Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

Кафедра электронных приборов

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК

Методические указания к лабораторной работе для студентов направлений «Электроника и микроэлектроника» (специальность «Электронные приборы и устройства»

Орликов, Леонид Николаевич

Моделирование условий формирования окисных пленок: методические указания к лабораторной работе для студентов направлений «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. - 19 с.

Цель работы: испытать метод термического испарения для напыления нашей пленки, определить достоинства и недостатки данного напыления. В результате – напыление пленки ZnO.

Предназначено для студентов очной и заочной форм, обучающихся по направлению «Электроника и микроэлектроника» (специальность «Электронные приборы и устройства») по курсу «Спец. вопросы технологии»

© Орликов Леонид Николаевич, 2012

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

Кафедра электронных приборов

УΊ	BEP	ЖДАЮ
3aı	в.каф	едрой ЭП
		С.М. Шандаров
‹	>>	2012 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК

Методические указания к лабораторной работе для студентов направлений «Электроника и микроэлектроника» (специальность «Электронные приборы и устройства»

Разраоотчик
д-р техн. наук, проф.каф.ЭП
Л.Н.Орликов
2012 г

Содержание

Целі	ь работы	. 5
1	Введение	. 5
2	Теория	. 6
2.1 (Свойства оксида цинка	. 6
2.2	Получение оксида цинка	. 6
2.3	Метод окисления ZnO	. 6
2.4	Модель окисления	. 7
2.5	Взаимодействие потока испаренных атомов в пролетном пространстве	11
2.6 (Способы испарения	12
3. Эı	кспериментальная часть	13
3.1 (Описания метода термического испарения в вакууме	13
3.2	Рекомендованная последовательность операций	14
3.3	Эксперимент	14
3.4 I	Толученные ранее результаты	15
Кон	грольные вопросы	17
Спи	сок литературы	17

Цель работы

Испытать метод термического испарения для напыления нашей пленки, определить достоинства и недостатки данного напыления. В результате – напыление пленки ZnO.

1 Введение

Оксид цинка входит в круг полупроводниковых материалов, которые в настоящий период наиболее интенсивно изучаются. Благодаря своим уникальным оптическим, акустическим и электрическим свойствам оксид цинка нашел применение при изготовлении прозрачных электродов в солнечных элементах, в газовых сенсорах, в варисторах, в устройствах генерации поверхностных акустических волн.

Будучи прозрачным в широкой области спектра, ZnO обладает высокой стойкостью к облучению, он податлив к химическому травлению и относительно дешев, что делает его привлекательным для применения в микроэлектронике. Благодаря некоторым достоинствам этого широкозонного полупроводника (EG = 3.4 эВ при Т = 300К) имеются перспективы его использования в коротковолновой и высокотемпературной оптоэлектронике, фото преобразователях и т.п. ZnO имеет большую энергию связи экситона (60 мэВ), что является рекордным для твердотельных бинарных полупроводников (для сравнения энергия связи экситона в GaN - 25мэВ, в ZnSe - 20 мэВ).

Большая энергия связи экситонов ZnO и его сплавов особо привлекательны для создания излучающих устройств и фотоприемников УФ диапазона на основе ZnO.

В настоящее время металлопленочные элементы используются во многих электровакуумных и полупроводниковых приборах, интегральных схемах, в точных измерителях мощности, вентилях и фильтрах сверхвысоких частот.

Ha пленочной технологии основе изготавливаются термопары, тензометры, пленочные терморезисторы многие другие приборы электронной техники. Тонкие пленки находят широкое применение в металлографических исследованиях, при нанесении оптических покрытий. В электровакуумном производстве широко применяются тонкие пленки при изготовлении приемных и передающих электроннолучевых приборов, фотоэлектронных умножителей, электрооптических преобразователей, приборов СВЧ. Они выполняют функции подложек фотокатодов, защитных и покрытий, отражающих поверхностей, проводящих И резистивных электростатических экранов и т. д.

2 Теория

2.1 Свойства оксида цинка

- 1. Белый, желтеющий при нагревании порошок, кристаллы при комнатной температуре бесцветны.
 - 2. Температура плавления:
 - при давлении 52 атмосферы около 2000° С;
 - при атмосферном давлении и 1950 °C;
 - 3. Растворяется в:
 - щелочах;
 - водном растворе аммиака.

Оксид цинка обладает высокой стойкостью к облучению, податлив к химическому травлению и относительно дешев, что делает его привлекательным для применения в микроэлектронике.

Он нашел применение при изготовлении прозрачных электродов в солнечных элементах, в газовых сенсорах, в варисторах, в устройствах генерации поверхностных акустических волн.

2.2 Получение оксида цинка

- 1. Природный минерал цинкит;
- 2. Сжиганием паров цинка в кислороде («французский процесс»);
- 3. Термическим разложением соединений:
 - ацетата Zn(CH₃COO)₂
 - гидроксида Zn(OH)₂
 - карбоната ZnCO₃
 - нитрата $Zn(NO_3)_2$
- 4. Окислительным обжигом сульфида ZnS
- 5. Гидротермальный синтез метод получения различных химических соединений и материалов с использованием физико-химических процессов в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах свыше 100 °C и давлениях выше 1 атм
- 6. Извлечением из пылей и шламов металлургических комбинатов, особенно тех, что работают на металлоломе в качестве сырья (он содержит значительную долю оцинкованного железа).
- 7. Извлечением из тройной системы фазового равновесия «нитрат цинка-нитрат амина-вода» (с нитратом пиридина и хинолина размерность частиц порядка 5-10 нм до 75 %)

2.3 Метод окисления ZnO

Особенности роста пленки и кинетики окисления кремния определяются структурой и свойствами пленки 2 SiO . Окисел обладает открытой пространственно-полимерной структурой с прочными связями $\equiv Zn - 0 \equiv 0$. Это

один из лучших диэлектриков с шириной запрещенной зоны более 8 эВ. Рост окисла происходит в атмосфере сухого кислорода или паров воды согласно реакциям

$$Zn+O \Rightarrow ZnO$$

 $Zn+H_2O \Rightarrow ZnO+H_2$

При этом происходит перераспределение валентных электронов между кремнием и кислородом и образуется ковалентная связь между атомами. Рост окисла сопровождается перемещением границы двух фаз Zn - ZnO в глубь полупроводника. Однако происходящее при этом расширение объема приводит к тому, что внешняя поверхность ZnO не совпадает с первоначальной поверхностью цинка (рисунок 2)

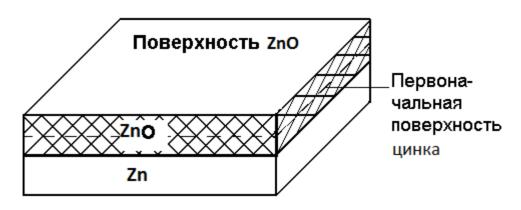


Рисунок 2.1 – Рост оксида цинка

Если учесть значение плотности и молекулярной массы Zn и ZnO, то рост пленки ZnO толщиной x происходит за счет цинка толщиной 0,44 x, т.е. можно считать, что толщина окисла примерно в два раза больше толщины поглощаемого им цинка

2.4 Модель окисления

Кинетика процесса окисления описывается моделью Дила и Гроува. Она применима для температурного диапазона 700-1300 оС, парциальных давлений 2 $O(0,2-1,0)\times105$ Па (возможно, и для более высоких значений) и толщины окисных пленок 0,03-2 мкм в атмосфере, состоящей из кислорода и (или) паров воды. Процесс окисления состоит из двух этапов - массопереноса окислителя в растущем окисле и протекания химической реакции цинка с окислителем.

На рисунке 3 показана модель термического окисления, описываемая тремя потоками окислителя.

1) Массоперенос окислителя через внешнюю границу растущего окисла ZnO из газовой фазы (поток $\mathit{F1}$)

$$F1 = h (C^* - C_0) (2.1)$$

где h - коэффициент переноса окисляющих частиц через внешнюю

границу окисла; C^* и – C_0 концентрации окисляющих частиц вне окисла и вблизи поверхности внутри окисла в любой момент времени окисления t;

2) диффузия окисляющих частиц через окисел к границе ZnO-Zn (поток F2)

$$F_2 = D \frac{c_0 - c_i}{x} \tag{2.2}$$

где D - коэффициент диффузии окисляющих частиц; Ci - концентрация окислителя на границе ZnO - Zn ;

3) химическая реакция взаимодействия окислителя с кремнием (поток F3)

$$F3 = k * Ci \tag{2.3}$$

где k - константа скорости поверхностной химической реакции окисления кремния. В условиях установившегося равновесия имеет место равенство потоков (F1=F2=F3)

$$h(C^*-C_0) = D \frac{c_0 - c_i}{x} = k * Ci$$
 (2.4)

из которого можно определить значения концентрации окисляющих частиц $Ci\ u\ C0$

$$Ci_i = \frac{C^*}{\frac{k}{h} + \frac{kx}{D} + 1} \tag{2.5}$$

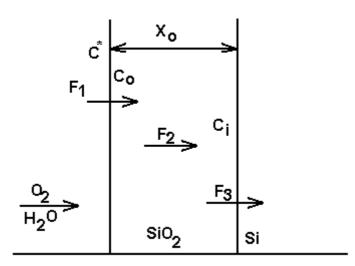


Рисунок 2.2 – Модель термического окисления

$$C_0 = \frac{C^*(1 + \frac{ka}{D})}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx}{D}}$$
 (2.6)

Анализ уравнений (2.5) и (2.6) показывает, что возможны два предельных случая, когда коэффициент диффузии либо слишком мал, либо

очень велик. Когда коэффициент диффузии мал, Ci=>0, а $C0=>C^*$. В этом случае говорят, что реакция идет при диффузионном контроле, т.е. лимитирующей является диффузионная стадия протекания реакции. Вследствие малого D поток окислителя через окисел мал по сравнению с потоком, соответствующим реакции на границеZn-ZnO. Следовательно, скорость реакции зависит от доставки окислителя к границе раздела фаз, а не от скорости его взаимодействия с цинком на этой границе.

Во втором предельном случае, когда коэффициент диффузии велик, $Ci=C0=\frac{c^*}{1+\frac{k}{h}}$. Можно сказать, что реакция идет при кинетическом контроле,

т.е. лимитирующей стадией является кинетическая стадия протекания самой реакции. Большое количество окислителя достигает границы раздела ZnO-Zn, и скорость окисления контролируется константой скорости реакции k и концентрацией Ci=C0.

Для расчета скорости окисления необходимо определить число молекул окислителя N, входящих в единичный объем окисного слоя. В термически выращенном окисле содержится $2,2\times1022$ молекул/см3, а для создания одной молекулы ZnO требуется одна молекула кислорода или две молекулы воды. Следовательно, при выращивании пленки в сухом кислороде N должно быть равно $2,2\times1022$, а при выращивании в парах воды - вдвое больше. Тогда поток F1=F2=F3 можно представить как произведение числа молекул окислителя N на скорость роста пленки $\frac{dx}{dt}$

$$N \cdot \frac{dx}{dt} = k \cdot C_i = \frac{k \cdot C^*}{\frac{k}{h} + \frac{kx}{D} + 1}$$
 (2.7)

Решим это дифференциальное уравнение, предположив, что окисел мог присутствовать на поверхности кремния вследствие предварительных этапов окисления в ходе технологического процесса или его рост мог происходить под воздействием окружающей атмосферы. Это означает, что $0 \ x = x \ при \ t = 0$. Решение уравнения (2.7) выглялит следующим образом:

0.Решение уравнения (2.7) выглядит следующим образом:
$$x^2 + \frac{2D}{k} \left(1 + \frac{k}{h} \right) x = \frac{2DC^*t}{N_1} + x_0^2 + \frac{2D}{k} \left(1 + \frac{k}{h} \right) x_0 \tag{2.8}$$

Обозначим:

$$\frac{2D}{k}\left(1+\frac{k}{h}\right) = A, \frac{2DC^*t}{N_1} = B, \ \tau = \frac{x_0^2 + A \cdot x_0}{B}$$

Тогда уравнение 2.8 примет вид:

$$X^2 + Ax - B(t + \tau) = 0$$
 (2.9)

Величина t соответствует сдвигу по временной оси, который учитывает наличие первоначального окисла толщиной x_0 . Решение квадратного уравнения (2.9) для x как функция времени запишется

$$x = \frac{A}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{t+\tau}{\frac{A^2}{4B}}} - 1 \right]$$
 (2.10)

Анализ уравнения (2.10) можно провести, задав два значения времени. Один из предельных случаев имеет место при большом времени окисления, т.е. когда $t >> \tau$

$$x^2 = Bt$$
 (2.11)

Уравнение (2.11) представляет собой параболический закон, где B - параболическая константа скорости окисления. Другой предельный случай имеет место при очень коротком времени окисления, т.е. когда справедливо соотношение ($t+\tau$) << $A^2/4B$

$$x = \frac{B}{A}(t+\tau) \tag{2.12}$$

Уравнение (2.12) представляет собой линейный закон, где B / A - линейная константа скорости окисления, определяемая выражением

$$\frac{B}{A} = \frac{kh}{k+h} \cdot \frac{C^*}{N_1}$$

реакции окисления с диффузионным и кинетическим контролем. Достаточно простая модель окисления Дила и Гроува обеспечивает хорошее совпадение теоретических результатов с экспериментальными данными для окисления во влажном и сухом кислороде. Эксперименты проводились при окислении в очищенном сухом кислороде (содержание паров воды меньше $5\times10-4$ %) и во влажном кислороде (парциальное давление паров воды 85×103 Па). Учитывая основные уравнения, описывающие процесс роста окисла (2.11) и (2.12), Дил и Гроув получили значения констант A и B для процессов окисления в сухом и влажном кислороде, приведенные в табл.2.1 и 2.2. При окислении во влажном кислороде не наблюдается сдвига по временной оси, т.е. при t=0 толщина окисла x0=0 и, соответственно, $\tau=0$

Таблица 2.1 - Константы скорости окисления цинка в сухом кислороде

Температура	А, мкм	Параболическая	Линейная	т, ч
окисления,		константа	константа	
$\Box \mathbf{C}$		скорости	скорости	
		окисления В,	окисления	
		мкм ² /ч	В/А, мкм/ч	
1200	0,040	0,045	1,12	0,027
1110	0,090	0,027	0,30	0,076
1000	0,165	0,0117	0,071	0,37
920	0,235	0,0049	0,0208	1,40
800	0,370	0,0011	0,0030	9
700			0,00026	81

Температура	А, мкм	Параболическая	Линейная	т, ч
окисления,		константа	константа	
$\Box \mathbf{C}$		скорости	скорости	
		окисления В,	окисления	
		MKM^2/Ψ	В/А, мкм/ч	
1200	0,05	0,720	14,40	0
1110	0,11	0,510	4,64	0
1000	0,226	0,287	1,27	0
920	0,50	0,203	0,406	0

Таблица 2.2 - Константы скорости окисления цинка во влажном кислороде

При окислении в сухом кислороде при t=0 толщина окисла x_0 примерно равна $0{,}025$ мкм, поэтому при расчетах следует учитывать величину ${\it t}$.

2.5 Взаимодействие потока испаренных атомов в пролетном пространстве

Схема испарения представлена на рисунке 2.3

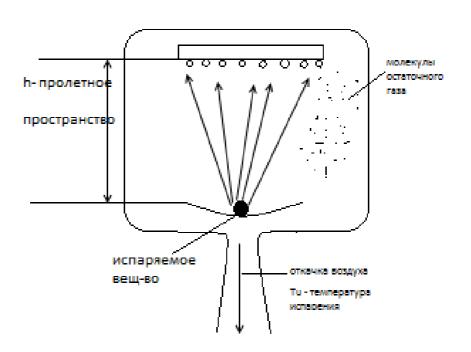


Рисунок 2.3 – Процессы в пролетном пространстве

Условия испарения:

- 1) Достаточно интенсивное испарение материала;
- 2) Направленный молекулярный поток к подложке;

3) Конденсация пара на подложке;

В пролетном пространстве должны быть созданы условия атомарного потока. Тогда траектории атомов будут прямолинейны, рассеяния не будет, тень за маской на подложке будет четкой и для атомарного потока станут справедливы законы геометрической оптики Ламберта. Эти условия будут выполняться, если длина свободного пробега молекул газа в технологической камере будет превышать расстояние между испарителем и подложкой. Если принять расстояние между испарителем и подложкой 10-20 см, то рабочее давление газа в камере распыления должно быть ниже 10^{-2} Па

2.6 Способы испарения

Существующие испарители можно разделить на две группы: испарители с непосредственным нагревом и испарители с косвенным нагревом. Испарителями с непосредственным нагревом называются такие испарители, в которых ток пропускается непосредственно через испаряемый материал.

Такой метод испарения может быть применен только для проволочных или ленточных материалов, температура испарения которых ниже температуры плавления. Преимущество метода испарения с непосредственным нагревом заключается в том, что при этом отсутствуют элементы подогревателя, способные загрязнить наносимую тонкую пленку.

При испарении с косвенным нагревом предусматриваются специальные подогреватели, при помощи которых испаряемое вещество нагревается до температуры, соответствующей температуре испарения. Выбор материала подогревателей определяется в основном следующими основными требованиями:

- 1) давление насыщенных паров материала подогревателя должно быть пренебрежимо малым при рабочих температурах испарения;
- 2) испаряемый материал в расплавленном состоянии должен хорошо смачивать материал подогревателя, обеспечивая таким образом хороший тепловой контакт;
- 3) не должно происходить никаких химических реакций между материалом подогревателя и испаряемым металлом, а также не должны образовываться сплавы между этими веществами. Образование сплавов может привести к загрязнению и разрушению подогревателя.

3. Экспериментальная часть

3.1 Описания метода термического испарения в вакууме

Суть метода заключается в нагреве вещества до температуры испарения, его испарении и последующей конденсации в вакууме на подложке. Получение пленок возможно только при низких давлениях в вакуумных установках. Схема установки показана на рисунке 3.1.

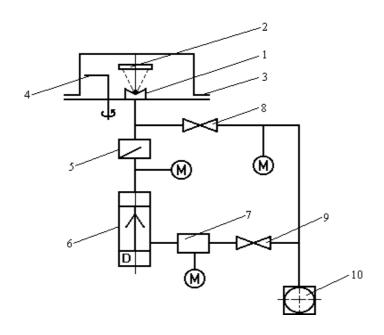


Рисунок 3.1 - Схема установки вакуумного напыления

- 1 испаритель; 2 подложка; 3 рабочая камера; 4 заслонка;
- 5 затвор; 6 высоковакуумный насос; 7 форбаллон;
- 8,9 вакуумные вентили; 10 форвакуумный насос

В условиях высокого вакуума материал, помещенный в испаритель 1, разогревается и испаряется, в результате чего молекулы вещества движутся к где они конденсируются, образуя пленку. осуществляется внутри камеры 3, связанной с непрерывно работающей системой откачки воздуха. Вакуумная система состоит из высоковакуумного паромасляного насоса 6 и механического насоса 10. Подключение насосов к рабочей камере осуществляется с помощью вакуумных вентилей по основной и вспомогательной линиям откачки. Откачка рабочей камеры 3 производится через отверстие в рабочей плите установки. На входе паромасляного насоса 6 устанавливаются маслоотражатель и затвор 5, отделяющий входной патрубок насоса от рабочего объема. По основной линии откачка производится следующим образом: рабочая камера 3 - открытый затвор 5 - насос 6 форбаллон 7 - открытый вентиль 9 - насос - 10, а по вспомогательной линии: камера 3 - открытый вентиль 8 - насос 10.

При этом вентиль 9 должен быть закрыт. С помощью вспомогательной линии откачки в рабочей камере создается давление порядка 10 Па, необходимое для работы высоковакуумного насоса. Затем вентиль 8 закрывают, открывают вентиль 9 и затвор 5 и дальше производят откачку по основной линии, предварительно включив нагреватель паромасляного насоса.

Таким образом, для осуществления процесса термического испарения в вакууме необходимо обеспечить следующие основные условия: достаточно интенсивное испарение материала, направленный молекулярный поток к подложке и конденсацию пара на подложке.

3.2 Рекомендованная последовательность операций

- 1. Выбор техпаспорта;
- 2. Раскрой (наносим метки) стекла;
- 3. Напыление, R□=10Ом/□;
- 4. Определиться с промежуточным испарителем (чтобы было меньше загрязнений на напыленной пленки);
 - 5. Поместить в борокамеру V=13 см²;
- 6. Условия: Время=2 часа, температура 300 градусов по цельсию, давление=13 атм
 - 7. Провести визуальный анализ пленки (не должно быть «дорог»)
 - 8. Полировка и снова напыление

3.3 Эксперимент

Проведите эксперименты:

- 1 Очистка от загрязнений. Стекла обрабатывались ацетоном, сама камера промывалась проточной водой, так же проводилась очистка цинка.
 - 2 Полировка стекла.
- 3 Для окисления использовалась печь. Схема установки с печкой представлена на рисунке (установка ВУП-4)

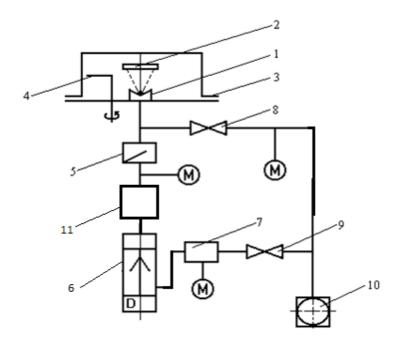


Рисунок 3.2 – Схема экспериментальной установки с установленной печью.

- 1 испаритель; 2 подложка; 3 рабочая камера; 4 заслонка;
- 5 затвор; 6 высоковакуумный насос; 7 форбаллон;
- 8,9 вакуумные вентили; 10 форвакуумный насос, 11-печка.
- 4 Выберите генератор пара (можно использовать вымоченный в воде кирпич), требуется частая смена генератора пара.

Проведите два вида эксперимента:

В 1-ом генератор пара кладите непосредственно на испаритель, во 2-ом – на нагреватель.

Проследите за полученными результатами, как происходит напыление? Какая получается пленка? Что необходимо сделать, чтобы устранить недостатки (если такие имеются) напыленной пленки?

3.4 Полученные ранее результаты

Сравнить полученные результаты с ранее полученными.

- 1. При испарении сопротивление ~ОМ/ квадрат, при окислении R>>~ 16 кОм в течение 3 часов (график 2.4), 300 °C
 - 2. Цвет пленки изменялся от синего до белесого
- 3. При просмотре пленки под микроскопом видны пробелы при нанесении пленки, так называемые «дороги», так же видны пятна, неполное окисление металла. Это говорит о том, что пленка аморфная. Из этой пленки окислы не получить [1].

4. Массоперенос от расстояния- из графика 2.3 видно, что оптимальное расстояние для напыления пленки - 70 мм. Окисление связано с оптимальной толщиной пленки.

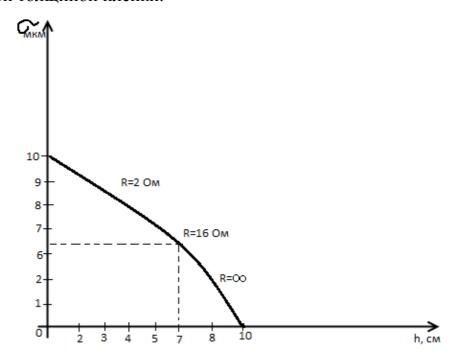


Рисунок 3.3 – График зависимости массопереноса от расстояния

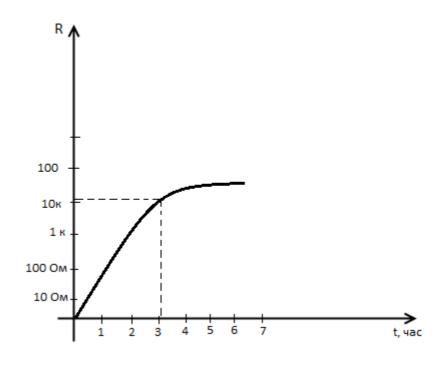


Рисунок 3.4 – График зависимости сопротивления от времени

.

3.4. Содержание отчета

- 3.4.1. В отчете представляется задание и материалы, подтверждающие его выполнение.
- 3.4.2. Графические материалы должны содержать схему установки с назначением всех элементов и их основными характеристиками, экспериментальные зависимости и их сравнение с теоретическими и расчетными. Варианты вакуумных вводов и соединений.
- 3.4.3. Расчетные материалы должны содержать расчет проводимости трассы, расчет скорости откачки объема, расчет времени откачки, расчет газовыделений с поверхности элементов системы, расчет потока из измерений изменения давления во времени, расчет согласования откачных средств.
- 3.4.4. Пояснительные записи должны содержать алгоритм включения и выключения установки, основной перечень аварийных ситуаций и методов их устранения.
- 3.4.5. Вывода по работе, включая сведения по диапазону работы датчиков, насосов.
 - 3.4.6. Список использованной литературы.
- 3.4.7. Приложения могут содержать распечатку расчетов и графиков на ЭВМ, но обязательно иметь промежуточные и заключительные комментарии.

Контрольные вопросы

- 1. Перечислить основные способы получения оксида цинка?
- 2. Какие основные свойства оксида цинка?
- 3. Нарисовать зависимость массопереноса от расстояния?
- 4. Описать метод термического испарения в вакууме.
- 5. Как будет изменятся время напыления пленки при уменьшение температуры?
- 6. Перечислите основные условия испарения (метод термического испарения)?

Список литературы

- 1. Данилина Т.И. и др. Процессы микро- и нанотехнологии. Томск, 2005 300 с.
- 2. В.Н. Черняев. Физико-химические процессы в технологии РЭА: Учеб. для вузов М.: Высш. Шк., 1987. 376 с.

- 3. Глебов Г.Д.. Поглощение газов активными металлами. М.:-Энергоиздат 1966. 150с.
 - 4. Г.Н. Абрамович. Прикладная Газовая динамика. М.: 1976, 808 с.
- 5. А.В. Васенков, А.Е. Беликов, Р.Г. Шарафутдинов, О.В. Кузнецов. Взаимодействие свободной струи газа низкой плотности с подложкой при осаждении плёнок \\ Микроэлектроника. 1995.Т.24.-№3. С.163-165.
- 6. Г.Неллер. Задачи динамики разряженного газа в вакуумной технологии.//Динамика разряженных газов. / Сб под ред Ишлинского А.Ю. и Черного Г.Г. М.: Мир, 1976. C.195-206.

Учебное пособие

Орликов Л.Н.

Моделирование условий формирования окисных пленок

Методические указания к лабораторной работе

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