другое можно описать в виде химического (стехиометрического) уравнения.

Для простейших процессов, например испарения материала в вакууме, кинетическое уравнение, описывающее процесс, выглядит в виде: $A_{\text{ТВ}} \rightarrow A_{\text{пар}}$, а для конденсации $A_{\text{пар}} \rightarrow A_{\text{ТВ}}$.

Константа равновесия. При проведении технологических процессов имеет место как прямой, так и обратный процесс. Например, часто при испарении или травлении материалов возникают обратимые процессы, описываемые реакцией типа:



где A и B – исходные продукты; $K_{пр}$ и $K_{обр}$ – константы скоростей прямой и обратной реакций; $C_{тв}$, $D_г$ – твердый и газообразный продукты реакции.

Отношение констант прямой и обратной реакций называется константой равновесия K_p .

$$K_p = K_{пр} / K_{обр} . \quad (2.2)$$

Величины K_p обычно приводятся в таблицах.

2.2 Кинетическое уравнение элементарного технологического процесса откачки газа

Элементарный технологический процесс характеризует уравнение сохранения потока массы, потока энергии, импульса. Например, при проведении откачки газа из вакуумной системы имеет место уравнение газового баланса:

$$\sum Q = Q_k + Q_u + Q_m + Q_{нап} , \quad (2.3)$$

где $\sum Q$ – суммарный поток откачиваемого газа;

Q_k – поток газов, выделяющихся в вакуум из поверхности вакуумной камеры и ее конструктивных элементов;

Q_u – поток газа, выделяющийся из изделий, подвергаемых обработке;

Q_m – поток газов через уплотнения;

$Q_{нап}$ – поток напускаемого рабочего газа.

2.3 Кинетика термического испарения материалов в вакууме

Классически процесс термического испарения материалов в вакууме выглядит следующим образом. В вакуумную камеру помещают испаритель с испаряемым материалом. Испаритель имеет вид проволоки или ленты, нагреваемой пропусканием электрического тока. В ряде случаев испаритель имеет вид маленького горшка – тигля, нагреваемого электронным лучом или высокочастотным излучением. При испарении материалов выполняется баланс между числом испаренных (N_u) и конденсированных (N_k) молекул, а также площадью, с которой происходит испарение (S_u) и площадью конденсации на подложке (S_n):

$$N_k S_n = N_u S_u; \quad (2.4)$$

$$КПД = S_n / S_u \quad (2.5)$$

За температуру испарения материала принята температура, при которой давление паров испаряемого материала равно 1 Па (10^{-2} мм рт.ст.). Эта температура гораздо выше температуры плавления. Большинство испаряемых в вакууме веществ являются частичными или полными сублиматорами (т.е. возгоняются с частичным плавлением или без него). Испаритель может вступать в реакцию с навеской. В табл. 2.1 представлен фрагмент выбора материалов при термическом испарении материалов.

Таблица 2.1 – Сочетаемость некоторых материалов при формировании пленок

Навеска	Pb	Al	Ti	BaO	Zr
Испаритель	Fe	W	Тигель ZrO	Al ₂ O ₃	Gf
Метод испарения	Токовый	Токовый	Электронный луч	СВЧ	Электрическая дуга

Число испаренных молекул может быть определено через поверхностную плотность атомов N_s и энергию испарения (E) по соотношению:

$$N_u = N_s e^{-E/kT}, \quad (2.6)$$

где k - постоянная Больцмана.

Для металлов поверхностная плотность атомов при температуре испарения $N_s = 10^{15}$ 1/см². Энергии испарения являются табличными величинами (для алюминия $E=3$ эВ). Удельную скорость испарения материала V , (г/с с 1 см²) можно определить по формуле:

$$V = 6 \cdot 10^{-4} \sqrt{m/T}, \quad (2.7)$$

где m - молекулярный вес; T - температура.

Концентрация молекул газа в остаточной среде в вакуумной камере может быть определена по соотношению:

$$n = P_2 / (2\pi mkT)^{0,5} \quad (2.8)$$

Расчет показывает, что при температуре испарения при давлении в камере 10^{-3} Па концентрация газа составляет: $n \sim 10^{14}$ 1/см³ (т.е. близка к концентрации испаряемых паров).

Скорость конденсации пленки V при термическом испарении пропорциональна давлению паров и определяется выражением:

$$V = f \cdot P / (2\pi mkT)^{0,5} \quad (2.9)$$

где f - коэффициент конденсации; P - давление паров испаряемого материала; m - молекулярный вес конденсируемого материала; k - постоянная Больцмана ($k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Толщина образующейся пленки d определяется по формуле:

$$d = G / 4\pi r \rho \quad (2.10)$$

где G - вес испарившегося вещества; r - расстояние между испарителем и подложкой; ρ - плотность материала кг/м³.

Можно определить толщину конденсата пленки d , если известна скорость испарения V (кг/сек с 1 м²), концентрация потока $n = 1/\text{м}^3$ и расстояние до подложки r :

$$d = V \cos \delta / 4\pi nr^2 \quad (2.11)$$

где δ – угол осаждения конденсата в градусах.

2.4 Физико-химические процессы кинетики конденсации пленок

Потенциальная диаграмма процесса конденсации

Формирование пленки начинается в местах минимума поверхностной энергии (чаще в местах недостаточно подвергнутых очистке). На рис. 2.1 представлена потенциальная диаграмма и фрагмент реальной поверхности, иллюстрирующие процесс формирования пленки.



Рисунок 2.1– Потенциальная диаграмма и фрагмент реальной поверхности

В первую очередь на подложку «салятся» молекулы газов с низкой энергией связи. Для таких газов как: N₂, O₂, H₂, CO₂ энергия конденсации $E_k = 0,05$ Эв, для металлов – $E_k \sim 1-2$ эВ.

В итоге, при термическом испарении материалов в вакуум на подложку попадают: остаточные газы из вакуумной системы; гидриды, оксиды, нитриды, карбиды испарителя и испаряемого материала; материал испарителя; испаряемый материал.

Средняя длина свободного пробега молекул рассчитывается по формуле:

$$\lambda = 0,63 \cdot 10^{-3} / P \quad (2.12)$$

При термическом испарении материалов частицам сообщается тепловая энергия

$$E = \frac{3}{2} kT \quad (2.13)$$

На подложке сначала образуются зародыши твердой фазы, происходит миграция частиц по поверхности, затем формируется и сама пленка. Если поток частиц образуется за счет ионной плазмы (при катодном распылении, при магнетронном или дуговом разряде), то энергия частиц больше тепловой на величину eU . Не все частицы конденсируются в пленку из-за Максвелловского распределения по энергиям. Долю конденсированных молекул определяют через коэффициент прилипания ($K = 0-1$) в зависимости от температуры.

2.5 Поверхностные и диффузионные явления при проведении технологических операций

Сорбционные явления

Атомы газов адсорбируются на поверхности материалов (адсорбция) и в дальнейшем диффундируют в материал с образованием как химических соединений (хемосорбция) так и растворов типа металл-газ (абсорбция). Прямые и обратные процессы идут одновременно с точностью до констант равновесия. Например, применительно к очистке деталей от воды в водородной печи константа равновесия K_p имеет вид:

$$K_p = P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (2.14)$$

Адсорбция – это процесс физического притягивания газов к поверхности под действием электростатических сил, действующих на расстояниях порядка 10^{-8} см. В среднем энергия адсорбции для газов составляет величину $E_a \sim 10 \times 10^6$ Дж/моль (~ 10 ккал/моль). Время десорбции поверхностных газов составляет $\sim 10^{-5}$ сек. Поток адсорбированного газа в относительных PV единицах выражается через поверхностную плотность молекул N_s и температуру соотношением:

$$Q = 1,34 \cdot 10^{-23} \cdot N_s / T \quad (2.15)$$

На рис. 2.2 представлены схема покрытия поверхности атомами газа по модели многослойной адсорбции (рис. 2.2 а) и изотерма адсорбции паров масел при комнатной температуре (рис. 2.2 б). По оси ординат отложен коэффициент покрытия относительно монослоя. Области 1, 2, 3, 4

соответствуют условиям повышения давления или понижения температуры.

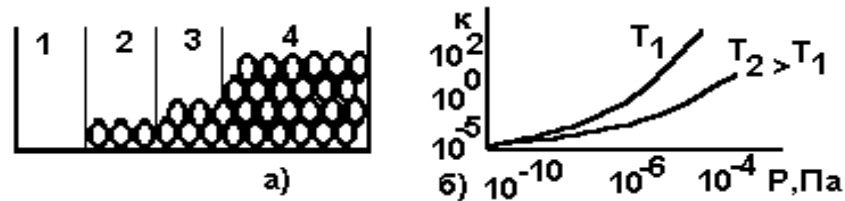


Рисунок 2.2 – Модель адсорбции и изотерма адсорбции

Хемосорбция – это процесс формирования химического соединения с газом. (Например, твердой пленки карбидов на поверхности инструмента). Энергия активации такого процесса составляет $E_a \sim 400$ Дж/кмоль (22-25 ккал/моль ($\sim 0,8$ эВ)). Время десорбции газов с такими энергиями связи при нормальной температуре составляет $\sim 10^3$ - 10^4 секунд (час и более). Для уменьшения времени десорбции и лучшей адгезии пленок в установках предусмотрена возможность прогрева подложек или обработки в разряде.

Абсорбция – это процесс образования твердого раствора типа металл-газ.

2.6 Диффузионные явления в технологических процессах

Диффузия – это процесс переноса примесей из области с высокой в область с низкой концентрацией, стимулированный высокой температурой, электрическим полем, излучением и т.д. При нагреве материалов из них выделяются различные газы. Приповерхностные газы выделяются достаточно быстро (секунды). Газы, растворенные в металлах, выделяются достаточно долго (часы).

Процессы изотропной диффузии описываются с помощью первого и второго законов Фика устанавливающих, что плотность потока диффундирующих атомов J пропорциональна концентрации примеси $N \sim (J \sim N)$ – (первый закон Фика) и что скорость накопления примеси во времени пропорциональна потоку ($dN/dt \sim d(J)$) – второй закон Фика. Связь плотности потока атомов J с коэффициентом диффузии D , концентрацией атомов N примеси и временем диффузии t в направлении x выражается соотношениями:

$$J = -dN / dx + \mu n \varepsilon \quad (\text{первый закон Фика}), \quad (2.16)$$

$$dN / dt = d / dx(d \cdot dN / dx) \quad (\text{второй закон Фика}), \quad (2.17)$$

где n – собственная концентрация; μ – подвижность примеси;

ε – напряженность электрического поля.

Размерность величин: J – моль/($m^2 \cdot c$); dN/dx – моль/($m^3 \cdot c$); D – ($m^2 \cdot c$).

Второй член первого закона Фика отражает дрейф в электрическом

поле. Температурная зависимость коэффициента диффузии имеет вид:

$$D = D_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.18)$$

где D_0 - кажущийся коэффициент диффузии; E_a - энергия активации процесса; k - постоянная Больцмана.

Существует несколько методов решения диффузионных уравнений. Наиболее распространенным является метод определения глубины диффузии λ с помощью подстановки Больцмана:

$$\lambda = x\sqrt{t} \quad (2.19)$$

Решением уравнения диффузии будет выражение для концентрации в виде:

$$N_x = N_0 \operatorname{erfc} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (2.20)$$

где x - расстояние (м); erfc - функция ошибок (эрфк-функция). Физически эрфк-функция представляет собой вероятность диффузии и определяется таблично из условий проведения диффузии. (Чаще $\operatorname{erfc} \sim 0,5$).

2.7 Диффузионное газовыделение

Диффузионное газовыделение характеризуется потоком проницаемости газов через материалы. Например, гелий при давлении 10^{-7} Па почти свободно проникает через стекло, несортную сталь. Число молекул g , проходящих через единицу площади сечения в единицу времени определяется соотношением:

$$g' = -D(n_1 - n_2) / 2h \quad (2.21)$$

где h - толщина материала;

D - коэффициент диффузии;

$n_{1,2}$ - концентрации по обе стороны материала.

При повышении температуры скорость диффузионного газовыделения экспоненциально возрастает. Особенно эффективен нагрев электронным потоком, когда тепловой импульс от торможения электронов проникает вглубь материала. На рис. 2.3. представлена зависимость потока газовыделения для термического и электроннолучевого нагрева.

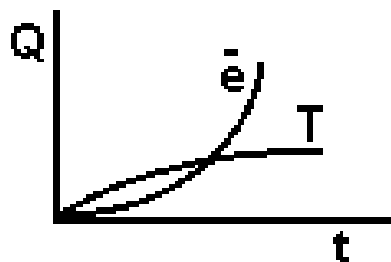


Рисунок 2.3 – Зависимость потока газовыделения для электроннолучевого и теплового нагрева от времени

2.8 Поверхностная диффузия при формировании пленок

Поверхностная диффузия представляет собой распространение вещества по поверхности твердого тела. Примерами таких процессов является рост кристаллов, напыление, спекание, формирование пленок. В первом приближении диффузия характеризуется коэффициентом диффузии D , энергией активации (E_a) и температурой. Зависимость коэффициента диффузии от параметров процесса выглядит следующим образом:

$$D = D_0 \exp(-E_a / kT), \quad (2.22)$$

где D_0 - частотный множитель, характеризующий частоту поверхностных колебаний атома;

k – постоянная Больцмана.

В табл. 2.2 представлены некоторые значения параметров диффузии.

Таблица 2.2 - Некоторые значения параметров диффузии

Материал	D_0 $\cdot 10^6$	E_a , эВ	T ° C	$D \cdot 10^{10}$ см ² /с
Al	4,8	3,3	1050	2
Ge	302	5,28	1300	9
Cu	68,6	4,23	1100	1,3

При попадании на поверхность атом стремится занять минимальное энергетическое положение. Диффузия в этом случае подобна Броуновскому движению. Такой механизм получил название перекаати-поле. При повышении энергии связи атома с поверхностью миграция атомов происходит по механизму развертывающегося ковра, картина которого напоминает горку из гороха, раскатывающегося во все стороны.

Ионизированный атом может изменять направление своего движения под действием электропереноса. Коэффициент диффузии при этом может возрасти вдвое и более.

На рис. 2.4 представлена схема поверхностной диффузии по модели перекаати-поле (а), развертывающийся ковер (б) и электроперенос (в).

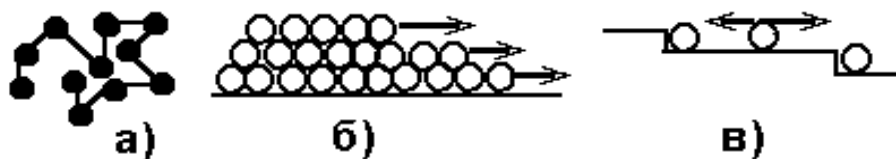


Рисунок 2.4 – Схема механизмов поверхностной диффузии: а) – механизм перекаати-поле, б) – механизм развертывающийся ковер, в) – механизм электропереноса

2.9 Объемная диффузия при легировании материалов

В настоящее время наибольшее распространение получили четыре механизма объемной диффузии: вакансионный, межузельный, эстафетный и краудионный. На рис. 2.5 представлены схемы реализации указанных механизмов.

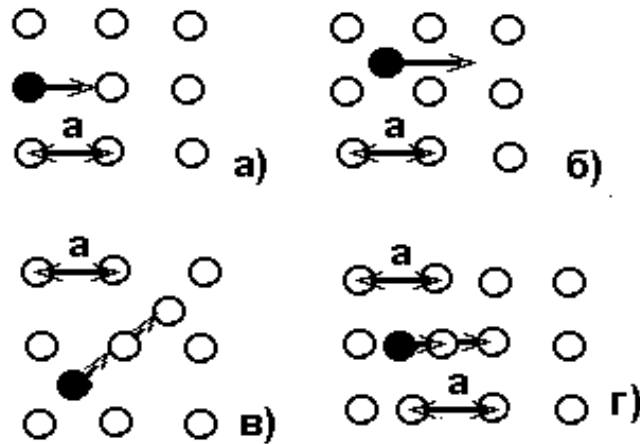


Рисунок 2.5 – Схемы реализации механизмов объемной диффузии: а) вакансионный, б) – межузельный, в) – эстафетный, г) – краудионный

Вакансионный механизм (рис. 2.5 а) обусловлен наличием точечных дефектов (вакансий – пустых незанятых узлов кристаллической решетки) и межузельных атомов. При повышенной температуре атомы приобретают энергию, достаточную для того, чтобы удалиться из узла, и становятся межузельными. В решетке появляется вакансия. Соседний атом может мигрировать на место этой вакансии.

Межузельный механизм (рис. 2.5 б) характерен тем, что атом переходит из одного положения в другое по междоузлиям. Такой механизм наиболее вероятен для атомов примеси, так как они слабее связаны с решеткой.

Эстафетный механизм (рис. 2.5 в) реализуется в случае вытеснения атома из узла в междоузлие или наоборот. Такой механизм вероятен при ионном легировании материала.

Краудионный механизм (рис. 2.5 г) характеризуется смещением из узла на период решетки. Такой механизм может реализоваться при ионной имплантации.

2.10 Определение механизма диффузии газов из материала

Скорость выделения диффузионного глубинного газа пропорциональна $1/t^{0,5}$, хемисорбированного газа пропорциональна $1/t$, а приповерхностного газа – $1/t^2$.

Для идентификации механизма газовой выделении в логарифмическом масштабе строится экспериментально полученная зависимость скорости

газовыделения от времени и в этой же системе координат строятся теоретические зависимости типа:

$$g' = k \cdot 1/t^{0.5}, \quad g' = k \cdot 1/t, \quad g' = k \cdot 1/t^2.$$

Значения константы k , для теоретических кривых подсчитывается для точки пересечения экспериментальной зависимости $g'=f(t)$ с осью ординат. Параллельность одной из теоретических прямых экспериментально полученной, свидетельствует об идентичности механизма газовой выделения.

На рис. 2.6 представлены кривые газовой выделения кислорода, полученные при изотермическом прогреве испарителя при температуре 800°C по традиционной технологии с применением методики накопления.

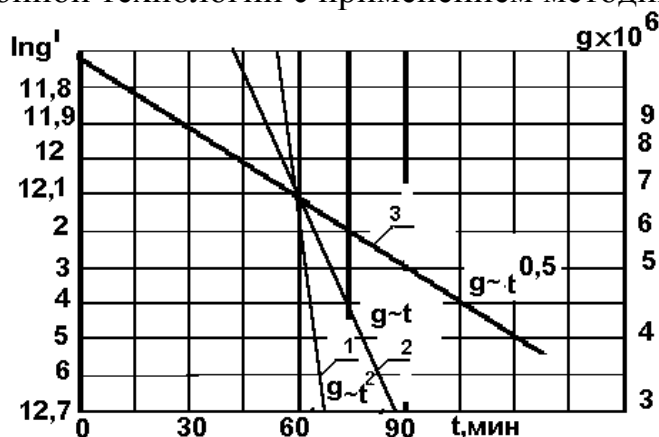


Рисунок 2.6 - Кривые газовой выделения кислорода. 1- поверхностный механизм газовой выделения, 2 – приповерхностное газовой выделение, 3 – глубинное диффузионное газовой выделение.

При больших скоростях нагрева испарителя имеет место поверхностное газовой выделение и обогащение состава пленки углеводородными фракциями. При остывании испарителя формируются твердые растворы, с дендритами, порами и дислокациями, поглощающие газ.

2.11 Межфазные взаимодействия в технологических процессах

2.11.1 Межфазное равновесие процессов

Основными характеристиками фазового состояния вещества (твердое, жидкость или пар) является температура и давление, при которой фазы находятся в равновесии. Связь давления пара с температурой хорошо просматривается в диаграмме давление - температура (рис. 2.7).



Рисунок 2.7 – Диаграмма зависимости давления от температуры

В точке b вещество находится в твердом состоянии. Кривая c соответствует переходу в пар. Кривая a соответствует сохранению твердого состояния. В тройной точке A вещество находится в равновесии (условно сразу в трех состояниях: жидкое, твердое, газообразное). Отрезок AB зависит от типа вещества. Точка B называется солидус, точка A – ликвидус (когда ликвидируется жидкое состояние). Точки A и B могут быть совмещены. Переход по кривой Bc соответствует сублимации.

2.12 Теплота, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, свободная энергия

Простейшая термическая характеристика процесса – теплота g . Количество теплоты g , приданное системе, расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU и производство работы A .

$$g = \Delta U + A \quad (2.23)$$

Тепло, передаваемое системе при постоянном давлении, расходуется на приращение функции теплосодержания – энтальпии (H).

$$H = U + PV \quad (2.24)$$

На этом основании можно определить теплоемкость при постоянном давлении C_p или теплоемкость при постоянном объеме C_v

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (2.25)$$

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad (2.26)$$

Для одноатомных газов (благородные газы, пары металлов) $C_v=3$ кал/моль·град, соответственно $C_p = 5$ кал/моль·град. Для двухатомных газов $C_v = 5$ кал/моль·град, соответственно $C_p = 7$ кал/моль·град.

Из анализа выражения для энтальпии и теплоемкостей следует, что разность теплоемкостей для газов при постоянном давлении и постоянном объеме равна универсальной газовой постоянной R .

$$C_p - C_v = R \quad (2.27)$$

При нагревании твердых тел, работа расширения незначительна по сравнению с изменением внутренней энергии, и составляет:

$$C_p - C_v \approx 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

В рамках термодинамики критерием равновесия может быть функция, при которой увеличение количества вещества приводило бы к такому же увеличению вероятности определенного состояния. С этой целью вводится понятие функции энтропии S . При возрастании вероятности состояния увеличивается и функция S , значение которой при равновесии максимально.

Связь между теплотой и изменением энтропии имеет простое выражение:

$$\Delta S = \frac{q}{T}. \quad (2.28)$$

Изложенное выше уравнение представляет собой второй закон термодинамики. Обычно удельная теплота фазового перехода (плавление, испарение, возгонка и т.п.) приводится в соответствующих справочниках.

Например, изменение энтропии при нагревании моля воды от 0 до 100° С при постоянном давлении составит:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{273}^{373} dS = \int_{273}^{373} \frac{C_p}{T} dT = S_{H_2O, 373} - S_{H_2O, 273} = C_p \ln \frac{373}{273} = \\ &= 5,62 \text{ кал/град}\cdot\text{моль} \end{aligned}$$

Свободная энергия (изобарный потенциал).

В изолированных системах энтропия может только увеличиваться и при равновесии достигает максимума. Она используется для суждения о направлении процесса. Внутренняя энергия процесса U состоит из двух частей: свободной энергии F и связанной TS .

$$U = F + TS \quad (2.29)$$

Часть внутренней энергии U , которая при обратимом изотермическом процессе может быть превращена в работу, называется свободной энергией F . Если в системе меняется и температура и давление, то состояние такой системы характеризуют изменением изобарно-изотермного потенциала ΔZ . (Часто свободную энергию обозначают буквой G , или просто называют изобарным потенциалом):

$$\Delta Z = \Delta(F + PV) = \Delta U - T\Delta S + PV = \Delta H - T\Delta S = RT \ln P \quad (2.30)$$

В табл.2.3 приведены некоторые термодинамические величины для 20° С.

Таблица 2.3 – Термодинамические величины для 20° С.

Вещество	Состояние	ΔH , ккал/моль	ΔZ , ккал/моль	S, кал /град · моль
H ₂ O	Газ	-57,7	-54,6	45,1
H ₂ O	Жидкое	-68,3	-56,6	16,7
CO	Газ	-26,4	-32,8	47
NO	Газ	+21,6	+20,7	50,3
Fe ₂ N	Твердое	-0,9	2,6	24,2

Следует отметить, что величина ΔH равна теплоте реакции образования соединения. Для диссоциации соединения (разложения) необходимо учитывать теплоту диссоциации, то есть энергию, которую необходимо затратить, чтобы разъединить молекулу на атомы. В частности для углеводородов энергия одной связи С – Н и С – С равна 99 ккал.

Величина изобарного потенциала ΔZ может меняться от $+\infty$ до $-\infty$,

проходя через нулевое значение при равновесии. Если $\Delta Z < 0$, то реакция должна протекать в сторону образования соединения, если $\Delta Z > 0$, то будет происходить диссоциация. Таким образом, изобарный потенциал может определяться соотношением:

$$\Delta Z = -RT \ln K_p \quad (2.31)$$

Между $\lg K_p$ и обратной абсолютной температурой $\left(\frac{1}{T}\right)$ существует приблизительно линейная зависимость. (Рис.2.8).

По величине тангенса наклона прямой линии может быть найдена теплота реакции ΔH .

$$\Delta H = \operatorname{tg} \alpha \cdot R, \quad (2.32)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

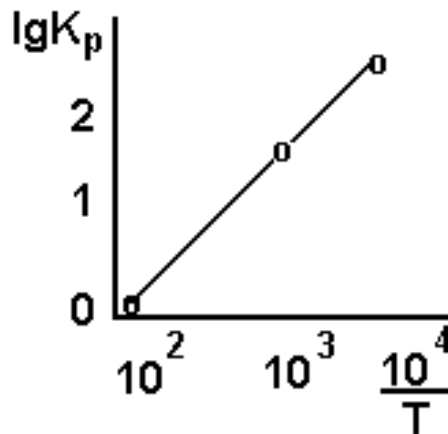


Рисунок 2.8 – Зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры

2.13 Фазовая диаграмма

Для прогнозирования возможных соединений для некоторых процессов составлены фазовые диаграммы, в которых по оси ординат отложена температура, а по оси абсцисс процент поглощенного пленкой газа. На рис. 2.9 а, представлен фрагмент фазовой диаграммы. Следует отметить, что фазовая диаграмма является довольно сложным документом, иллюстрирующим многообразие фазовых переходов. В ряде случаев на практике пользуются понятием изобарного потенциала, определяемого выражением:

$$\Delta Z = -RT \ln P_i, \quad (2.33)$$

где i - обозначает род газа.

На рис.2.9 б представлена диаграмма изобарного потенциала применительно к формированию пленки титана.

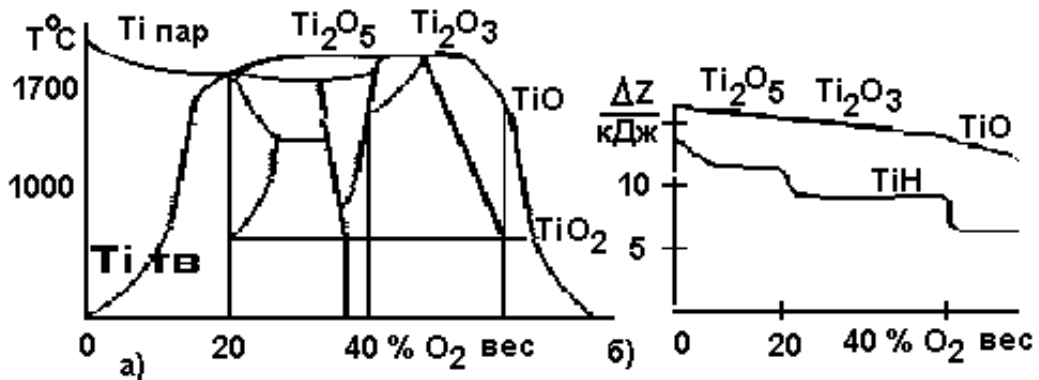


Рисунок 2.9 – а) фрагмент фазовой диаграммы; б) диаграмма изобарного потенциала

2.14 Применение теории межфазных взаимодействий при формировании высококачественных пленок

По данным масс-спектрометрии в остаточной атмосфере типовой вакуумной установки основными компонентами являются: вода (8 %), азот (20-30 %), углерод и его производные (40-60 %). На рис. 2.10 представлена зависимость интенсивности газовыделения наиболее преобладающих компонент при линейном росте температуры испарителя.

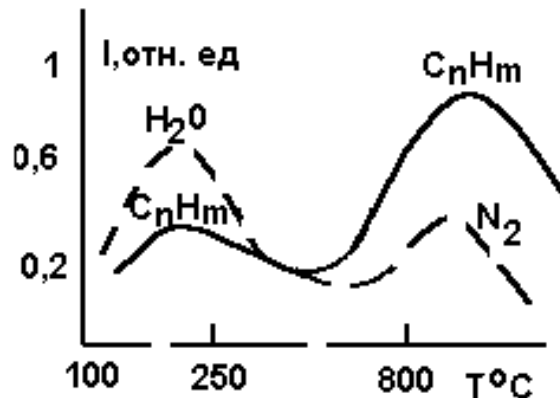


Рисунок 2.10 – Зависимость интенсивности газовыделения от температуры

В первом приближении для формирования определенной газофазной реакции на поверхности пленки необходимо соотношение между температурой, давлением, концентрацией и временем проведения процесса (соотношение Гиббса).

Вероятность газофазной реакции определяется соотношением:

$$\varphi = \left(e^{\frac{\Delta H}{RT}} \right) e^{\frac{\Delta S}{RT}}, \quad (2.34)$$

где ΔH - энтальпия проведения процесса (в первом приближении соизмерима с энергией образования соединения E_a и является табличной величиной, например, для окислов титана $E_a=1400$ кал/моль);

ΔS - энтропия реакции, зависящая от температуры и являющаяся

табличной величиной. (Для большинства металлов, распыляемых в вакууме $\Delta S \sim 10$ кал/град моль).

В зависимости от энергетического состояния системы возможно протекание определенной газофазной реакции распыляемых материалов с формированием нитридов, карбидов, окислов, гидридов и т.д. (Например, для титана соответственно TiN, TiC, TiO, TiH). Направление проходящей на подложке реакции определяет количество поглощенного газа Q по соотношению:

$$Q = \kappa S t (P_1 - P_2) / \ln(P_1 / P_2), \quad (2.35)$$

где κ – константа реакции ($\kappa=0,2$ при $T=300^\circ \text{C}$; $\kappa=2$, при $T=1000^\circ \text{C}$);

S – площадь подложки; t – время процесса;

P_1, P_2 – давление газа до и после проведения процесса;

P_i – давление i -той компоненты в общем составе газа.

В табл. 2.4 приведены отдельные значения количества поглощенного газа при формировании некоторых соединений титана.

Таблица 2.4 – Количество поглощенного газа при испарении титана

Соединение	Карбиды	Оксиды	Нитриды	Гидриды
Qx10-8 Вт	200	389	250	160

На практике направление возможной реакции испаряемого материала с остаточным газом в первом приближении может быть определено исходя из изменения давления в камере во времени по соотношению:

$$Q = V dP / dt, \quad (2.36)$$

где V – объем камеры.

2.15 Кинетика процесса молекулярно-лучевой эпитаксии

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) – это технологический процесс формирования наноматериалов в виде пленок требуемого состава из направленного потока молекул в условиях сверхвысокого вакуума.

На начальной стадии формирования пленки атомы из молекулярного потока адсорбируются на поверхности подложки. Адсорбция характеризуется понижением свободной энергии ΔG и убылью энтропии ΔS . Из уравнения:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.37)$$

следует, что энтальпия ΔH должна быть отрицательной, т.е. адсорбция – процесс экзотермический, всегда сопровождающийся выделением энергии.

На следующей стадии происходит проникновение атомов нарастающей фазы в объем материала подложки за счет диффузии, растворения, движения по стенкам капилляров и границам зерен.

Адсорбирующиеся атомы могут образовывать химические связи с атомами с выделением энергии от 80 до 100 кДж/моль. Такой процесс называется хемосорбцией.

При приближении атома к поверхности на него начинают действовать дальнедействующие силы притяжения.

На рис. 2.11 представлены зависимости потенциальной энергии при адсорбции частиц. В зависимости от электронного состояния системы энергия взаимодействия будет описываться кривыми 1 или 2. Кривая 1 соответствует «антисвязывающим» состояниям, а кривая 2 – «связывающим». На больших расстояниях проявляются дальнедействующие силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Суммарная энергия взаимодействия изменяется согласно кривой 3, которая описывает химическую адсорбцию.

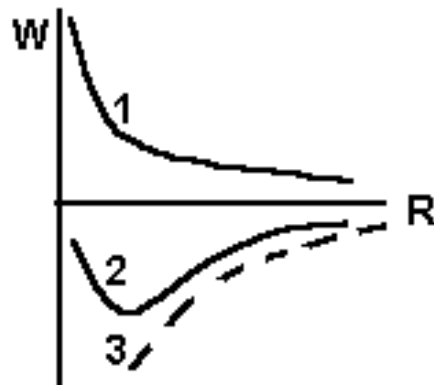


Рисунок 2.11 - Зависимость потенциальной энергии частиц от расстояния

В результате хемосорбции возникает любая из трех основных химических связей: ионная, ковалентная или координационная.

На рис. 2.12 представлена модель роста структур в процессе МЛЭ.

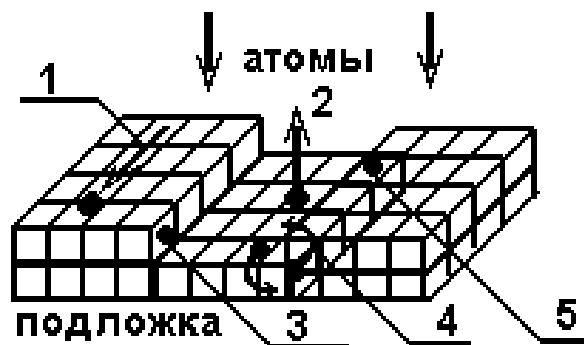


Рисунок 2.12 – Схема процессов при выращивании структур методом МЛЭ. 1 – поверхностная диффузия; 2 – десорбция; 3 – встраивание в решетку; 4 – обмен атомами; 5 – поверхностная агрегация (зародышеобразование)

Каждый участок поверхности представляет собой небольшой участок поверхности кристалла и характеризуется индивидуальной химической активностью. Число частиц, поступающих за единицу времени на единицу площади подложки определяется соотношением:

$$n = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (2.38)$$

где P – давление паров; m – молекулярный вес частиц; k – постоянная Больцмана и T – температура поверхности.

Отражение пара от подложки (десорбция) происходит не сразу. Продолжительность жизни молекулы или атома на поверхности τ отличается от среднего времени ($\tau_0 \sim 10^{-12}$ сек) и зависит от температуры:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_d / kT), \quad (2.39)$$

где E_d – энергия активации процесса десорбции, T – температура подложки.

Различают три основных типа роста тонких эпитаксиальных пленок в зависимости от коэффициента покрытия подложки θ . На рис. 2.13 представлены основные модели эпитаксиального роста: послойный (а), островковый (б), рост слоя с островками (в).

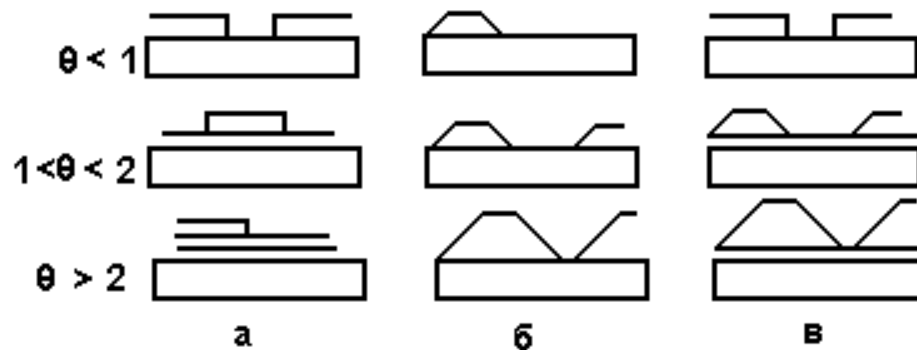


Рисунок 2.13 – Основные модели роста кристалла при эпитаксии; послойный (а), островковый (б), рост слоя с островками (в).

Послойный рост (layer-by-layer growth). Механизм Франка-ван дер Мерве (Frank-van der Merve, FM). При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.

Островковый рост или рост Вольмера-Вебера (island growth, Vollmer-Weber, VW). При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов.

Рост слоя с островками – это промежуточный механизм между

первыми двумя механизмами. Это рост Странски-Крастанова (Stransky-Krastanov, SK, layer-plus-islandgrows), при котором первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков пленки.

Условие, реализации того или иного механизма роста, можно получить из соотношений коэффициентов поверхностного натяжения подложка – вакуум δ_S , пленка – вакуумом δ_F , подложка – пленка $\delta_{S/F}$. (рис. 2.14) [5]. Коэффициент поверхностного натяжения поверхности равен свободной энергии единицы поверхности. Согласно этому определению сила dF , действует на бесконечно малый элемент dl границы раздела двух сред трехмерного островка пленки.

$$dF = \delta dl \quad (2.40)$$

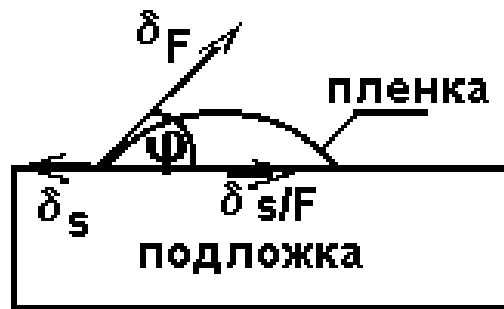


Рисунок 2.14 – Схема, поясняющая механизм формирования пленки.

Условие равновесия для островка пленки на подложке выразится:

$$\delta_S = \delta_{S/F} + \delta_S \cos \varphi \quad (2.41)$$

где φ - краевой угол, т.е. угол, образованный касательной к поверхности островка пленки и поверхностью подложки.

Если краевой угол равен нулю, то островок «растекается» тонким слоем по поверхности подложки, что соответствует послойному механизму роста. Это условие приводит к следующему соотношению между коэффициентами поверхностного натяжения:

$$\delta_S \geq \delta_{S/F} + \delta_S / F. \quad (2.42)$$

Таким образом, при $\varphi=0$ – реализуется послойный рост, при $\varphi>0$ реализуется механизм роста островков.

Скорость хемосорбции V определяется энергией активации E_a и коэффициентом заполнения $f(\theta)$ поверхности ранее сорбированными атомами:

$$V = \frac{\alpha \cdot P}{\sqrt{2\pi m k T}} \cdot f(\theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2.43),$$

где α – коэффициент прилипания; P – давление; m – молекулярная масса сорбируемой частицы; T – температура поверхности; k – постоянная Больцмана.

2.16 Фазовая диаграмма процесса роста эпитаксиальных пленок

При определенной для выбранного вещества критической температуре один механизм конденсации сменяется другим. На рис. 2.15 представлен фрагмент фазовой диаграммы для висмута, на которой имеется область жидкой фазы «Ж», область пара – «П», область твердой фазы кристалла – «К», а также область тройной точки «А».

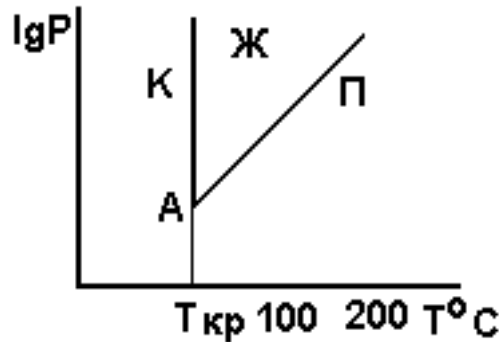


Рисунок 2.15 – Фазовая диаграмма равновесных состояний висмута

В зависимости от давления пара и температуры, в молекулярном пучке реализуется механизм ПК (пар-кристалл) или ПЖ (пар-жидкость). Механизм ПЖ реализуется при давлениях выше тройной точки. На монокристаллических подложках сильнее проявляется ПК – механизм роста. Жидкая фаза неустойчива и кристаллизуется (переход ЖК). Но в конденсате остаются различные дефекты кристаллической структуры.

Для начала образования пленки необходимо преобладание сорбции над десорбцией и фазовое превращение. Новая фаза образуется лишь в системах с пересыщением. Относительное пересыщение характеризуется отношением давлений. Изменение химических потенциалов двух фаз в таком случае можно выразить через коэффициент пересыщения как:

$$\Delta\mu = kT \ln(P_1 / P_2) \quad (2.44)$$

Для установления связи между радиусом сферического зародыша и давлением пара используют соотношение Гиббса — Томсона:

$$RT \ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\delta V_m}{r_{кр}} \quad (2.45)$$

где P_r — давление пара над зародышем в виде сферы с радиусом r ; P_∞ — равновесное давление пара над плоской поверхностью жидкости; V_m — молярный объем; $r_{кр}$ — радиус критического зародыша; δ — удельная поверхностная энергия. Как следует из анализа этого соотношения, для достижения малых значений $r_{кр}$ следует использовать большие пересыщения. Оценки по вышеприведенной формуле дают значения $r_{кр} \sim 1-10$ нм.

Теория формирования эпитаксиальной пленки по Френкелю. Согласно теории Френкеля поверхность можно представить в виде потенциального рельефа с чередующимися буграми и впадинами. Часть атомов может десорбироваться или мигрировать по впадинам, образуя комплексы из двух, трех атомов и более. Такой механизм роста называется «пар – кристалл» (ПК). Критическая интенсивность подачи атомов, необходимая для начала формирования пленки, зависит от температуры ее поверхности:

$$I_{кр} = \frac{1}{4\delta_o\tau_o} \exp\left(\frac{E_o + \Delta E_1}{kT_{кр}}\right), \quad (2.46)$$

где δ_o – эффективная площадь, занятая изолированным адсорбированным слоем;

E_o – энергия десорбции атома;

ΔE_1 – энергия связи атома с соседним адсорбированным атомом.

Теория формирования пленки по Н.Н. Семенову. По теории Семенова мигрирующие по поверхности атомы рассматриваются как двумерный газ, переходящий в двумерную жидкость. Жидкость затем кристаллизуется. По мере кристаллизации происходит наращивание моноатомных слоев. Такой механизм получил название «пар – жидкость» (ПЖ)

Критическое давление конденсации выражается зависимостью:

$$P_{кр} = D \exp\left(-\frac{E_\delta + \Delta g}{kT_{кр}}\right), \quad (2.47)$$

где E_δ – теплота десорбции; Δg – теплота испарения двумерной жидкости; $T_{кр}$ – критическая температура подложки, D – коэффициент конденсации

Часто в литературе рассматривают еще один механизм роста – статистическое осаждение. При этом механизме роста пленки атомы осаждаемого вещества располагаются на поверхности согласно распределению Пуассона так, как если бы их бросали случайно и они просто прилипали бы на месте падения.

2.17 Контрольные вопросы

1. Из каких составляющих складывается суммарный газовый поток при откачке вакуумной системы?
2. Какая температура принимается за температуру испарения материала?
3. Какие критерии учитываются при анализе сочетаемости материалов в процессе термического испарения материалов в вакууме?
4. Какие вещества попадают на подложку в процессе термического испарения материалов в вакууме в типовой вакуумной установке?
5. По каким критериям определяется подобие технологических

процессов?

6. Как практически отличить выделение газов из поверхности материала от выделения газов, растворенных в объеме материала?

7. Каковы схемы механизмов поверхностной и объемной диффузии?

8. Какова суть первого и второго законов Фика для диффузии?

9. Как определить направление газофазной реакции в ходе технологического процесса?

10. Чем отличается диаграмма фазных состояний от диаграммы изобарного потенциала?

3 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВАКУУМНОЙ, ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ, ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ И ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

3.1 Вакуумная технология

Понятие «вакуум» определяется как состояние газа, при котором его давление ниже атмосферного. При атмосферном давлении движение многих частиц затруднено из-за большого количества соударений с окружающими молекулами и потерей энергии. Вакуум получают специальными откачными средствами (вакуумными насосами).

3.1.1 Вакуумные системы и установки

На рис. 3.1 представлены некоторые схемы вакуумных систем:

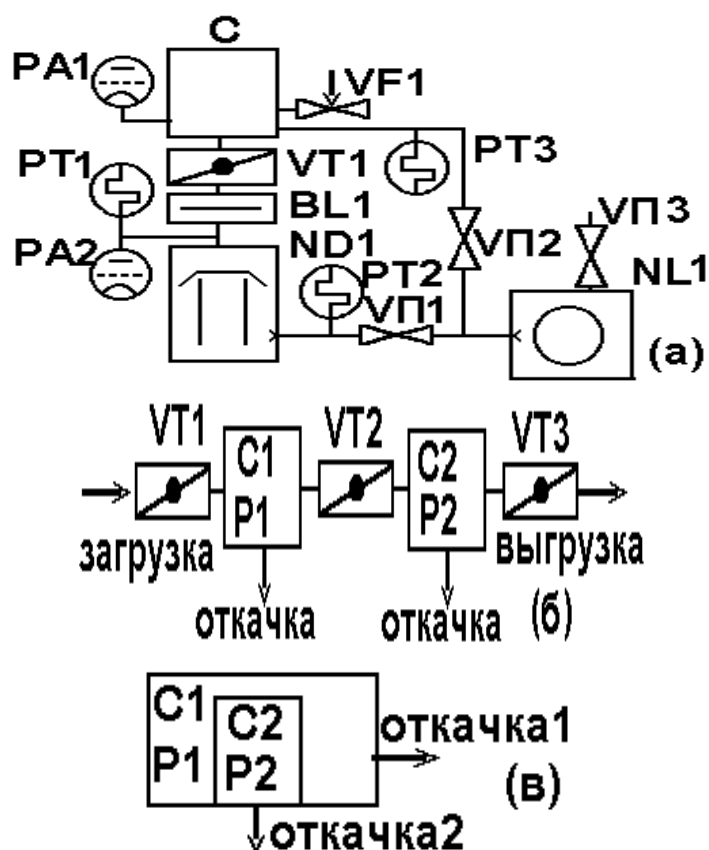
- 1) системы общего назначения (рис.3.1 а);
- 2) централизованные вакуумные системы;
- 3) системы непрерывного действия (рис 3.1 б);
- 4) системы типа вакуум в вакууме (рис 3.1 в).

Вакуумные системы периодического действия имеют относительно малые габариты, просты в обслуживании и нашли широкое распространение в производстве. К таким системам относится большинство электрофизических установок среднего типоразмера (УВН-2М, УРМ-387, КАТОД и др.).

Системы с централизованной откачкой. В этом случае механические вакуумные насосы вынесены в отдельное помещение для устранения шума и вибрации.

Установки непрерывного действия позволяют обеспечить непрерывность технологического процесса с использованием шлюзовых загрузочных систем.

Системы типа вакуум в вакууме широко применяются при необходимости быстрого получения высокого вакуума с минимальным содержанием паров масел.



BL1 – ловушка масел; *C1*, *C2* – вакуумные камеры; *ND1* – высоковакуумный (диффузионный) насос; *NL1* – форвакуумный (механический) насос; *PA1*, *PA2* – датчики давления; *PT1–PT3* – термодатчики; *VF1* – натекагель газа; *VП1–VП3* – вентили; *VT1–VT3* – затворы.

Рисунок 3.1 – Типовые схемы вакуумных систем

3.1.2 Единицы измерения давления и потока

Наиболее распространенными единицами измерения давления считаются Па (Паскаль), мм рт.ст. (миллиметр ртутного столба) и атм. (атмосфера). В научной литературе принято пользоваться международной системой единиц и измерять давление в Паскалях.

$$1 \text{ мм. рт. ст.} = 1 \text{ торр} = 133,3 \text{ Па};$$

$$1 \text{ Па} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ торр} \approx 10^{-2} \text{ торр};$$

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па}.$$

Величина потока газа Q представляет собой некий объем газа, удаляемого из вакуумной системы при давлении P со скоростью откачки S . Величина потока определяется соотношением:

$$Q = PS, \quad (3.1)$$

где S – скорость откачки единицы объема газа в единицу времени. На практике скорость откачки измеряют в литрах, сантиметрах или кубических метрах в секунду или в час:

$1 \text{ см}^3 \text{ атм/с} = 0,76 \text{ торр л/с};$
 $1 \text{ см}^3 \text{ атм/час} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ торр л/с};$
 $1 \text{ торр л/с} = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ Па м}^3 \text{/с} = 1,32 \text{ Вт}.$

В последнее время в качестве единиц измерения потока газа используется килограмм в секунду и ватт.

3.1.3 Режимы течения газа

В вакуумной технике преобладают три режима течения газа в зависимости от давления P и поперечных размеров d вакуумных коммуникаций: *вязкостный, молекулярно-вязкостный и молекулярный*. В таблице 3.1 представлены критерии оценки режимов течения газа.

Таблица 3.1 - Режимы течения газа

Режим	Число Кнудсена	Pd - Па·м, мм рт.ст.·см
Вязкостный	$10^3 - 5 \cdot 10^{-3}$	$Pd > 1,33$
Молекулярно-вязкостный	$5 \cdot 10^{-3} - 1,5$	$1,33 < Pd < 0,15$
Молекулярный	$> 1,5$	$Pd < 0,015$

Число Кнудсена определяется по соотношению:

$$Kn = \lambda / d, \quad (3.2)$$

где λ – длина свободного пробега молекулы. Если давление выражено в мм рт. ст., то длина свободного пробега в метрах определится соотношением:

$$\lambda = 5 \cdot 10^{-5} / P.$$

3.1.4 Проводимость и пропускная способность вакуумных коммуникаций

При уменьшении давления хаотичное, равновероятное движение молекул вызывает сопротивление откачке, снижая пропускную способность U вакуумных коммуникаций и скорость откачки объекта S_o . При последовательном соединении отрезков коммуникаций складываются величины, обратные пропускной способности, сопротивление откачке возрастает (проводимость уменьшается).

$$U = \frac{1}{\sum (1/U_i)} \quad (3.3)$$

При параллельном соединении элементов трассы сопротивление уменьшается (проводимость возрастает).

$$U = \sum U_i$$

Пропускная способность возрастает при увеличении температуры и уменьшается при уменьшении молекулярного веса газа.

$$U = U_0 \sqrt{T/m} \quad (3.4)$$

В таблице 3.2 приведены формулы расчета пропускной способности в системе СИ. (Размерность единиц: среднее давление на концах трубопровода P^* в Па, диаметр d и длина трубопровода L в метрах, проводимость в $\text{м}^3/\text{с}$). При молекулярном режиме истечения газа, если диаметр отверстия выражен в сантиметрах, пропускную способность удобно определять по формуле:

$$U_M = 9,1d^2,$$

где U – л/с; d – см.

Таблица 3.2 – Некоторые соотношения для расчета пропускной способности в системе СИ

Режим	Трубопровод	Отверстие ($L < 0,1d$)
Вязкостный $Pd > 1,33$	$U_B = 1,36 \cdot 10^3 P^* d^4 / L$	$U_B = 157 d^2$
Молекулярно-вязкостный	$U_{MB} = U_B + 0,8 U_M$	$U_{MB} = U_B + 0,8 U_M$
Молекулярный $Pd < 0,015$	$U_M = 121 d^3 / L$	$U_M = 91 d^2$

Для более точных оценок следует пользоваться связью расхода газа Q с пропускной способностью U и разностью давлений на концах трубопровода, справедливой для любых режимов течения газа и любых профилей каналов для газа:

$$Q = U(P_1 - P_2). \quad (3.5)$$

Ловушки паров масел могут снижать проводимость наполовину. Для большинства практических случаев пропускная способность стандартных ловушек масел составляет 3 л/с на см^2 площади поверхности.

В таблице 3.3 приведена пропускная способность трубопровода U (л/с) в зависимости от давления и радиуса трубы R (см) для длины $L=1\text{м}$.

Таблица 3.3 - Пропускная способность трубопровода

P , мм рт ст	$R=1$	$R=2$	$R=3$	$R=4$
1	30	476	2480	7566
10^{-1}	3,9	54,7	263	826
$5 \cdot 10^{-2}$	2,14	26,4	121	362
10^{-2}	1,26	12,4	49,9	137
10^{-3}	0,9	8,23	28,4	69,5

3.1.5 Основное уравнение вакуумной техники

В вакуумной системе при постоянном давлении достигается баланс между количеством поступающего и откачиваемого потока.

$$Q = P_H S_H = P_O S_O = U(P_O - P_H), \quad (3.6)$$

где индексы «H» и «O» относятся соответственно к насосу и к объекту откачки.

Из этого уравнения можно выразить скорость откачки объекта S_O и необходимую скорость насоса S_H :

$$S_O = U(P_O - P_H) / P_O,$$

$$S_H = U(P_O - P_H) / P_H.$$

Продолжая преобразования, получим *основное уравнение вакуумной техники*:

$$1/S_O = 1/S_H + 1/U. \quad (3.7)$$

Из основного уравнения вакуумной техники следует, что скорость откачки объекта всегда меньше скорости откачки насоса.

3.1.6 Средства получения вакуума

В основе работы откачных средств лежат следующие физические принципы:

- принцип механического увлечения объема захваченной порции газа (реализуется в механических вакуумных насосах);
- принцип захвата молекул движущейся поверхностью (так называемые турбомолекулярные насосы);
- захват газа струей жидкости или пара (эжекторные, пароструйные, диффузионные насосы);
- ионизация газа с последующим увлечением заряженных частиц (электроразрядные, ионные насосы);
- поглощение частиц (сорбционные насосы).

3.1.6.1 Механические вакуумные насосы

Механические форвакуумные насосы начинают откачку с атмосферного давления. На рис. 3.2 представлены конструкции золотникового (а) и пластинчато-роторного (б) насосов.

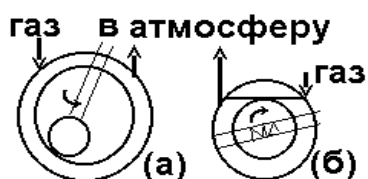


Рисунок 3.2 – Конструкции механических вакуумных насосов

Дополнительный напуск газа в *газобалластное устройство* изменяет соотношение давления насыщенных паров трудно откачиваемых газов (пары воды, бензин и др.). Это предотвращает конденсацию паров внутри насоса.

Предельный вакуум механических насосов при давлениях менее 1 Па ограничен плотностью прилегания элементов и тепловой скоростью молекул. На рис. 3.3 представлена зависимость изменения объема камеры насоса V от угла поворота ротора и зависимости скорости откачки от давления для двухступенчатых (1) и одноступенчатых (2) механических вакуумных насосов.

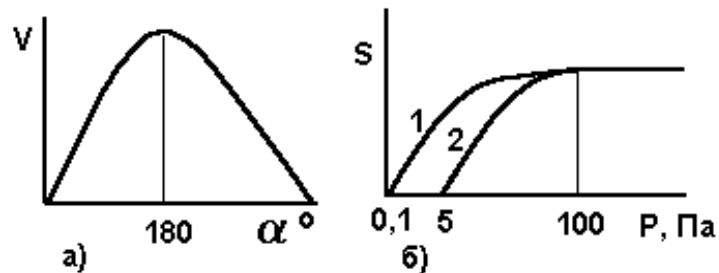


Рисунок 3.3 – а) зависимость объема камеры насоса от угла поворота ротора; б) зависимости стационарной скорости откачки от давления: 1 – двухступенчатый насос, 2 – одноступенчатый насос.

Изменение объема камер V от угла поворота ротора пропорционально времени. Мгновенная скорость откачки S_m определится выражением:

$$S_m = dV / dt .$$

Мгновенная скорость откачки насоса намного больше усредненной паспортной.

К маслам для форвакуумных насосов предъявляются два основных требования: малое давление насыщенных паров и определенная вязкость. В настоящее время в производстве нашли применение масла марок ВС-1, ВМ-4, ВМ-1, ВМ-6, АЛКАРЕН-35. Не рекомендуется использовать марки не указанные в паспорте откачного средства.

3.1.7 Высоковакуумные откачные средства

3.1.7.1

3.1.7.2 Диффузионные и бустерные насосы

На рис.3.4 представлена схема диффузионного насоса и его зависимость скорости откачки от давления. На дне насоса имеется масло.

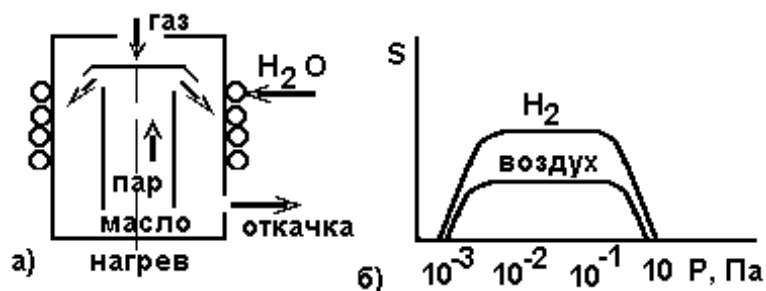


Рисунок 3.4 - а) схема диффузионного насоса; б) зависимость скорости откачки диффузионного насоса от давления

При откачке выхода насоса (форвакуумным механическим вакуумным насосом) в нем обеспечивается давление около 10 Па. Вследствие нагрева пары масел устремляются через круговое сопло на охлаждаемые стенки корпуса. Выходя из сопла, струя пара увлекает молекулы газа за счет эжектирующего эффекта. Пары масел, конденсируясь на стенках корпуса, стекают на дно, где снова возгоняются в пар. Таким образом, при круговороте масла обеспечивается уплотнение газа до давления около 10 Па, при котором возможно его удаление механическим форвакуумным насосом. Предельно достигаемый вакуум объясняется диффузией паров масел из высоковакуумного насоса в откачиваемый объем.

Бустерные насосы являются разновидностью диффузионных насосов. Особенностью бустерных насосов является более мощный подогрев масла и соответственно более мощная паровая струя. Такие насосы имеют явно выраженный максимум откачки в диапазоне давлений 1 Па.

Для диффузионных насосов нашли применение масла марок ВМ-1, ВМ-5, ВМ-7, обеспечивающие достижение вакуума на уровне 10^{-4} Па и менее. В последнее время для заправки высоковакуумных насосов применяются более термостойкие масла и кремнеорганические жидкости. Это: Алкарен 1, Алкарен -24, 5Ф4Э и др. Для бустерных насосов широко применяются относительно стойкие к окислению масла марок ВМ-3, ПФМС-1, масло «типа Г», Алкарен- 12.

3.1.8 Откачные средства специального назначения

Насосы специального назначения предназначены для удаления газов с минимальным количеством углеводородов в остаточном газе. На рис. 3.5 а представлена схема многопластинчатого форвакуумного насоса типа НВП-6. Такие насосы при скорости откачки 3–6 м³/с создают вакуум 500 – 1000 Па (5 – 10 мм рт.ст.) для пневмотранспорта, для ряда технологических целей.

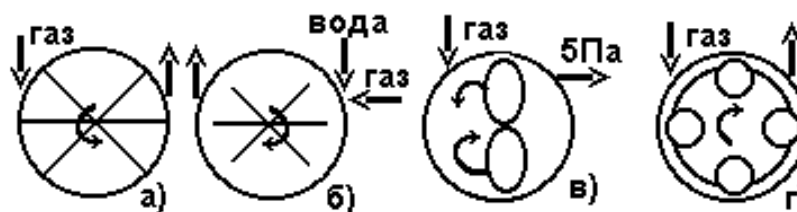


Рисунок 3.5 – Схемы безмасляных форвакуумных насосов; а) – многопластинчатый; б) – водокольцевой; в) – двухроторный; г) – эластомерный.

На рис. 3.5 б представлена схема водокольцевого насоса типа ВВН-3. Такой насос откачивает газ до давления 1 кПа (100 мм рт.ст.) вследствие эжектирующего эффекта, создаваемого вращением воды внутри насоса. Широкое распространение подобные насосы нашли для транспортировки сыпучих материалов. На рис. 3.5 в представлена схема двухроторного насоса типа ДВН-50. Подобный насос применяется для быстрого получения высокого вакуума (0,01 Па) при небольшом количестве углеводородов в остаточном газе. На рис. 3.5 г представлена схема механического безмасляного эластомерного насоса. Срок службы таких насосов определяется прочностью эластичной трубки, по которой катаются ролики (~100 час). В последнее время за рубежом появились безмасляные форвакуумные спиральные насосы с фторопластовым покрытием фирмы VARIAN, развивающие вакуум до 10^{-2} мм рт.ст.

Турбомолекулярные насосы представляют собой систему расположенных в полости цилиндра дисков, которые вращаются со скоростью до 40 тыс. об /мин. На рис. 3.6 представлена схема турбомолекулярного насоса типа ТМН-3000 и фрагмент спектра остаточных газов на выходе насоса. В последних разработках этих насосов могут изменяться расстояния между дисками, что позволяет им работать с атмосферного давления без предварительной откачки.

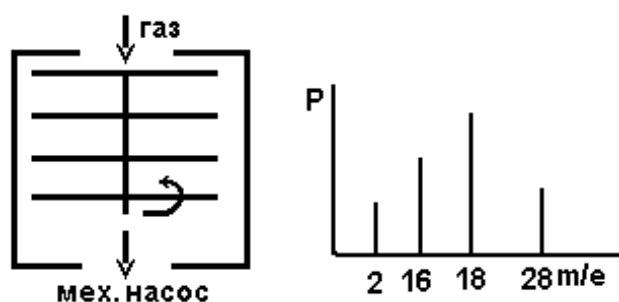


Рисунок 3.6 – Схема турбомолекулярного насоса и спектр остаточных газов на его выходе

Криогенные насосы используют принцип прилипания газов к холодным поверхностям. Насос содержит криопанель в виде медной перфорированной поверхности с трубками, по которым прокачивается жидкий азот или гелий. Особенностью является то, что с течением

времени насосы требуют очистки от инея и снега (регенерации).

Геттерные насосы работают на принципе поглощения газа парами испаряемого материала: геттера (чаще титана) с последующим химическим соединением газов с геттером и вмуровыванием в стенки корпуса насоса. Испарение геттера производится термическим нагревом (испарительные насосы), в электрической дуге (электродуговые насосы), в электрическом разряде в магнитном поле (магнитные электроразрядные насосы). Они служат для создания сверхвысокого вакуума (10^{-8} Па). На рис 3.7 представлены схемы электродугового (рис. 3.7 а) и магнитного электроразрядного (рис 3.7 б) насоса типа НОРД 250.

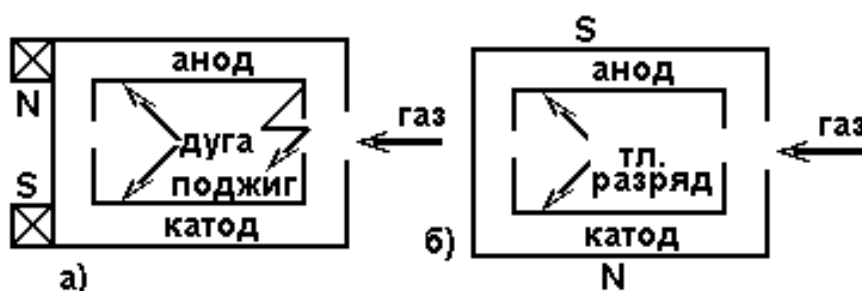


Рисунок 3.7 – Схема электродугового и электроразрядного насосов

Давление запуска для электродугового насоса близко к атмосферному, для электроразрядного насоса – 1 Па.

3.1.9 Расчет вакуумных систем

Расчет вакуумной системы необходим для определения основных ее параметров: требуемой производительности откачных средств и времени откачки до рабочего давления.

Суммарный поток газовой выделения складывается из газовой выделения стенок камеры, газовой выделения из изделий, газовой выделения из различных вводов в камеру и потока напускаемого рабочего газа.

Поток газовой выделения с поверхности камеры Q определяется произведением площади поверхности A на коэффициент удельного газовой выделения g и коэффициент поверхности Ω :

$$Q = Ag\Omega. \quad (3.8)$$

Величины удельного газовой выделения приводятся в соответствующей справочной литературе (для стекла и керамики $g=10^{-4}$ Па м³/с с 1м²). Коэффициент поверхности зависит от качества механической обработки материала (для стали достигает 10).

В вакуумной камере всегда имеется более десятка вводов: для датчиков, для термопар, для ввода напряжения и т.д. Поток натекания через такие элементы Q определяется произведением чувствительности течеискателя $\kappa = 10^{-6}$ на их число N .

$$Q = \kappa N. \quad (3.9)$$

Таким образом, суммарный поток газов в вакуумной камере определится выражением:

$$\sum Q = (Ag\Omega)_k + (Ag\Omega)_u + \kappa N + Q_{nan}, \quad (3.10)$$

где первое слагаемое относится к камере, второе к детали, третье к течеискателю, четвертое к потоку напускаемого газа. Обычно напускаемый поток составляет 30 – 80 см³ атм/час. Поскольку заводы выпускают оборудование с производительностью в литрах в секунду, то выбранную величину напуска газа следует умножить на переводной коэффициент $2,4 \cdot 10^{-4}$, т.е

$$Q_{nan} = (30-80) \cdot 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ тор л/с.}$$

Необходимая скорость откачки высоковакуумного насоса определится отношением суммарного потока в вакуумной камере Q к рабочему давлению $P_{раб}$, при котором проводится технологический процесс.

$$S_n = \sum Q / P_{раб}. \quad (3.11)$$

Скорость откачки форвакуумного насоса определяется как отношение газового потока на выходе диффузионного насоса Q к выходному давлению диффузионного насоса ($P_{вых}$).

$$S_\phi = \sum Q / P_{вых}. \quad (3.12)$$

В большинстве диффузионных насосов выходное давление составляет $P_{вых} = 10 \text{ Па}$ (0,1 мм рт ст). Следует выбрать тот механический насос, который обеспечивает требуемую скорость откачки при давлении 10 Па.

Из основного уравнения вакуумной техники следует, что скорость откачки объекта S_o всегда меньше скорости откачки насоса S_n . При проектировании систем, если проводимость коммуникаций неизвестна, выбирают скорость насоса с коэффициентом запаса γ :

$$S_n = \gamma S_o, \quad (3.13)$$

где $\gamma = 1,25$ для форвакуумных насосов; $\gamma = 2,00$ для высоковакуумных насосов.

При нестационарном поступлении газа или изменении объема, поток натекания определяется соотношением:

$$Q = d(PV) / dt = PdV / dt + VdP / dt. \quad (3.14)$$

При постоянном объеме камеры поток натекания определится вторым слагаемым.

Время откачки объекта определяется выражением:

$$t = \frac{V \cdot V'}{S_o} \ln \frac{P_1 - \sum Q / S_o}{P_2 - \sum Q / S_n} \quad (3.15)$$

где V – объем, откачиваемого объекта;
 $V' = 10^3$ – приведенный объем;
 P_1, P_2 – начальное и конечное давление.

В расчетах времени откачки в диапазоне давлений, когда существенно возрастают газовыделения (от 10 до 0,01 Па и менее) необходимо учитывать приведенный объем V' , увеличенный пропорционально уменьшению давления. (Например, обеспечение рабочего вакуума от 10 до 0,01 Па соответствует, уменьшению давления на три порядка). Соответственно, приведенный объем составит величину $V' = 10^3$.

При откачке на форвакууме газовыделениями пренебрегают ввиду их малости. В этом случае время откачки определяют по формуле:

$$t = V / S_p (\ln P_1 / P_2). \quad (3.16)$$

При откачке газа в диапазоне от атмосферного давления до 133 Па (1 мм рт. ст.) газ достаточно вязкий и проводимость трассы почти не влияет на эффективную скорость откачки. В этом случае время откачки можно рассчитать по формуле:

$$t = 8V / S_n. \quad (3.17)$$

Согласование откачных средств

На практике согласование проводят графически, строя зависимости производительности откачных средств от давления. На рис. 3.8 представлен вариант графического согласования диффузионного и механического вакуумных насосов. В точке согласования выходное давление высоковакуумного насоса равно входному давлению форвакуумного насоса, а скорость откачки форвакуумного насоса меньше паспортной, поскольку она зависит от давления.

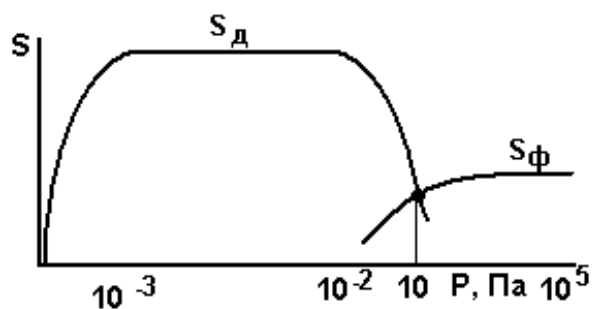


Рисунок. 3.8 – Графическое согласование вакуумных насосов

3.1.10 Измерение вакуума

3.1.10.1

3.1.10.2 Средства измерения давлений

При давлениях, близких к атмосферному давлению, измерение давлений может производиться на основе изменения деформации гофрированной трубки (деформационные вакуумметры, барометры). При уменьшении давления менее 0,1 атм. широкое распространение получили

вакуумметры на основе изменения сопротивления прогреваемых металлических нитей от теплоотвода газа (вакуумметры сопротивления блокировочные марки ВСБ-1 с датчиком ПМТ-6 – преобразователь манометрической тепловой). Широкое распространение нашли датчики на основе измерения температуры нити с помощью термопары (*термопарные вакуумметры* марки ВТБ, ВИТ с датчиками ПМТ-2, ПМТ-4 – преобразователь манометрической термопарный). На рис. 3.9 представлена схема термопарного датчика и вид его градуировочной кривой.

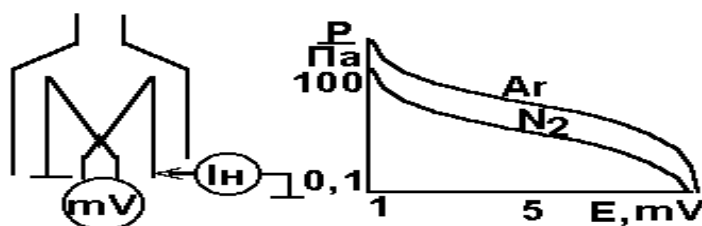


Рисунок 3.9 – Схема термопарного датчика и его градуировочная кривая

Для измерения давления менее 0,1 Па нашли широкое распространение *ионизационные датчики* ПМИ – 2 на основе ионизации газа. Такой датчик устроен по типу трехэлектродной радиолампы (рис. 3.10).

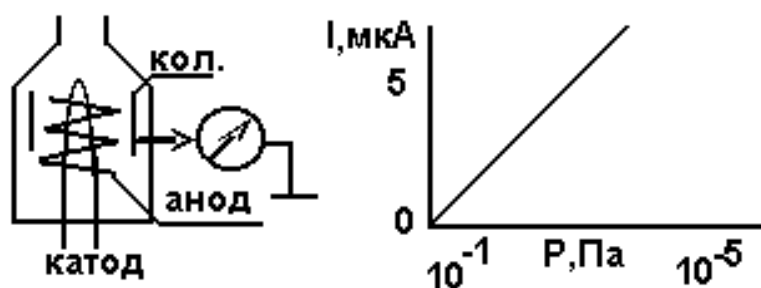


Рисунок 3.10 – Схема ионизационного датчика ПМИ-2 и его градуировочная кривая.

Ионизация газа происходит за счет электронов, получаемых с накаливаемого катода. Ионы улавливаются коллектором. Диапазон измерения давлений более 0,1 Па ограничивается перегоранием вольфрамового катода. Для расширения диапазона измерения в сторону более высоких давлений (до 1 Па) используются датчики с иридиево-ториевым катодом. (ПМИ-10 в комплексе с вакуумметром типа ВИ-14). Для измерения давлений от форвакуума (менее 100 Па) до сверхвысокого вакуума (10^{-10} Па) в последнее время применяются *электроразрядные датчики* с вакуумметрами типа ВМЦБ в комплексе с ЭВМ. На рис. 3.11 представлены схемы электроразрядных датчиков и их характеристика. Работа датчиков основана на зависимости тока разряда от давления. Стимулирование разряда проводится магнитным полем или эмиссией электронов с катода.

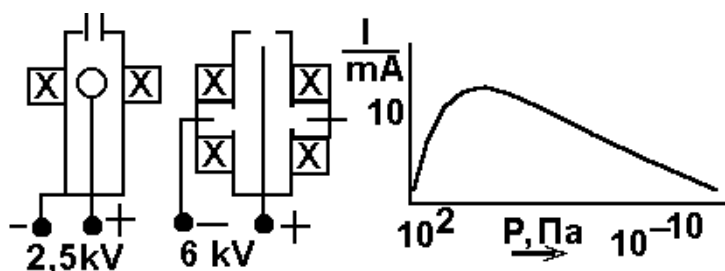


Рисунок 3.11 - Схемы электроразрядных датчиков и типовая зависимость тока разряда от давления

3.1.10.3 Погрешности при измерении давлений

Несколько одинаковых датчиков, помещенных в одной точке измерения, покажут разное давление вследствие технологического разброса при изготовлении.

Чувствительность различных датчиков к роду газа отличается вследствие различий по теплопроводности и коэффициенту ионизации. В табл. 3.4 приведены коэффициенты пересчета чувствительности для некоторых датчиков.

Таблица 3.4 – Чувствительность некоторых датчиков давления к роду газа

Датчик	Воздух, азот	Водород	Аргон	Углекислый газ
ПМТ-2	1	0,67	1,56	0,94
ПМИ-2	1	0,43	1,29	1,02

Не рекомендуется проводить измерение вакуума в период горения разряда или испарения материалов и т.п., вследствие десорбции газов из-за нагрева или электронной бомбардировки. В начальный момент измерения происходят процессы обезгаживания элементов датчика.

3.1.10.4 Измерение парциальных давлений

Общее давление газа в вакуумной системе по закону Дальтона складывается из суммы парциальных давлений. Приборы для измерения парциальных давлений называются газоанализаторами или спектрометрами. Принцип работы масспектрометра заключается в ионизации газа с последующим разделением тока ионов I_i по массам. В случае однозарядной ионизации *массовое число* иона, отнесенное к заряду (M / e) равно молекулярной массе иона. На рис. 3.12 приведен фрагмент записи спектра масс. В таблице 3.5 приведено соотношение интенсивностей спектральных линий для расшифровки спектра масс.

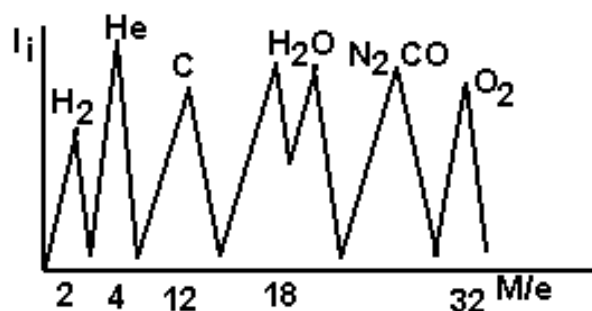


Рисунок 3.12 – Спектр масс

Таблица 3.5 – Соотношение интенсивности спектральных линий для некоторых газов

Газ	Ионы	Масса	Ток, %	Газ	Ионы	Масса	Ток, %
H ₂	H ₂ ⁺	2	100	He	He ⁺	4	100
H ₂ O	H ₂ O	18	100	N ₂	N ₂ ⁺	28	100
O ₂	O ₂ ⁺	32	100	O ₂	O ⁺	16	10
CO	CO	28	100	CH ₄	CH ₄	16	100
	C	12	12		CH ₃	17	81

Для измерителей парциальных давлений характерны следующие параметры:

1) K – газоаналитическая чувствительность к роду газа, равная отношению парциальной компоненты P_n к общему давлению.

$$K = P_n / P \text{ [Ампер/Паскаль];}$$

2) предел анализа верхнего давления, т.к. с увеличением давления (более 0,01 Па) возрастает рассеяние ионов.

3) диапазон измеряемых масс;

4) разрешающая способность (R) как отношение ионного тока (высоты пика) предполагаемого элемента к разнице масс между пиками:

$$R = M / (M + \Delta M);$$

На рис. 3.13 представлена схема спектрометра с магнитной разверткой.

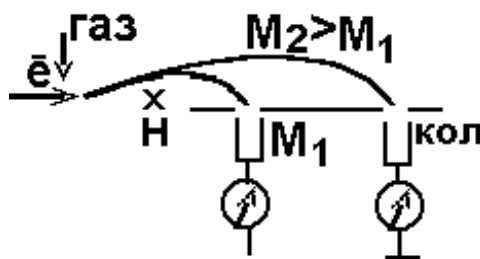


Рисунок 3.13 – Схема спектрометра с магнитной разверткой

Электроны с термокатода ионизируют исследуемый газ. Ионы, в пролетной камере искривляют свою траекторию в магнитном поле под действием силы Лоренца. Радиус искривления r обратно пропорционален массе иона M и определяется соотношением:

$$r = 1 / B [2MU / e], \quad (3.18)$$

где B – индукция магнитного поля;

U – разность потенциалов на пути пролета ионов.

Изменяя разность потенциалов, и напуская известные газы, производят калибровку спектрометра по массам.

По подобному принципу устроены масс-спектрометрические гелиевые течеискатели ПТИ-6, ПТИ-7, ПТИ-10. При обдуве вакуумной системы гелием, течеискатель позволяет отыскивать малейшие негерметичности. Разрешающая способность подобного класса приборов относительно невелика ($M / \Delta M = 30$). В последнее время появились водородно-гелиевые спектрометры-течеискатели СТИ-11, СТИ-12.

В практике вакуумных исследований состава газа широкое применение нашел измеритель парциальных давлений омегатронного типа (ИПДО), у которого произведение разрешающей способности R на массовое число M – есть величина постоянная. Это позволяет оперативно определять род газа (M) и разрешающую способность по массам ($\Delta M = M/R$). Например, для реперной точки $M=18$ (H_2O) разрешающая способность прибора постоянна $R=20$. На рис. 3.14 представлена схема датчика масспектрометра.

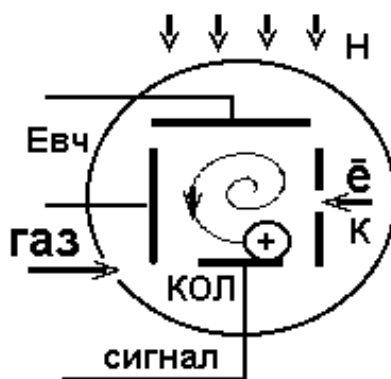


Рисунок 3.14 – Схема датчика омегатрона

При обеспечении в объеме датчика давления менее 10^{-2} Па включается термокатод K и на пластины подается напряжение $Eвч$ до 5 В с изменяющейся частотой f от единиц килоггерц до 2,5 Мгц. Пробный газ подается в датчик, где подвергается ионизации. Ионы начинают вращаться под действием электрического и магнитного полей. Радиус орбиты ионов обратно пропорционален их массе. Масса M , отбираемых коллектором ($КОЛ$) ионов, обратно пропорциональна частоте вращения ионного облака и определяется выражением:

$$M = c \cdot B / f, \quad (3.19)$$

где c – постоянная прибора; B – индукция магнитного поля прибора; f – частота развертки генератора. (Для ИПДО-1 $c = 15,2$; $B = 0,26$ Тл; $f = 0,1$ кГц-2,5 МГц).

Регулируя частоту генератора можно отбирать на коллекторе ионы определенной массы, а по уравнению (3.19) проводить расшифровку спектра. Сигнал с коллектора КОЛ подается на усилитель и записывается на ленту самописца. Разрешающая способность омегатрона R определяется отношением:

$$R = M / \Delta M. \quad (3.20)$$

На рис. 3.15 представлен фрагмент записи спектра масс с расшифровкой по массам.

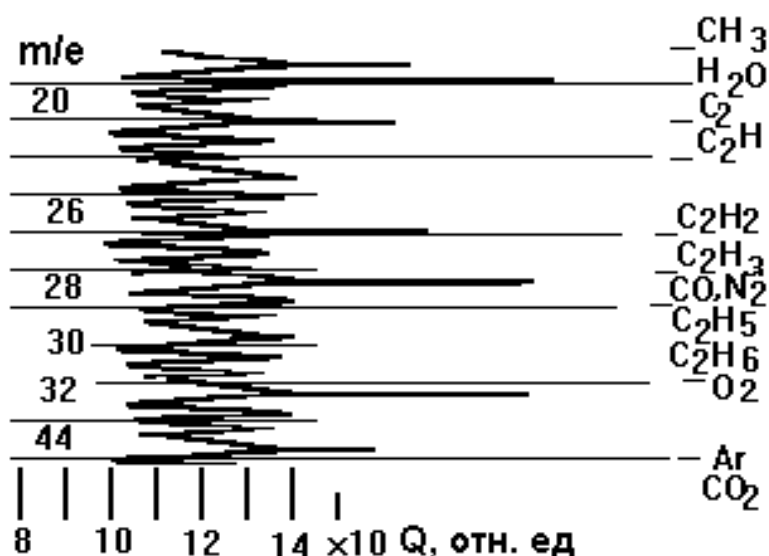


Рисунок 3.15 – Вид диаграммы с расшифровкой спектра

На рис. 3.16. представлена схема времяпролетного масспектрометра (хронотрона). Он содержит стартовую и финишную сетки.

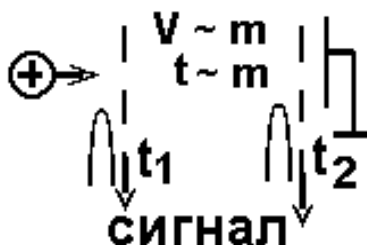


Рисунок 3.16 – Схема времяпролетного масспектрометра (хронотрона)

В хронотроне сигнал прихода ионов со стартовой сетки поступает на ждущий осциллограф. Скорость пролета ионов между сетками пропорциональна массе иона и его энергии. Разрешающая способность масспектрометра достигает 200.

Методы исследования вакуумных систем на герметичность

В числе наиболее часто встречающихся ситуаций следует отметить нарушение герметичности вакуумной системы. Наиболее частыми местами течей являются места проведения профилактических или монтажных работ. Обычно поиск течей следует начинать со снятия распределения давления по последовательно подключаемым элементам вакуумной системы, начиная от откачного средства. На рис. 3.17 представлены варианты распределения давления во времени и характерные для этих случаев неисправности.



Рисунок 3.17 – Кривые откачки для анализа вакуумной системы

Анализ давления проводится как при открытых вакуумных затворах (откачка), так и при закрытых. В случае течи зависимости давления повторяют друг друга. В случае обезгаживания системы, кривые изменения давления не совпадают. Величины потоков натекания или десорбции из анализа кривых откачки рассчитываются по соотношению:

$$Q = V\Delta P / \Delta t, \quad (3.21)$$

где V – объем измеряемой коммуникации

Среди многообразия методов поиска течи наибольшей популярностью пользуются следующие методы: опресовка, люминесцентный метод, искровой, манометрический, с использованием течеискателя.

Метод опресовки применяется для поиска грубых течей ($Q > 0,05$ тор · л/с). Для опресовки используется мыльная пена и компрессор.

Люминесцентный метод более приемлем для поиска течи в уже отпаянном электровакуумном приборе. Прибор (например, радиолампу) помещают в суспензию с люминофором. По истечении некоторого времени производят засветку подозрительного места с помощью ультрафиолета. Чувствительность метода 10^{-6} Па м³/с.

Искровой метод основан на способности искры высокого напряжения стремиться через места подсоса газа в вакуум. Метод наиболее приемлем для поиска течей в стеклянных вакуумных системах в области форвакуума (1-10 Па).

Манометрический метод основан на изменении давления при

смазывании подозрительных мест ваткой, пропитанной в жидкости (ацетоне, спирте). Жидкость, испаряясь в вакуум, повышает давление, что фиксируется датчиком давления.

Поиск течей течеискателями. Область применения течеискателя – это системы высокого и сверхвысокого вакуума. На производстве появился большой ассортимент переносных течеискателей (БГТИ, ТИМ), а также системы автоматизированного контроля вакуума с применением ЭВМ. Расширение набора используемых газов (фреон, шестифтористая сера, четыреххлористый углерод) позволило повысить чувствительность за счет регистрации электроотрицательных ионов. Успешно развиваются ультразвуковые течеискатели, течеискатели с мембранами избирательной проводимости, а также с сорбционными капсулами.

3.1.10.5 Тенденции развития вакуумной техники

Тенденции развития вакуумных насосов

В последних разработках насосов 2НВР5ДМ изменена конструкция выходного клапана, что позволяет в три раза снизить вылет масла в атмосферу. Для полной очистки выхлопа от паров масел разработан и выпускается фильтр фирмы “Man” (Германия), который обеспечивает степень очистки более 99%. ОАО Вакууммаш разработан откачной пост ПВО -100М на базе агрегата АВДМ -100 с автоматизированной системой запуска.

Для откачки ураносодержащих газов вместо обычно применяемого агрегата типа АВЗ разработаны агрегаты АВПл-20, АВПл-125.

Разработаны диффузионные насосы марки НД -500, НД- 630 Э с предельным давлением $3 \cdot 10^{-5}$ Па и с выходным давлением 60 Па.

Разработаны турбомолекулярные насосы марки БМВВН (безмасляный молекулярно-вязкостный вакуумный насос), работающие от атмосферного давления и не требующие форвакуумного насоса на выходе.

Тенденции развития вакуумметрии.

Тенденция развития средств измерения следует в направлении миниатюризации и вывода сигнала на ЭВМ. В последнее время разработаны вакуумные датчики типа ПДД на принципе тензометрии, позволяющие измерять вакуум от атмосферы до 10^3 Па. Разработаны датчики марки ПДТ (преобразователь давления термодарный) с напыленными термодарами и нагревателями. В таблице 3.6. приведены некоторые перспективные марки вакуумметров.

Таблица 3.6. Некоторые марки вакуумметров

Марка	Диапазон, Па	Датчик	Производитель
УКВ-3/7-001	$10^{-7} - 4 \cdot 10^3$	ПТМ-6-3 ПММ-32	ЗАО Токамак, Петушки Владимирская обл
ВДТБ -10	$10^5 - 10^{-3}$	ПДТ - 13 ПДД-1	СКТБ ТЭ, С-Петербург
12 ВТС2	$10^{-5} - 10^2$	ПМТ-2 ПМИ-2	ЗАО Системы контроля, г. Пермь

Среди зарубежных компаний широко известны вакуумметры фирм Varian (приборы Multigage, Multivac), Leybold Vacuum (прибор Membranovac DM-11, Combivac), Alcatel (прибор μ Pascal, вакуумметр ANG 111D), Pfeiffer (вакуумметр ICR 270).

3.2 Лазерная технология

Лазеры - это генераторы монохроматического когерентного излучения. Принцип их работы основан на использовании возбужденных состояний квантовых систем. При возбуждении за счет внешней энергии электроны переходят на более высокие энергетические уровни. При переходе в исходное состояние излучаются фотоны световой энергии.

Лазер является довольно дорогим инструментом. В ряде случаев его пытаются заменить микроплазменными или электронно-лучевыми процессами. Применение лазера позволяет использовать ЭВМ и числовое программное управление.

Для технологических целей широкое распространение получили электроионизационные гелий-неоновые лазеры, лазеры на углекислом газе.

На рис. 3.18 представлены диаграммы для выбора мощности лазера исходя из проводимого технологического процесса. По оси ординат левого рисунка отложена плотность мощности, необходимая для проведения процесса. Правый рисунок представляет зависимость необходимой мощности лазера для разной толщины свариваемого материала.

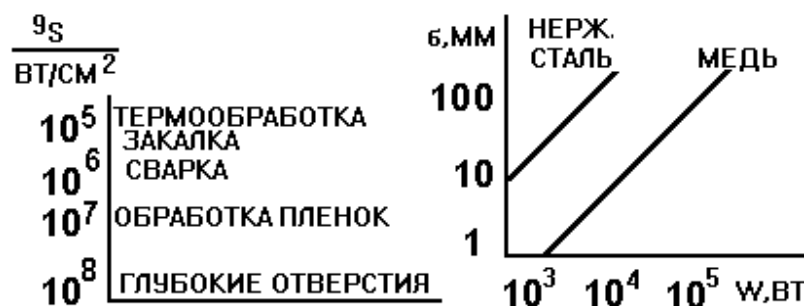


Рисунок 3.18 – Диаграммы для выбора мощности лазера

Скорость испарения материала лазером V определяется выражением:

$$V = 4,4 \cdot 10^{-4} AP \sqrt{m/T} \quad [\text{г/см}^2\text{с}], \quad (3.22)$$

где P – давление пара, мм рт ст, зависящее от температуры T , К;

A – коэффициент испарения, зависящий от формы испарителя. $A=1$ для испарителя идеальной формы;

m – молекулярный вес испаряемого материала.

Существует пороговая плотность мощности для проведения технологического процесса, определяемая выражением:

$$g = Lh/t, \quad (3.23)$$

где L – коэффициент испарения ($L=10^4 - 10^5$ Дж/с); h – глубина; t – время (в непрерывном режиме $t = 1$).

Лазерные установки для обработки материалов содержат процессор, прецизионный 3-х координатный стол, оптическую систему. Высокая концентрация энергии и большая скорость напыления дает возможность формировать особо чистые пленки с хорошей сплошностью и стехиометрией.

3.3 Электронно-лучевая технология

3.3.1 Электронные источники для технологических целей

В простейшем виде источник электронов для технологических целей (электронная пушка) представляет собой катод, испускающий электроны и анод с осевым отверстием для выхода электронов. Катод обычно находится под высоким потенциалом, а анод заземляется. Электроны могут быть получены путем нагрева катода (за счет термоэмиссии) или путем извлечения из плазмы тлеющего или дугового разряда. На рис. 3.19 представлены некоторые схемы электронных пушек.

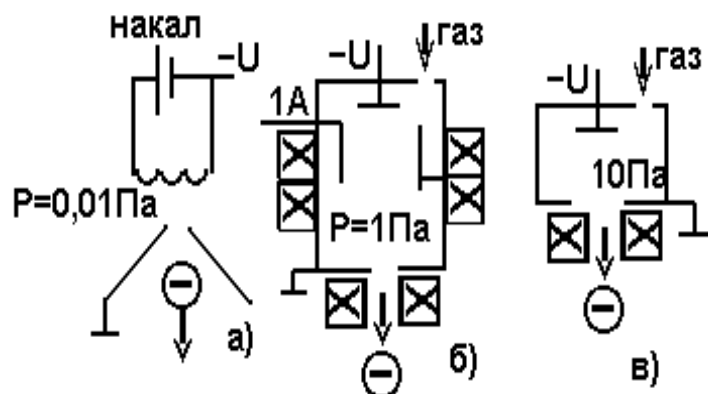


Рисунок 3.19 – Схемы технологических электронно-лучевых пушек; а) – пушка с термокатодом; б) – пушка на основе разряда Пеннинга; в) – пушка на основе высоковольтного тлеющего разряда

Важным параметром электронной пушки является *первеанс* (p). Первеанс – (характеристическая проводимость) – отношение эмиссионного

тока к ускоряющему напряжению в степени три-вторых. При величине первеанса $P > 10^{-7}$ необходимо учитывать действие пространственного заряда.

$$p = I / U^{3/2}. \quad (\text{А/Вольт}^{3/2}) \quad (3.24)$$

Источники с термокатодом работают при давлениях 10^{-2} Па и менее. Они обладают большой яркостью электронного пучка ($B \sim 10^7$ А/м² стер). В качестве катода могут использоваться тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал) или сложные соединения (оксиды, нитриды или карбиды металлов). В последнее время нашли широкое распространение катоды из гексабарита лантана (LaB₆).

Источники на основе разряда Пеннинга построены на основе извлечения частиц из плазмы газового разряда. Газовый разряд может гореть при давлениях 1-0,01 Па. Стимулирование горения разряда при малом давлении достигается магнитным полем.

Максимальная плотность тока с границы плазмы определяется по формуле:

$$J = \frac{1}{4} n_e e \sqrt{8kT_e / \pi m} \quad [\text{А/см}^2], \quad (3.25)$$

где n_e – концентрация электронов в плазме 1/м³;

$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона;

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ – постоянная Больцмана;

T_e – электронная температура;

$m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона.

На рис. 3.20 представлены некоторые характеристики плазменного источника электронов (ПИЭЛ)

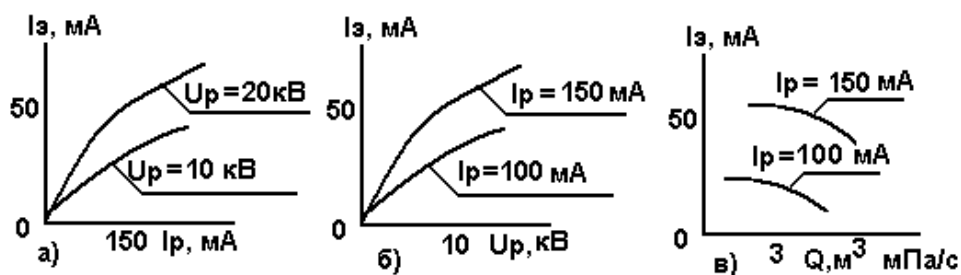


Рисунок 3.20 – Характеристики ПИЭЛ. а) – эмиссионная, б) – вольтамперная, в) – газовая

Источники на основе высоковольтного тлеющего разряда состоят из холодного катода и заземленного анода, выполненного в виде диафрагмы. При откачке объема электронного источника до давления 1-10 Па (10^{-1} - 10^{-2} мм рт ст) и подаче на катод отрицательного потенциала (более 2,5 кВ), между холодным алюминиевым катодом и анодом возникает высоковольтный тлеющий разряд. Ионы из плазмы разряда устремляются на отрицательный катод, из которого за счет бомбардировки выбивают электроны. Электроны фокусируются магнитной линзой и

выводятся в камеру.

3.3.2 Расчет мощности электронного источника для проведения технологических операций

Для проведения технологических операций того или иного вида важна плотность мощности на обрабатываемом материале. Поверхностная обработка материалов проводится при плотностях мощности $g = 10^5$ Вт/см², сварка – при $g = 10^6$ Вт/см², испарение материалов и выполнение глубоких отверстий при $g = 10^6 - 10^8$ Вт/см². На проведение процессов влияет коэффициент температуропроводности материалов a , плотность материала ρ и водность, диаметр пучка d , глубина проникновения луча b . Минимально необходимая мощность P электронной пушки для проведения технологической операции рассчитывается по формуле:

$$P = 4aL\rho b / d^2, \quad (3.26)$$

где L – энергия испарения материала, Дж/см²; (численно $L = T_{пл} + \ln T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления материала). Размерность единиц: P – Вт, ρ – г/см³, b – см, d – см; $a \sim 10^4$. Для практических расчетов рекомендуется сравнивать полученные величины с аналогами. Мощность большинства электронных источников не превышает 5 кВт.

Критическая плотность мощности, при которой начинается процесс, определяется по формуле:

$$g = \rho L \sqrt{a/t}, \quad (3.27)$$

где t – длительность импульса.

Глубина проникновения электронов h (проекционный пробег) прямо пропорциональна квадрату напряжения на электронном источнике и обратно пропорциональна плотности материала:

$$h = 2,2 \cdot 10^{-12} \cdot U^2 / \rho. \quad (3.28)$$

Несмотря на относительно небольшую глубину проникновения электронов (микроны), импульс тепловой энергии, переносимой электронами, проникает на большую глубину. Например, при ускоряющем напряжении 60 кВ электронный луч сваривает сталь толщиной 10 мм.

3.3.3 Применение электронно-лучевых технологий

3.3.3.1

3.3.3.2 Электронно-лучевая обработка материалов

Особенности электронно-лучевой обработки материалов состоят в том, что в вакуумной камере необходим *координатный стол* для перемещения детали под электронным лучом. Вакуумная камера выполняется из толстой стали (20 мм для напряжения 50 кВ) для защиты персонала от рентгеновского излучения. Для фокусировки электронного пучка применяются электромагнитные линзы. Число ампервитков

магнитной линзы (NI) рассчитывается по уравнению:

$$NI = 10\kappa\sqrt{Ur/f}, \quad (3.29)$$

где κ – коэффициент заполнения катушки проводом ($\kappa = 0,6-0,7$);

U – ускоряющее напряжение, В;

r – средний радиус витка провода, м;

f – фокусное расстояние от центра линзы.

Для отклонения электронного луча по оси X или Y служат электромагниты. Угол отклонения луча связан с параметрами отклоняющей системы соотношением:

$$\theta = 2,96NI/\sqrt{U}, \quad (3.30)$$

где θ – угол отклонения луча, рад;

l – длина пути электрона в магнитном поле;

U – анодное напряжение, В;

H – напряженность поля в отклоняющей системе.

3.3.3.3 Электронно-лучевая сварка, плавка и размерная микрообработка

В электронных пушках для сварки применяются обычно низкие ускоряющие напряжения и токи (до 50 кВ при токах до 100 мА). По отношению глубины проплавления h к ширине шва d различают мягкий режим сварки ($h \sim d$), жесткий режим ($h > d$) и режим кинжального проплавления ($h \gg d$). Изменение ускоряющего напряжения связано с глубиной проплавления соотношением:

$$h_1/h_2 = \sqrt{U_1/U_2}. \quad (3.31)$$

Для увеличения прочности шва проводится поверхностная наплавка металла на сварной шов путем качания луча.

Электронно-лучевые пушки для плавки металлов почти не отличаются от сварочных пушек. В них используются более мощные электронные пучки (20 кВ, 2 А). Для уменьшения загрязнения пушки пленками плавящегося металла используется отклонение электронного пучка.

Размерная микрообработка электронным лучом может применяться для сверления микронных отверстий в сверхтвердых материалах, для выполнения рельефных рисунков, для локальных термических операций. Ускоряющее напряжение этих пушек составляет 80 – 100 кВ, ток пучка до 1 мА. Диаметр пучка на обрабатываемом изделии составляет 10 - 50 мкм.

Для сварки крупных деталей при атмосферном давлении электронный луч выводят из вакуума в атмосферу через систему камер с малыми отверстиями, из которых откачивается газ. Диафрагмы обладают конечной пропускной способностью для газа. Величина пробега электронов с энергией 100 кэВ при атмосферном давлении невелика (несколько сантиметров).

В ряде случаев применяются «шагающие» камеры-присоски, которые переустанавливаются после проведения процесса сварки.

3.4 Ионно-лучевая технология

Ион, в отличие от электрона обладает очень большой массой. Вследствие этого ионы, попадая на мишень, слабо нагревают поверхность, но могут распылять ее. Ионы применяются для очистки материалов, полировки, легирования, имплантации. Ионная очистка и полировка поверхности производится ионами относительно малых энергий (до 10 кэВ, с плотностью тока ~ 5 мА/см²). Для операций травления требуется плотность тока свыше 7 мА/см². Легирование материалов производится ионами определенных элементов при энергиях 30-50 кэВ. Ионная имплантация проводится при энергиях 0,1-1 мэВ и предназначена для введения легирующих атомов в полупроводниковые материалы или для модификации поверхности материалов.

3.4.1 Ионные источники для проведения технологических операций

Ионный источник для технологических целей содержит генератор плазмы, ускорительную ионно-оптическую систему, сепаратор масс. Ионно-оптическая система чаще выполняется электростатической, в виду слабого воздействия магнитного поля на траекторию ионов.

Некоторые параметры ионных источников

Эффективность извлечения – параметр α – (отношение тока эмиссии ионов I_i к току разряда I_p)

$$\alpha = I_i / I_p \quad (3.32)$$

Достижением является эффективность извлечения ($\sim 6\%$), при этом энергетическая эффективность составляет 0,06-0,25 А/кВт.

Экономичность – (отношение тока ионов к мощности машины). Экономичность определяет цену иона.

$$\eta = \frac{I_i}{U_p I_p} \quad (\text{А/кВт}) \quad (3.33)$$

Газовая экономичность – отношение ионного тока к расходу газа.

$$F = I_i / Q \quad (3.34)$$

Яркость – это распределение плотности тока в пространственном угле распространения пучка.

$$B = I / \Omega \quad (\text{А/м}^2\text{стер}) \quad (3.35)$$

Эмиттанс – это площадь эллипса скоростей в поперечном сечении

фазового объема, занимаемого частицами пучка. (В первом приближении это пространственное распределение яркости пучка).

Акцептанс – зона пучка в площади меньше эммитанса (в зоне не более $20 \text{ мрад} \sim 1,1^0$)

Параметр Холла. Параметр Холла χ учитывается при наличии магнитного поля в системе. Параметр показывает, во сколько раз доля энергии, переходящая в продольный ток по оси источника больше радиальной составляющей.

$$\chi = \omega\tau, \quad (3.36)$$

где (в случае электронов) $\omega_e = 5,94 \cdot 10^3$ – циклотронная ленгмюровская частота для электронов; τ_e – время пробега электрона

Предельный ток, который может пропустить вакуумный промежуток, определяется по формуле Чальд-Ленгмюра:

$$J_{\text{чл}} = 2,33 \cdot 10^{-6} \cdot U^{3/2} / d^2 \cdot S(Zm_e / m_i)^{1/2} \quad (3.37)$$

где U – ускоряющее напряжение, В;

d – расстояние между катодом и анодом, см;

S – площадь токоотбора;

Z – заряд иона (для металлов в первом приближении $Z=1$);

m_e – масса электрона, кг;

$$m_i = Y_{AEM} \cdot A \quad (3.38)$$

m_i – масса иона, кг;

$Y_{AEM} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ – условная атомная единица массы;

A – атомный вес;

Например: масса иона олова $m_{i_{SN}} = 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 119 = 1.98 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$;

Масса иона свинца $m_{i_{PB}} = 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 207 = 3.4 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$.

В некоторых условиях плотность тока может превышать Чальд-Ленгмюровский предел в 30-50 раз.

Параметры плазмы связаны с током извлеченного пучка соотношением:

$$I = e \cdot n \cdot S(kT_e / 2\pi m)^{0,5}, \quad (3.39)$$

где n – концентрация частиц на границе токоотбора;

S – площадь поверхности токоотбора;

Ток заряженных частиц, необходимый для реализации данной концентрации при данной плотности тока определится:

$$I = J \cdot S \quad (3.40)$$

где S – площадь сечения анода (см^2).

Учитывая, что из дугового разряда можно извлечь не более 10% ионного тока, можно рассчитать ток разряда через дугу ионного источника. Из плазмы можно извлечь плотность тока:

$$J = 0,4 n_{+,-} (2kT_e / m)^{0,5}; \quad (3.41)$$

где $n_{+,-}$ – концентрация ионов или электронов (см^{-3});

T_e – электронная температура, (для дугового разряда $T_e = 10^5 \text{ К}$);

$m = m_I / m_P$, m_P – масса протона, при $m_P = 1$; имеем:

$$J = 8 \cdot 10^{-16} n (T_e / m)^{0,5}; \quad (3.42)$$

где $n = (J \cdot S^{0,5}) / (8 \cdot 10^{-16} T_e^{0,5})$.

Концентрацию движущейся плазмы можно рассчитать из соотношения:

$$J = n \cdot e \cdot V, \quad (3.43)$$

где n – концентрация плазмы, см^{-3} ;

e – заряд электрона, ($e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл);

V – скорость движения плазмы, см/с (для металлов 10^6 см/с , для плазмы органических веществ $V = 10^7 - 10^8$ см/с).

Для обработки материалов ионами важна доза D (флюенс), выражающийся отношением концентрации к площади облучения S и проекционному пробегу h .

$$D = \frac{n}{Sh} \quad (3.44)$$

Например при модификации поверхности металлов ион/ см^2 .

$$D \sim 10^{17}$$

Энерговклад Q от действия пучка, измеряемый калориметрированием, определяется соотношением:

$$Q = CM \Delta T \text{ (Дж)}, \quad (3.45)$$

где C – удельная теплоемкость материала калориметра (для меди $C = 0,38$);

M – масса калориметра, кг;

ΔT – изменение температуры калориметра вследствие воздействия пучка. Энерговклад от действия пучка, оцениваемый электрическим способом (по осциллограмме), рассчитывается по соотношению:

$$Q = U \cdot I \cdot \Delta t, \quad (3.46)$$

где Δt – длительность импульса.

Некоторые схемы построения ионных источников

Источники на основе разряда Пеннинга

Плазменный источник ионов характерен тем, что ионы извлекаются из плазмы разряда. Для повышения эффективности ионизации газа, разряд помещается в магнитное поле. Источники с магнитным полем относятся к источникам Пеннинга.

На 3.21 представлены некоторые схемы плазменных ионных источников.

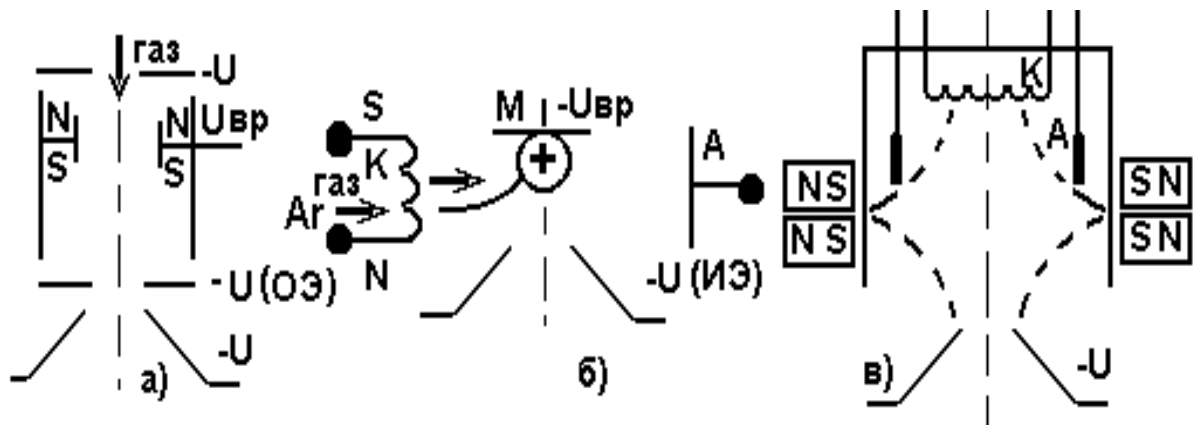


Рисунок 3.21 - Схемы плазменных источников ионов; а) – источник ионов газов, б) – источник газометаллических ионов, в) – монокасповый источник Пеннинга.

Плазменный источник (рис. 3.21 а) состоит из рабочей камеры, в которой располагаются катод (К) и анод (А). При обеспечении давления в камере на уровне 0,1-1 Па и подаче напряжения ($U_{вр} \sim 600$ В) в системе возбуждается разряд и генерируется плазма. Магнитное поле, создаваемое магнитами (NS) способствует закручиванию электронов в магнитном поле. Это увеличивает путь электронов и способствует ионизации напускаемого газа. Ионизации способствует также напряжение на отражательном электроде ($U_{оэ}$). Ионы извлекаются с помощью извлекающего электрода – экстрактора с напряжением $-U$.

В источнике газометаллических ионов (рис. 3.21 б) отрицательный потенциал подается на мишень (М). Ионы из плазмы разряда устремляются на мишень и бомбардируют ее. Из мишени выбиваются атомы металла и ионизируются. Ионы металла мишени и ионы напускаемого газа извлекаются с помощью извлекающего электрода.

Источник в) отличается обострением магнитного поля. (Касп – обостритель англ.). Сосредоточение магнитного поля в области извлекающего электрода способствует более активному движению электронов вокруг магнитных силовых линий. Это позволяет увеличить ионный ток.

Широкоапертурные ионные источники

На рис. 3.22 представлены широкоапертурные ионные источники, получившие широкое распространение в технологических целях. Диаметр пучка на мишени достигает 200 мм.

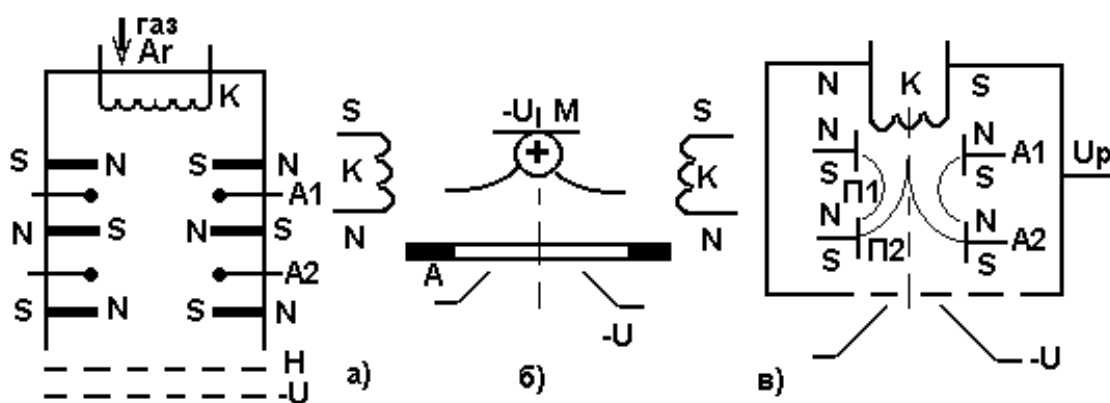


Рисунок 3.22 - Схемы широкоапертурных источников ионов; а) – источник КАУФМАН, б) – источник типа ПИГАТРОН, в) – дуопигатрон.

Источник ионов типа Кауфман (рис.3. 22 а), названный по имени автора (H.R. Kaufman), содержит накаливаемый катод (К) и аноды (А1, А2), расположенные между магнитными секциями. При обеспечении в источнике давления 0,1 Па и подаче ионообразующего газа (в частности аргона), между анодами А1 и А2 загорается вакуумный дуговой разряд низкого давления. Электроны, эмитируемые из катода, способствуют дополнительной ионизации газа. Ионы проходят термический нейтрализатор (Н) пространственного заряда.

Пигатрон. На рис.3.22 б) представлен источник многозарядных ионов и ионов металлов типа Пигатрон. В основу конструкции источника положена идея вакуумного манометра Пеннинга (Penning Ionisation Gauge – PIG). Два катода размещены напротив кольцевого анода в осевом магнитном поле, образованном магнитами NS. Между катодом и анодом загорается дуговой разряд. Электроны, испущенные с каждого катода, ускоряются в полем анода в виде пучка. Часть электронов удерживается в осевом направлении постоянным электрическим полем, а в радиальном – магнитным полем. Магнитное поле способствует ионизации газа электронами. Это способствует дополнительной ионизации и формированию плотной плазмы, из которой вытягивается ионный пучок. В разряде возбуждаются ионы с зарядовым числом до 7. Источники применяются для получения многозарядных ионов металлов из материала мишени (М).

Дуопигатрон. Для генерации ионов удобно иметь две плазмы. Одна – низкоэнергетическая дает генерацию частиц. Другая – высокоэнергетическая обеспечивает параметры ионного пучка.

В дуопигатроне (рис.3.22 в) существует две плазмы. Первая плазма (П1) – низковольтная, которая формируется между анодами. Низковольтная дуговая плазма (50 А, 600 В, 2 мкс) поддерживает концентрацию высоковольтной плазмы на уровне 10^{13} см^{-3} . Вторая плазма (П2) – высоковольтная, которая формируется между анодом и высоковольтным электродом. Высокая электронная температура

($T_e \sim 150$ эВ) способствует получению многозарядных ионов путем электрон-ионных столкновений.

Источники газометаллических ионов. На рис. 3.23 представлена группа источников газометаллических ионов, в которых применяются ионно-оптические системы для формирования пучков применительно к полупроводниковой технике.

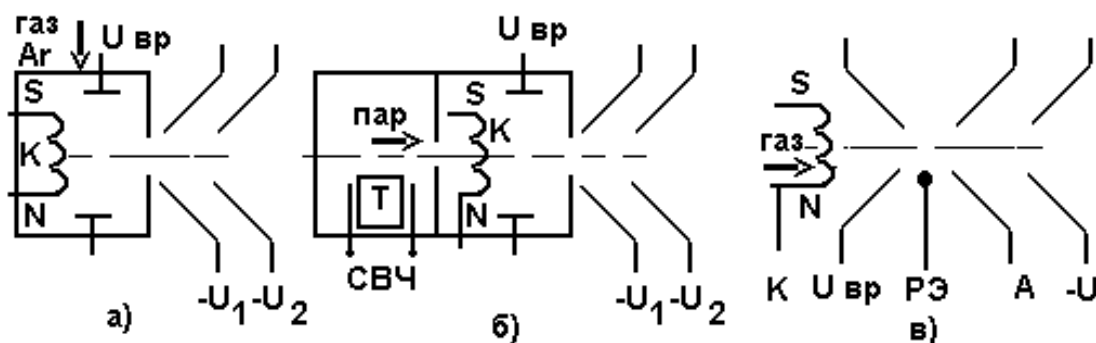


Рисунок 3.23 - Схемы источников газометаллических ионов; а) – источник ионов газов Чордиса, б) – источник ионов металлов Чордиса, в) – дуоплазмотрон

В источнике газовых ионов Чордиса (рис. 3.23 а) обеспечивается тлеющий разряд. Изменение параметров плазмы достигается изменением параметров вспомогательного газового разряда ($U_{вр}$). Изменением напряжения U_1 и U_2 достигается ускорение ионного пучка и изменение его угловых параметров.

В источнике металлических ионов Чордиса (рис. 3.23 б) в тигле (Т) располагается испаряемый материал. Пары металла (в частности мышьяка) поступают в камеру ионизации. Ионы извлекаются в направлении ускорительной системы.

Дуоплазмотрон (рис. 3.23 в) содержит две плазменные камеры. В первой камере между катодом и анодом обеспечивается разряд, контролируемый с помощью вспомогательного разряда ($U_{вр}$). Во второй камере помещается распыляемый электрод (РЭ), ионы которого требуется получить.

Источники ионов с профильным пучком. На рис.3.24 представлены ионные источники паров металлов с линейным пучком.

Жидкометаллические ионные источники (рис.3.24 а) нашли широкое применение в полупроводниковой технике для получения относительно моноэнергетических ионных пучков.

В источнике Фримана с ленточным пучком (рис.3.24 б) плазма паров металлов попадает в продольное магнитное поле, что повышает степень ее ионизации. Для нейтрализации пространственного заряда используется накаливаемая нить, находящаяся под потенциалом -200 В. Такой потенциал «отсекает» низкоэнергетические ионы, что улучшает параметры пучка.

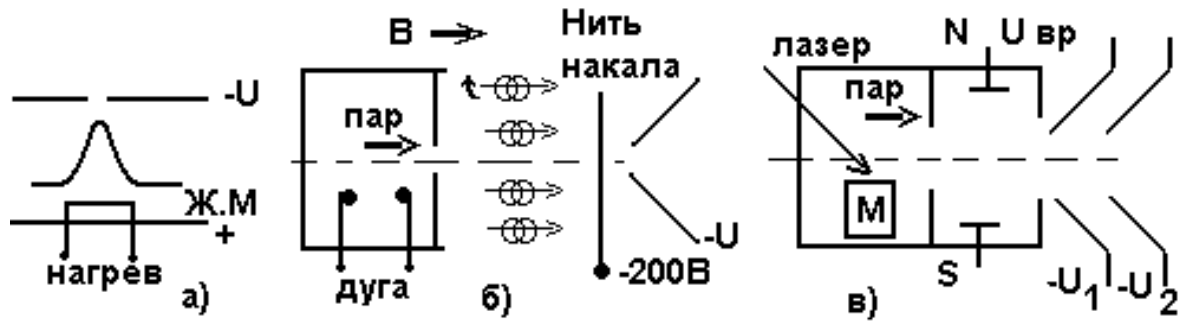


Рисунок 3.24 - Схемы источников ионов металлов с линейным пучком; а) – жидкометаллический источник, б) источник Фримана, в) – лазерно-плазменный источник.

Для получения ионов химически чистых материалов используется лазерный ионный источник. Луч лазера попадает на мишень (М) и производит локальное испарение материала. Далее пар ионизируется. Ионы металлов извлекаются и ускоряются.

Источники многозарядных ионов. Особенность генерации ионов состоит в том, что часть ионного тока, получаемого из источника с ускоряющим напряжением U , обладает энергией равносильной ускорению иона до $2U$ (двухзарядный), $3U$ (трехзарядный) и т.д. Многозарядные ионные источники перспективны для конверсии одних газов в другие, для стимулирования реакций в газе и плазме, для легирования полупроводниковых материалов.

На рис.3.25 представлены схемы источников многозарядных ионов на основе СВЧ разряда и пучково-плазменного разряда.

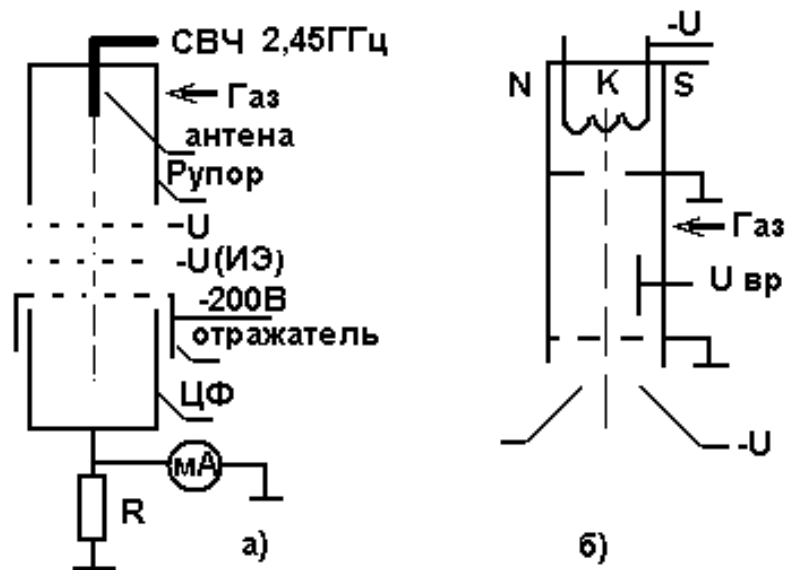


Рисунок 3.25 - Схемы источников многозарядных ионов; а) – СВЧ-источник со схемой индикации пучка, б) – пучково-плазменный источник

В СВЧ источниках используется свойство плазмы возбуждаться и излучать в широком диапазоне частот. СВЧ источники можно разделить на два типа: источники на основе электронного циклотронного резонанса (ЭЦГ) и источники на нерезонансной СВЧ плазме.

ЭЦГ источники работают на следующем принципе. При обеспечении давления на уровне 0,01 Па и при подаче газа с помощью СВЧ излучения (6-16 ГГц) возбуждается плазма ($n=10^{12}$ см⁻³) в однородном магнитном поле. Подача высокого напряжения (более 1 кВ) сопровождается ионизацией газа. При совпадении частоты СВЧ излучения с частотой вращения электрона в магнитном поле (циклотронной частотой) происходит повышение электронной температуры плазмы (до 10 кэВ), происходит максимальная ионизация и происходит генерация ионов с заданным зарядовым числом.

Источники многозарядных ионов на нерезонансной СВЧ плазме работают в области более высоких давлений, чем ЭЦГ (1-0,1 Па), при частотах ~2 ГГц и при более сильных магнитных полях (2 Тл). В плазме более высокого давления преобладают нерезонансные явления (перезарядка, переизлучение, возбуждение и др.). Это позволяет получать токи многозарядных ионов на два порядка больше токов, получаемых ЭЦГ источниками.

Пучково-плазменные источники. Плазма представляет собой систему с распределением частиц по энергиям и по скоростям. Электронный пучок также представляет собой плазму с распределением частиц по энергиям. Взаимодействие плазмы с пучком приводит к гамме осцилляций частиц в плазме. Извлечение ионов происходит при одновременной компенсации объемного заряда ионов с помощью пучка вторичных (низкоэнергетических) электронов или электронов плазмы пучка.

3.4.2 Ионное травление материалов

Под ионным травлением понимается процесс разрушения поверхности материала (мишени) под действием ионной бомбардировки. Материалом распыляемой мишени можно наносить пленки. Системы для распыления материалов делятся на *ионно-лучевые*, *ионно-плазменные* и комбинированные. Для стимулирования процесса травления в рабочую камеру кроме инертного газа могут напускаться активные газы (*плазмохимическое травление*), или газы, дающие активные радикалы (*радикальное травление*). Примером такого травления является травление в среде водорода:



При напуске активных газов, вступающих в химические реакции с поверхностью, различают реактивное *ионно-лучевое* и реактивное *ионно-*

плазменное травление. Существенное отличие ионно-лучевого травления в наличии ионного источника для генерации ионного луча.

3.4.2.1 Механизмы ионного травления

Существует более десятка теорий, поясняющих особенности ионного травления. В настоящее время наибольшей популярностью пользуются три механизма ионного травления: механизм прямого выбивания атомов, механизм смещения атомов и механизм тепловых пиков. На рис. 3.26 представлены схемы указанных механизмов.

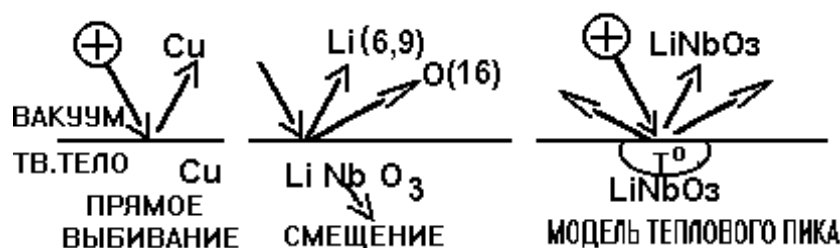


Рисунок 3.26 – Механизмы распыления поверхности под действием ионной бомбардировки

Механизм прямого выбивания характерен для одноэлементных материалов. Количество распыленного материала пропорционально коэффициенту распыления.

Механизм смещения атомов характерен для многоэлементных материалов. Элементы меньшего относительно бомбардирующего иона атомного веса подвержены выбиванию, а более тяжелые – в основном смещаются. В итоге травимый материал обедняется легкими компонентами.

По модели теплового пика считается, что ион в месте падения на поверхность формирует зону локального разогрева за счет пикового, локального роста температуры. Это способствует локальному термическому испарению материала без нарушения состава. Модель дает неплохие совпадения с экспериментом на предварительно прогретых подложках.

3.4.2.2 Типы распылительных систем для ионного травления

Системы ионного травления подразделяются на *диодные, триодные, тетродные*, а также *системы с автономными ионными источниками*.

Диодные системы имеют всего два электрода: катод и анод. Они просты в устройстве. Работают при давлениях ~ 1 Па. В числе недостатков таких систем следует отметить нестабильность вольтамперной характеристики, обилие газов в пленке, малая скорость травления (~ 30 нм/мин).

Триодная система в отличие от диодной, имеет дополнительный управляющий электрод для организации дополнительного низковольтного разряда с напряжением 100-150 В. Дополнительный разряд является источником плазмы и позволяет изменять вольтамперную характеристику без изменения давления газа. Уменьшение рабочего давления до 0,1 Па повышает качество формируемой пленки. Недостатком триодных систем является взаимовлияние разрядов друг на друга и возможность перехода вспомогательного электрода в режим анода.

Тетродные системы имеют две автономных управляющих системы: по высокому напряжению и по низковольтному управлению. На рис. 3.27 представлена тетродная система ионно-плазменного распыления материалов. Положительно заряженные ионы газа (аргона) бомбардируют мишень 2, находящуюся под отрицательным потенциалом. Накаленный катод 1 служит источником электронов, способствующих ионизации газа. Атомы распыленного материала оседают на подложку 3. Для отсечки низкоэнергетичных ионов, ухудшающих адгезию пленки, на подложку подается отрицательный потенциал (до 200 В). Ток эмиссии электронов поддерживается с помощью анода 4.

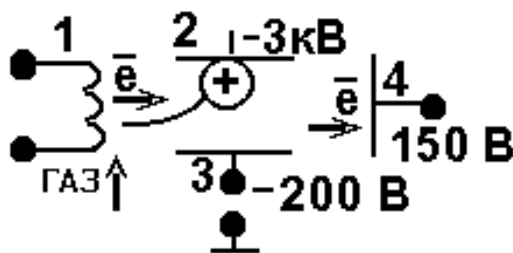


Рисунок 3.27 – Тетродная система ионно плазменного распыления материалов. 1– катод, 2 – мишень, 3 – подложка, 4 – анод

В последнее время интенсивно развиваются системы травления на основе автономных ионных источников. На рис. 3.28 представлена принципиальная схема газоразрядного ионного источника. Выход ионов обеспечивается за счет высокого извлекающего напряжения.

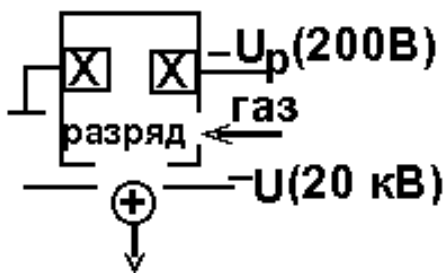


Рисунок 3.28 – Принципиальная схема источника газовых ионов

Травление с помощью автономных ионных источников в меньшей степени зависит от параметров подложки, ионный пучок можно

локализовать в узкий луч.

3.4.2.3 Факторы, влияющие на скорость травления

В наибольшей степени на скорость ионного травления влияют род газа, ток и напряжение разряда, давление, а также расстояние от мишени до подложки. Скорость травления прямо пропорциональна плотности ионного тока. На рис. 3.29 представлены основные зависимости скорости распыления (V) и коэффициента распыления K_p от параметров разряда.

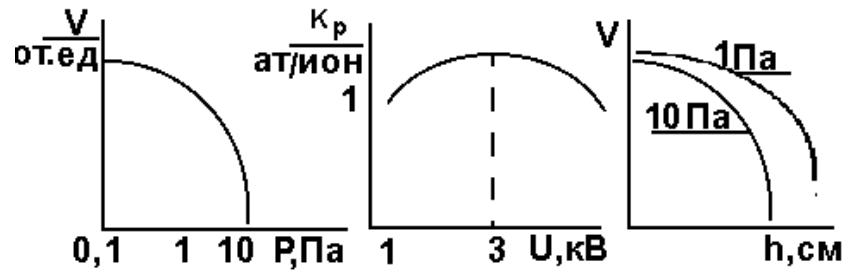


Рисунок 3.29 – Основные зависимости скорости распыления (V) и коэффициента распыления от параметров разряда

При напряжениях свыше 3 кВ возрастает доля ионов внедренных в поверхность, что несколько снижает коэффициент распыления.

Оценка начала травления. Процесс травления материала начинается не сразу. Первоначально ионной обработке подвергаются окислы и остатки органических веществ на поверхности материала. Окислы имеют очень низкий коэффициент распыления ($10^{-2} - 10^{-4}$). По истечении некоторого времени (~ 20 мин в зависимости от плотности тока) вольтамперная характеристика устройства для травления начинает изменяться, что свидетельствует о начале горения разряда в парах травимого материала. Цвет разряда при этом также меняется.

Оценка скорости травления. При ускоряющих напряжениях до 10 кВ скорость травления V в нм/мин рассчитывается по формуле:

$$V = (6,23 \cdot 10^{25} \cdot J \cdot K_p \cdot M_i) / (N \cdot \rho), \quad (3.47)$$

где J – плотность тока (A/m^2);

N – число Авогадро $N=6 \cdot 10^{23}$;

ρ – плотность материала kg/m^3 .

$K_p \sim 10^{-2} - 10^{-4}$ – коэффициент распыления материала.

3.4.3 Ионная имплантация поверхности

Ионная имплантация служит для создания зон определенной проводимости в полупроводниковом материале или модификации

поверхности.

Ион, массой M и порядковым номером Z в периодической системе элементов, попадая в материал, испытывает многократные соударения с атомами решетки. Путь иона в материале представляет собой ломаную линию. Существует понятие проекционного пробега R , представляющего проекцию пути на направление движения. Проекционный пробег R , помимо энергии иона, очень сильно зависит от межатомного взаимодействия. Для упрощения расчетов доз воздействия вводится понятие константы взаимодействия C_2 :

$$R = C_2 M_2 \left[\left((Z_1)^{1/3} + (Z_2)^{1/3} \right) E / Z_1 \cdot Z_2 \right], \quad (3.48)$$

где индексы 1, 2 относятся соответственно к бомбардирующим ионам и ионам мишени;

R – проекционный пробег, [мкг/см²];

E – ускоряющее напряжение, кВ.

Например: при $E=30$ кВ $C_2=0,5$; При $E=50$ кВ $C_2=0,3$.

Основными элементами установок ионной имплантации являются безмасляная вакуумная система, источник ионов, масс – сепаратор, ускорительная система. Ионизация газа производится в ионизационной камере посредством электрического поля между термокатодом (рис.3.30 а), или холодным катодом (рис. 3.30б) и анодом.

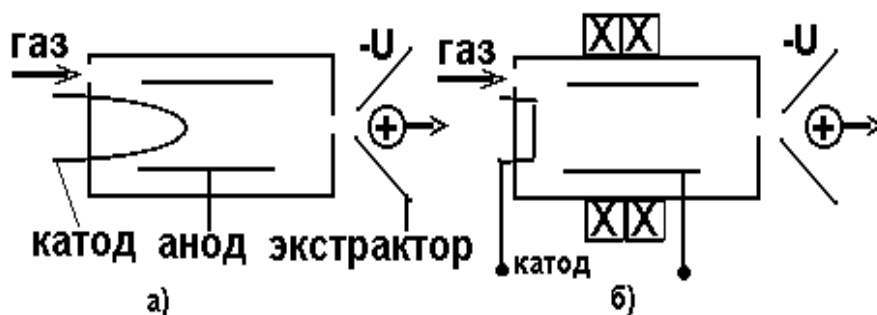


Рисунок 3.30 – Ионные источники для имплантации в полупроводниковые материалы

Ионы извлекаются отрицательным потенциалом. Для повышения эффективности ионизации применяется магнитное поле. Широко используются системы с испарением паров рабочего вещества внутри ионизационной камеры. Сепараторами являются магниты, и сетки с отрицательным потенциалом.

Ускорительная система представляет собой систему соосных диафрагм с распределением отрицательного относительно катода потенциалом.

В настоящее время создана серия установок ионной имплантации типа «Везувий». Последние разработки установок снабжены программным

управлением, системами шлюзования вакуумной системы и системами сканирования ионного пучка.

3.5 Плазменная технология

В технике часто возникает необходимость наплавки изношенной детали или резки толстых крупногабаритных металлов, железобетонных изделий и т.п. при атмосферном давлении. Подобные операции выполняются с помощью плазменных методов обработки материалов. Поток плазмы в виде тонкой струи формируется в специальном сопле плазмотрона. В простейшем виде плазмотрон представляет собой сопло с электродами, между которыми горит дуговой разряд током ~ 500 А и продувается газ с расходом ~ 1 м³/ч. Устойчивость горения дуги обеспечивается присутствием высоковольтной искры от специального высоковольтного трансформатора. Струя плазмы может быть очень тонкой и применяться в микроплазменных технологиях для резки или сварки синтетических тканей, листовой резины, стекла, полимеров. В последнее время плазма применяется для стимулирования реакций синтеза химических соединений, для утилизации токсичных веществ. На рис 3.31 представлены принципиальные схемы некоторых плазмотронов.

В качестве рабочих газов используется аргон, метан, пары воды и др. В ряде случаев при резке толстых плит из нержавеющей стали, в качестве рабочего газа, используется воздух.

Катоды плазмотронов изготавливаются из вольфрама в медной водоохлаждаемой вставке. При работе на воздухе катод изготавливается из лантана, иттрия или гафния.

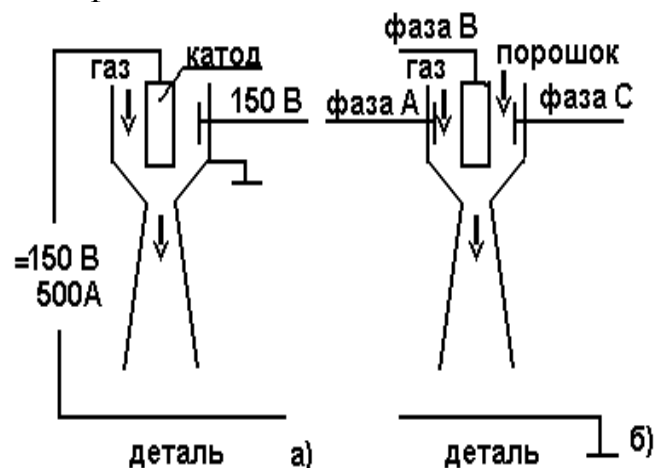


Рисунок 3.31 – Схемы плазмотронов: а) – плазмотрон для резки; б) – плазмотрон для наплавки

Анодом может служить деталь (если она металлическая) или корпус плазмотрона. Сопло плазмотрона для улучшения охлаждения может изготавливаться из меди. При обработке проводящих материалов может

быть организован дополнительный разряд между катодом и деталью.

Плазмотрон подключается к специальному трансформатору, который может снабжаться выпрямителем. Известны некоторые марки плазмотронов:

- ПВР-1– плазмотрон, воздушный, ручной с соплом №1;
- ПВР-402У (плазмотрон, воздушный, ручной с соплом №4 универсальный, в том числе автоматический);

С помощью плазмотрона можно производить наплавку упрочняющих, антикоррозийных и других технологических покрытий. Наплавляемый порошок (молибден, хром и др.) может подаваться в сопло плазмотрона или наноситься непосредственно на деталь. После плазменной обработки приповерхностный слой материала детали сильно перемешан и требует абразивной обработки.

3.5.1 Расчет параметров плазмотронов и характеристик покрытий

Пористость Π плазмонапыленных покрытий оценивают в относительных единицах. Расчет пористости производится на основании взвешивания сухого образца в воздухе массой M_c , взвешивании в какой-либо «пиктометрической» жидкости $M_{жс}$ и взвешивании мокрого образца, насыщенного жидкостью M_n :

$$\Pi = M_c / (M_n - M_{жс}). \quad (3.49)$$

Тепловой поток Q на катод плазмотрона рассчитывается из его вольтамперной характеристики и в основном зависит от тока I , и для большинства практических применений рассчитывается по уравнению:

$$Q = 585 + 2,6 \cdot I \text{ (Вт)}. \quad (3.50)$$

Элементы мощных плазмотронов должны охлаждаться водой. Расход воды G рассчитывается исходя из теплового потока в стенку элемента и разности температур воды на входе и выходе системы по уравнению:

$$G = Q / [C(T_2 - T_1)], \text{ кг}, \quad (3.51)$$

где C – удельная теплоемкость воды ($C = 4,2 \cdot 10^3$ Дж/кг град.).

Ресурс работы катода плазмотрона рассчитывается исходя из уноса массы материала M , удельной эрозии g и рабочего тока:

$$t = M / Ig \quad (3.52)$$

Размерность: t – часы; M, g – кг; I – амперы.

Аноды плазмотронов выполняют из меди, которая обладает очень хорошим теплоотводом. Зная скорость эрозии $V_э$, можно определить массу материала M , уносимого с медного анода плазмотрона:

$$M = \rho \cdot V_э, \quad (3.53)$$

где ρ – плотность материала (для меди $\rho = 8,9 \cdot 10^3$ кг/м³).

Баланс энергии плазмотрона определяется выражением:

$$UI\eta = G(H_1 - H_2), \quad (3.54)$$

где η – энергетический КПД плазменной струи ($\eta=0,6-0,75$);

G – расход газа, кг;

H_1, H_2 – энтальпии теплосодержания газовой смеси, Дж/кг.

В левой части равенства находятся электрические параметры плазмотрона, в правой – газовые. Баланс энергии позволяет рассчитать необходимый расход газа в плазмотрон, обеспечивающий заданную энергию струи в Дж с потерей теплосодержания от H_1 до H_2 .

3.6 Применение потоков электронов ионов и плазмы в упрочняющих технологиях

3.6.1 Общие подходы к возможности упрочнения изделий

Среди наиболее распространенных в машиностроении методов упрочнения можно назвать метод термической закалки изделий, методы насыщения поверхности карбидами или нитридами.

Недостатки традиционного упрочнения состоят в том, что каждый металл требует своей функции подъема и снижения температуры. Для ряда металлов и сплавов, особенно цветных, подобные методики не годятся.

Следует отличать объемное и поверхностное упрочнение. Объемное упрочнение выполняется методами диффузии и рассчитано на давящие нагрузки (ножи, зубья экскаватора, шестерни и т.д.). Поверхностное упрочнение выполняется путем формирования покрытия на материале. Такие покрытия представляют собой «твердую пленку на мягком металлическом пироге» и применимы только для скользящих нагрузок (стригальные пары, ножницы и мн.др.).

3.6.2 Методы измерения твердости материалов

Метод измерения твердости «по Бринелю». Для измерения твердости мягких материалов (алюминия, меди, пластмассы) металлический шарик диаметром 10 мм давится в материал в течение 10 с силой 3000 кг. Затем измеряется глубина лунки и по таблицам определяется твердость. Условное обозначение метода «*НВ*».

Метод измерения твердости «по Роквеллу». Для измерения твердости по Роквеллу в изделие давят конусом из сверхтвердого сплава. Метод обозначается «*HR*» или «*HRc*». Индекс «с» относится к тропическому варианту испытаний. На стрелочном приборе сразу фиксируют твердость в относительных единицах.

Измерение твердости «по Виккерсу». Для измерения твердости в изделие давится алмазная четырехгранная пирамида. Затем под лазерным микроскопом, входящим в состав прибора, измеряется среднеарифметическая длина диагоналей отпечатка пирамиды. По таблицам, прилагаемым к прибору, измеряется микротвердость.

Обозначение метода «*HV*». В таблице 3.7 приведено ориентировочное соотношение твердостей для некоторых изделий.

Таблица 3.7 – Ориентировочное соотношение твердостей

Изделие	<i>HB</i>	<i>HR</i>	<i>HV</i>
Полотно ножовки	532	54	800
Сверло	300	33	300

Наибольшей твердостью обладают изделия с мелкой структурой строения материала.

3.6.3 Перспективные методы упрочнения

В последнее время появились патенты на *упрочнение материалов путем выстрела твердого порошка* (Cr, Co, TiN) в изделие. Выстрел производится в труднодоступные элементы детали: углубления, пазы и т.п. Глубина проникновения порошка в изделие составляет 5-7 мкм.

Для упрочнения алюминия в ряде случаев применяется *упрочнение микроразрядами* при большом напряжении и малом токе. При этом поверхность алюминия модифицируется в Al_2O_3 – корунд.

Дальнейшее развитие в упрочняющих технологиях получают плазменные технологии с использованием плазмотронов и порошковых материалов. Особенность последнего метода состоит в необходимости окончательной обработки наплавленного покрытия абразивными материалами для подгонки размеров.

3.6.4 Упрочнение изделий методом катодно-анодного микродугового оксидирования

Оксиды металлов, наряду с нитридами и карбидами, очень прочны. В последнее время появились сведения о возможности упрочнения поверхности алюминия в среде электролитной плазмы. (АС СССР 926683 /Марков Г.А. – БИ, 17, 1982г; АС СССР 120059,148325,141944).

Процесс реализуется следующим образом. В термостатированной ванне с температурой 75°C разводится электролит с ориентировочным составом: КОН – 2 г/л; метафосфат Na – 4 г/л; алюмокислые квасцы – 12 г/л.

Деталь, подлежащая упрочнению, попеременно может являться катодом или анодом относительно ванны. На деталь подаются импульсы напряжения около 1 кВ с током десятки килоампер длительностью несколько микросекунд. На поверхности алюминия формируется слой прочной керамики (Al_2O_3) толщиной 0,5-1 мм методом катафореза или

анафореза.

Недостатки и особенности упрочнения микродуговым оксидированием состоят в следующем:

- 1) технически трудно поддерживать состав, концентрацию и температуру;
- 2) эффект упрочнения неопределенно зависит от соотношения долей катафорезного и анафорезного процессов;
- 3) поверхность выглядит шероховатой, а в ряде случаев с нарушением сплошности и с отверстиями;
- 4) процесс экологически вреден и применим только для алюминия.

3.6.5 Электрофизические методы упрочнения материалов на вакуумных установках

3.6.5.1 Установки магнетронного ионного распыления (типа «МИР»)

В основу установки положен магнетрон, представляющий собой газоразрядную систему, помещенную в магнитное поле. На рис. 3.32 а представлена схема магнетрона.

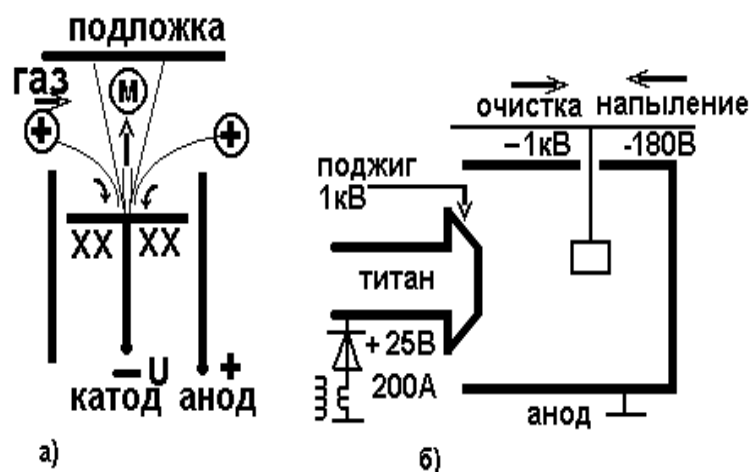


Рисунок 3.32 – Схема магнетронной и электродуговой систем формирования покрытий

При подаче напряжения между электродами зажигается разряд, поддерживаемый магнитным полем. Ионы из плазмы разряда попадают на катод (мишень), из которого выбивают частицы металла (m). Магнитное поле закручивает электроны вокруг силовых линий под действием силы Лоренца. Магнитное поле обеспечивает движение электронов вокруг силовых линий магнитного поля. Это способствует ионизации газа и поддержание разряда. Зная скорость частицы в направлении, перпендикулярном линиям магнитного поля V , можно найти величину минимального расстояния траектории электрона между катодом и анодом системы, так называемый, *ларморовский радиус* R :

$$R = V m / e Z B , \quad (3.55)$$

где V – скорость, перпендикулярная линиям магнитного поля

$$V = 5,9 \cdot 10^5 \sqrt{U} ; \quad (3.56)$$

где m – масса частицы

Z – кратность заряда (в первом приближении $Z=1$);

e – заряд электрона, $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ кл.

B – индукция магнитного поля.

Достоинства магнетронных систем состоят в следующем:

1) напыление происходит в виде мелкой фракции, что позволяет формировать высококачественные покрытия;

2) магнетроны имеют очень большую скорость распыления (близкую к скорости термического испарения материалов в вакууме);

3) магнетроны просты по конструкции, устойчивы в работе и могут работать в широком диапазоне давлений.

Недостатки магнетронных систем состоят в следующем:

1) на подложку вместе с распыляемым материалом попадает часть электронов, что повышает ее нагрев. Это ограничивает применение магнетронных систем для обработки полимеров. Кроме того, в подложку вмуровывается много газа и интерметаллических соединений.

2) все параметры магнетрона взаимосвязаны, что влияет на вольт-амперную характеристику при изменении магнитного поля, рода распыляемого материала или геометрических размеров системы.

3.6.5.2 Электродуговое формирование покрытий в вакууме на установках типа Булат

Подобная обработка поверхности подразделяется на ряд направлений, различающихся физической картиной формирования упрочняющего покрытия:

1) электродуговое распыление материала электродов и его ионноплазменное осаждение на изделие. (Установки марок УРМ типа «Булат»);

2) распыление материала электродов с осаждением паров на изделие и последующей ионной имплантацией путем подачи импульсов с напряжением ~ 100 кВ. Модификация поверхности достигает 5-7 мкм за времена около 20 минут;

3) воздействие на поверхность разовыми (до 5 раз) импульсными сильноточными ионными или электронными пучками током 10-20 кА и напряжением ~ 100 кВ. Упрочнение происходит без изменения размеров. Глубина модифицированного слоя достигает 130 мкм.

3.6.6 Технология формирования упрочняющих покрытий методом электродугового напыления

3.6.6.1 Катодные пятна

Для работы электродуговых источников паров металлов важен материал, генерируемый с катодного пятна. При относительно небольшом токе дуги (единицы ампер) на катоде формируется *катодное пятно первого рода*. Для такого пятна свойственно движение по катоду под действием силы Лоренца и генерация легких углеводородных фракций с массопереносом 10^{-7} г/кулон. Скорость плазмы составляет 10^7 см/с. С ростом тока дуги до нескольких десятков ампер формируются *катодные пятна второго рода*, для которых свойственен брызговой вынос материала электродов с массопереносом около 10^{-4} г/кул. Скорость такой плазмы составляет 10^3 - 10^4 см/с. Такой режим работы дуги наиболее характерен для электродуговых источников частиц. При разогреве катода до температуры, близкой к температуре плавления, возрастает термоэмиссия с катода. В этом случае формируется *катодное пятно третьего рода* с диффузным испарением материала. Этот режим работы источников пока слабо изучен и на практике почти не применяется.

Типичным представителем электродугового формирования покрытий являются установки УРМ (БУЛАТ) (см. рис. 3.32 б).

Источник состоит из катода (чаще титанового), анода (корпус камеры), электродов для инициирования дуги (поджигающий электрод), и электрода для очистки деталей в тлеющем разряде.

При обеспечении давления на уровне 0,1 Па на деталь подается отрицательный потенциал 1 кВ и в камере зажигается тлеющий разряд. Ионы из плазмы разряда устремляются на деталь и производят ее очистку.

При обеспечении в камере давления азота на уровне 10^{-2} Па, между катодом и анодом от дугового трансформатора подается напряжение около 25-40 В. Затем между катодом и поджигающим электродом подаются импульсы напряжения ~ 1 кВ для организации искрового пробоя и зажигания дугового разряда.

После зажигания дуги током 100-200 А на деталь подается отрицательный потенциал (-180 В), а в камеру подается рабочий газ – азот и производится формирование покрытия – нитрида титана.

Особенностью работы установок напыления упрочняющих покрытий типа «Булат» является эрозия катода и унос материала с катода. Унос массы « M » при эрозии электродов определяется соотношением:

$$M = gIt, \quad (3.57)$$

где g – удельная эрозия материала, кг; I – ток, А; t – время, с.

Унос массы пропорционален объему эрозии W и плотности материала:

$$M = \rho W \quad (3.58)$$

Особенность работы установок Булат состоит в необходимости поддержания соотношения давления, температуры и концентрации.

3.6.6.2 Упрочнение методом напыления с последующей имплантацией

Работа установок подобного типа подобна работе установок типа Булат. Отличие состоит в том, что для улучшения адгезии и сегрегатного состава покрытий катоды могут выполняться составными: из нескольких металлов, а извлекающее напряжение для ионов увеличено до 100-150 кВ. Установки характеризуются набором дозы 10^{17} $1/\text{см}^2$ за времена порядка 20 минут. Глубина модифицированного слоя составляет 5-7 мкм. В последнее время установки находят применение для формирования карбонитридных покрытий, покрытий из нитрида циркония и др. В числе особенностей работы следует отметить необходимость согласования производительности откачного оборудования с десорбционными газовыделениями, возникающими при подаче импульсов напряжения.

3.6.6.3 Упрочнение материалов сильноточными ионно-электронными пучками на основе вакуумно-дугового разряда

Для получения плазмы в этих источниках используется вспомогательный разряд по поверхности диэлектрика.

На рис. 3.33 представлена схема сильноточного вакуумно-дугового ионно-электронного источника.

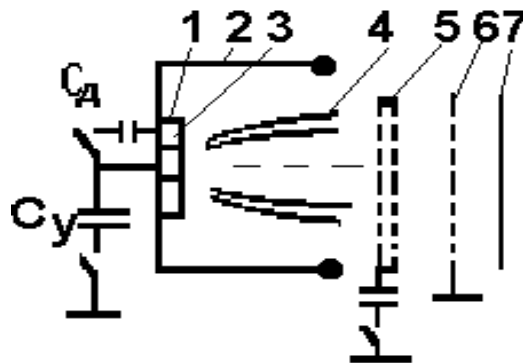


Рисунок 3.33 – Схема сильноточного ионного источника. 1 – катод; 2 – анод; 3 – изолятор; 4 – поток плазмы; 5 – магнитное поле; 6 – извлекающий электрод; 7 – деталь.

Генератор плазмы образован катодом 1 и анодом 2, которые разделены изолятором 3. При подаче напряжения (несколько киловольт) от емкости C_d в полости анода зажигается вакуумный дуговой разряд, инициируемый пробоем по поверхности изолятора. Плазма разряда заполняет полость анода и поступает в ускоряющий промежуток,

образованный анодом 2 и извлекающим сетчатым электродом 6. При подаче ускоряющего напряжения (+100 кВ) от емкости C_u с поверхности потока плазмы 4 происходит отбор ионов в направлении коллектора 7. Электроны могут накапливаться на силовых линиях поперечного магнитного поля 5, создаваемого протеканием тока по проводникам от разряда емкости. При подаче отрицательного потенциала от емкости C_u происходит отбор электронов.

Поток частиц (электронов или ионов), достигая детали, создает термоудар (10^6K/c) на ее поверхности. Поверхность частично расплавляется. Создается ударноволновое воздействие на поверхность. При электронном воздействии создается термическая закалка и радиационно-стимулированная диффузия легко диффундирующих компонент к поверхности, в частности хрома. С поверхности частично улетучиваются окисные и углеродные пленки. С повышением числа импульсов (более 10) на поверхности формируется бугристый модифицированный слой в виде «апельсиновой корки».

При подаче на катод положительного потенциала из источника извлекаются ионы. В этом случае, кроме модификации поверхности, ионы внедряются в поверхность и замещают ионы атомов. Качественно картина может быть представлена в виде куба, из центра которого выбили атом малых размеров и заместили атомом больших размеров (например, замещение атома углерода на атом свинца). Изменение межатомного расстояния «напрягает» внутренние связи атома и приводит к упрочнению. Эффект упрочнения сопровождается радиационно-стимулированной диффузией хорошо диффундирующих металлов к поверхности (в частности хрома) и перемешиванием приповерхностных слоев с глубиной модификации 130-150 мкм. Число импульсов ионного воздействия более 5 может привести к отпуску детали и эрозии ее поверхности. Подобный режим реализуется на установках типа ННВ-6. Обычно плотность ионного тока составляет десятки килоампер на квадратный сантиметр.

Особенность упрочнения с помощью подобных источников заключается в том, что деталь не изменяет размеры, и не требует дальнейших обработок. Для упрочнения берутся детали новые, не бывшие в эксплуатации.

3.6.6.4 Оценка некоторых параметров электронно-ионных источников и генераторов плазмы

Обычно перед анализом источника задаются его параметрами: ускоряющим напряжением U , током разряда I , расстоянием от катода до анода d , площадью зоны эмиссии с катода S , рабочим давлением P , родом рабочего газа и потенциалом его ионизации U_i , величиной индукции магнитного поля B , оценивают тип разряда (дуговой, тлеющий) и принцип генерации частиц.

Кинетическая энергия заряженной частицы (электрона или иона)

определится соотношением:

$$\frac{m \cdot V^2}{2} = e \cdot U \quad (3.59)$$

Отсюда можно найти скорость частицы в абсолютном вакууме, приобретенную в электрическом поле на участке пробега:

$$V = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \quad (3.60)$$

Напряженность электрического поля определится соотношением:

$$E = U / d \quad (3.61)$$

Плотность электрического тока определится соотношением:

$$J = I / S$$

В первом приближении можно допустить, что ток разряда равен току эмиссии, если вся площадь катода занята разрядом. Например, для тлеющего разряда максимальная плотность тока разряда $J \sim 200$ мА/см².

Концентрация плазмы n определится из соотношения:

$$J = e \cdot n_e \cdot V_e, \quad (3.62)$$

где под J понимается плотность тока эмиссии.

Электронная температура T_e определится из того, что при зажигании разряда происходит ионизация. Для полного разделения зарядов необходима энергия меньше тепловой. При 100% ионизации выполняется условие:

$$\frac{3}{2} kT_e = eU_i \quad (3.63)$$

где k - постоянная Больцмана.

$$T_e = \frac{2eU_i}{3k}$$

ПРИМЕР. В таблице 3.8 приведены некоторые соотношения для качественной оценки параметров источников частиц. Принятые условия: $U=2000$ В, давление $P=5$ Па, рабочий газ- гелий ($U_i=24$ В), индукция магнитного поля $B=0,3$ Тл.

Таблица 3.8 – Параметры плазмы разряда

№	Параметр	Формула	Значение
1	2	3	4
1	Скорость электрона в электрическом поле в вакууме	$V_e = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$	$2,6 \cdot 10^7$ м/с
2	Скорость иона в электрич поле	V_i	$6 \cdot 10^5$ м/с
3	Тепловая скорость электрона	V_e	$6,79$ м/с
4	Температура газа	$T = P / n \cdot k$	319К
5	Электронная температура (T_e)	$\frac{3}{2} kT_e = eU_i$	$1,1 \cdot 10^5$ К

Продолжение таблицы 3.8

1	2	3	4
6	Энергия, получаемая электроном на участке пробега	$\Delta W = e \cdot E \cdot \lambda_e$	$1,8 \cdot 10^{-19}$ Дж
7	Энергия теплового движения электрона	$W_T = 3/2 \cdot k \cdot T_e$	$2,67 \cdot 10^{-19}$ Дж
8	Коэф термического равновесия	$\Delta W / W_T$	0,67
9	Плотность электрического тока	$J = I / S_{\text{э}}$	$5 \cdot 10^{-4}$ А/см ²
10	Напряженность поля	$E = U / d$	$2 \cdot 10^4$ В/м
11	Концентрация плазмы	$J = e \cdot n_e \cdot V_e$	$1,2 \cdot 10^8$ 1/см ³
12	Частота столкновений электронов	$\nu_e = (ne^2 / \pi m)^{1/2} = 8980 \cdot n^{1/2}$	10^{12} Гц
13	Пробег молекулы газа ($\lambda_{\text{газ}}$)	$(\lambda_{\text{газ}}) = 5 \cdot 10^{-5} / P$	10^{-3} м
14	Пробег иона	$\lambda_i = \sqrt{2} \lambda_{\text{газ}}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$ м
15	Пробег электрона	$\lambda_e = 4\sqrt{2} \lambda_{\text{газ}}$	$5,64 \cdot 10^{-3}$ м
16	Время пробега электрона	$\tau_{es} = \lambda_e / V_e = 1 / V_e n_e Q_e$	$0,83 \cdot 10^{-3}$ сек
17	Минимальное сеч взаимодействия	$S_e = n_e Q_e$	10^{-6} 1/см
18	Коэф амбиполярной диффузии	$D = 1/3 V_i \cdot \lambda_i$	$2,79 \cdot 10^2$ м ² /с
19	Подвижность электронов	$\mu_e = V_e / E$	$1,3 \cdot 10^3$ м ² /В·с
20	Подвижность ионов	$\mu_i = V_i / E$	30 м ² /В·с
21	Дебаевский радиус	$r = 5 \sqrt{\frac{T_e}{n}}$ см	$1,7 \cdot 10^{-1}$ см
22	Степень термической ионизации (СИ) ($T=2500$ К)	$\alpha = 0,2 \cdot 10^{-2} \frac{a}{\sqrt{P}} T^{5/4} \exp(-\frac{5800U_i}{T_e})$	0,7
23	Коэффициент вторичной эмиссии	$\gamma e^{ad} = 1$	$\gamma = 2,9 \cdot 10^{-3}$
24	Напряжение пробоя (В=300, А=15, d=4 см)	$U = \frac{Bpd}{\ln[Apd / \ln(1/\gamma)]}$	760 В
25	Проводимость плазмы	$\delta = n_e e V_e / E$	25 ом/м ²
26	Кулоновский логарифм	$\Lambda = 23,4 - 1,51 \lg T_e$ $\Lambda = -3,45 \lg T_e$	8,4
27	Ленгмюровская (плазменная) частота	$\omega_0 = (\frac{4\pi n e^2}{m_e})^{1/2}$	$5,94 \cdot 10^3$
28	Время существования области декомпенсации зарядов	$\tau_d = 1 / \omega_0$	$1,6 \cdot 10^{-2}$ сек
29	Ларморовский радиус (В=0,3Тл)	$R = mV / eB$	$5,68 \cdot 10^{-5}$ м

Окончание таблицы 3.8

1	2	3	4
30	Ларморовская частота	$f = gH / mc$	$2,55 \cdot 10^{-2}$
31	Ларморовская круговая частота вращения	$\omega = 2\pi f = 1/T$	$5,6 \cdot 10^9$
32	Период вращения электрона	$T = 2\pi m / e B$	$178,4 \cdot 10^{-12}$
33	Мера замагниченности	λR	10^2
34	Коэффициент диффузии ($B=0$)	$D_0 = \lambda_e V_e / 3$	$4,88 \cdot 10^4$
35	Коэффициент диффузии поперек линий магнитного поля	$D_{\perp} = \frac{\lambda_e V_e}{3} \cdot \frac{1}{(\omega_H \tau_e)^2}$ $= \frac{D_0}{(\omega_H \cdot \tau_e)^2}$	$1,87 \cdot 10^{-9}$
36	Параметр Холла	$\omega_e \tau_e$	4,93
37	Коэффициент анизотропии	D_0 / D_{\perp}	$2,6 \cdot 10^{13}$
38	Эквивалентное давление	$P_E = P_0 \sqrt{1 + (\omega \tau)^2}$	$30 \cdot 10^6$

Приведенные соотношения носят качественный характер для идеального вакуума, для плоских электродов, для однородного магнитного поля и др. Полученные данные следует сравнивать с некоторыми известными величинами. Например, скорость частицы не может быть больше скорости света. Концентрация плазмы не может быть больше концентрации частиц в жидкости (10^{19} 1/см³). Электронная температура для источников с применением тлеющего разряда соизмерима с $T_e \sim 10^4$ К, для дугового $T_e \sim 10^5$ К. Коэффициенты ионизации и рекомбинации в условиях работы источников $\sim 10^{-2}$.

3.7 Контрольные вопросы к главе 3

1. Как проводится расчет вакуумных систем?
2. Какой принцип работы термодатчика и ионизационного датчика давления?
3. Какой принцип разделения масс ионов в магнитном поле?
4. Каковы преимущества лазерного формирования пленок перед термическим испарением материалов в вакууме?
5. Как проводится расчет мощности источника электронов для проведения технологической операции?
6. Каковы принципиальные схемы источников для получения ионов металлов и ионов газов?
7. Какие механизмы ионного травления материалов Вам известны?
8. Какое принципиальное устройство плазмотрона для наплавки материалов при атмосферном давлении?
9. Каковы методы измерения твердости материалов?
10. Как упрочняют материал сильноточными ионно-электронными пучками?

4 СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

К разделу 1. Физико-химические основы технологических процессов в производстве материалов и изделий электронной техники.

1. Барыбин А.А. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы: учебное пособие/ А.А. Барыбин. – Физматлит 2006. – 424 с – ISBN 5- 9921-0679-1.
2. Пасынков В.В, Сорокин В.С. Материалы электронной техники: Учебник для вузов. – СПб.: Лань, 2003. – 368 с
3. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний – материал нанoeлектроники.//уч. пособие для вузов. Сер.Мир материалов и технологий. Техносфера, Москва, 2007. – 352 с.

К разделу 2. Кинетические, диффузионные и поверхностные явления и межфазные взаимодействия в технологических процессах

1. Данилина Т.И. Смирнов С.В. Ионно-плазменная технология в производстве СБИС. – Томск: ТУСУР, 2000. – 140 с.
2. Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: Учебник для вузов. – СПб.: Лань, 2002. – 424 с.
3. Черняев В.Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА.– М.: Высшая школа, 1987. – 375 с.

К разделу 3. Физические основы вакуумной, ионно-плазменной, электронно-лучевой и лазерной технологии

1. Жданов С.К., Курнаев В.А., Романовский М.К., Цветков И.В. Основы физических процессов в плазме и плазменных установках Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2000. – 260 с.
2. Кадыржанов К.К. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов./К.К. Кадыржанов [и др.]– М.: Из-во МГУ, 2005. – 640 с.
3. Вакуумные дуги. Теория и приложения / Под ред. Дж. Лафферти. М.: Мир.– 1982. – 432 с.

Учебное пособие Часть 1

Орликов Л.Н.

Учебное пособие
по дисциплине «Технология материалов и изделий электронной техники»

Усл. печ. л. _____. Препринт
Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники
634050, г.Томск, пр.Ленина, 40