

ДРУГИ СПЕЦИФИЧНИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ МЕТОДИ

1. КОМБИНИРАНИ ТЕХНИКИ

1.1. Въведение

Всички по-горе проследени методи могат да се разглеждат като индивидуални. Разбира се, възможна е и комбинацията между различни видове техники, като например плазмено-лазернолъчеви, плазмено стимулиран химичен парофазов синтез, лазерно-електронни и др. Условно, те могат да се разглеждат като комбинирани техники. Голяма част от тези методи са били обект на патентоване. По-долу ще се проследят някои съвместни техники, без да се претендира за изчерпателност.

1.2. Плазмено-стимулиран химичен парофазов синтез

Това е една комбинирана технология на приложението на плазмата в областта на химичния парофазов синтез (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – PECVD). Методът се прилага с цел израстване на филми, предимно за нуждите на оптиката и комуникациите [1-3]. Като прекурсор се използва газова фаза, посредством плазмено стимулирана реакция на отлагане.

Методът има следните предимства:

- Сравнително лесен контрол на плазмо-химичните реакции и на плазмено-повърхностното отлагане, с цел оптимизиране на състава, микроструктурата и плътността (>98%) на филмите.
- Осигуряване на високи скорости на отлагане, например 1-10 nm/s, в сравнение с традиционните техники на вакуумно отлагане.
- Отлагане на филми със средни и високи стойности на показателя на пречупване, върху различни видове подложки, по габарити и форма.
- Филмите притежават висока механична здравина и адхезия към подложката, в сравнение с други техники на отлагане.
- Методът е привлекателен за получаването на планарни световоди и прибори на интегралната оптика.

Важен фактор, влияещ на процеса на формиране на плазмата, е честотата на полето, изразяваща се с формулата:

$$f = \omega / 2\pi . \quad (7.1)$$

Най-често се използва високочестотна плазма със стойности на $f > 1$ MHz. Експериментално е установено, обаче, че висококачествени оптични филми се получават по-лесно с помощта на микровълнова плазма, отколкото чрез радиочестотна плазма. Методът на комбиниране на плазмата, съвместно с химичния парофазов синтез, осигурява възможност за получаването на качествени филми, например от силициев диоксид, при температура на подложката от 100 до 300°C. [4]. При използването на силан като прекурсор, се докладва, че филмите съдържат високи концентрации на SiH_x ($x = 1-3$) и остатъчни OH групи [5].

Разбира се, може да се използват различни органосилициеви прекурсори, които условно могат да се разделят съответно на няколко групи:

Група 1- Алкилсилани като тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

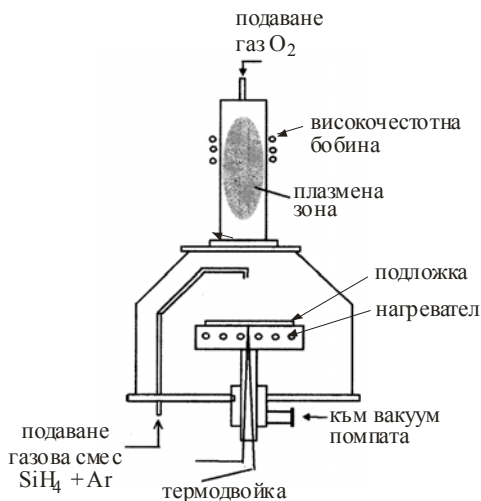
Група 2- Дисилоксани като хексаметилдисилоксан $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ и тетраметилдисилоксан $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOSi}(\text{CH}_3)_2$.

Група 3- Метоксисилани, такива като тетраметоксисилан $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, метилтриметоксисилан $\text{H}_3\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$ и триметилметоксисилан $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$.

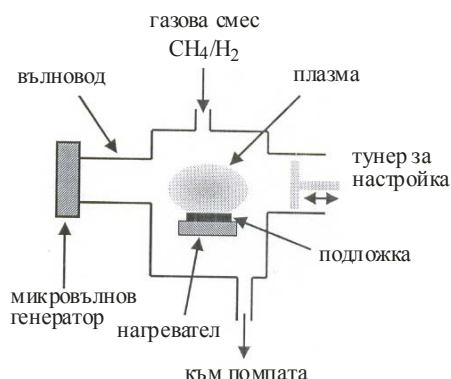
Група 4- Етоксисилани, такива като тетраетоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, етилтриетоксисилан $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, диметилдиетоксисилан $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и триметилетоксисилан $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$.

Може да се използва и нискотемпературна плазма, генерирана при атмосферно налягане за парофазно отлагане на оксидни филми, метод познат в две конфигурации: близък (директен) и отдалечен. Една такава схема на отдалечен плазмено-стимулиран химичен парофазов синтез е показана на фигура 7.1 [6,7]. Аранжирането при отдалечено отлагане, има редица преимущества по отношение контрола на параметрите на процеса и следователно за постигане на по-стабилен процес на отлагане.

Разбира се, може да се използва и микровълново плазмено генериране, съвместно с химичен парофазов синтез. Една такава схема е показана на фигура 7.2.

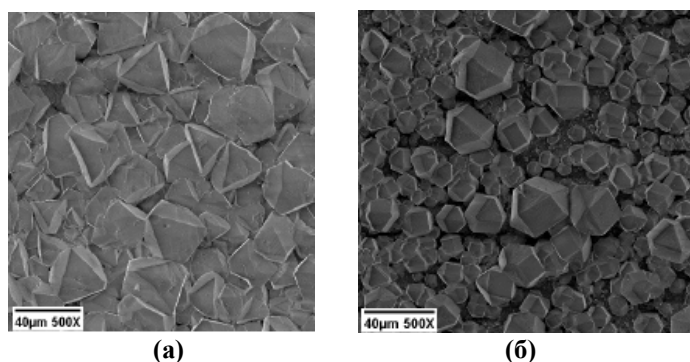


Фиг. 7.1 Схема на реактор за плазмено-стимулиран химичен парофазов синтез (отдалечена конфигурация) с индуктивно съединено радиочестотно захранване, респективно генерирана плазма



Фиг.7.2. Схема на главните компоненти на една типична MPACVD система.

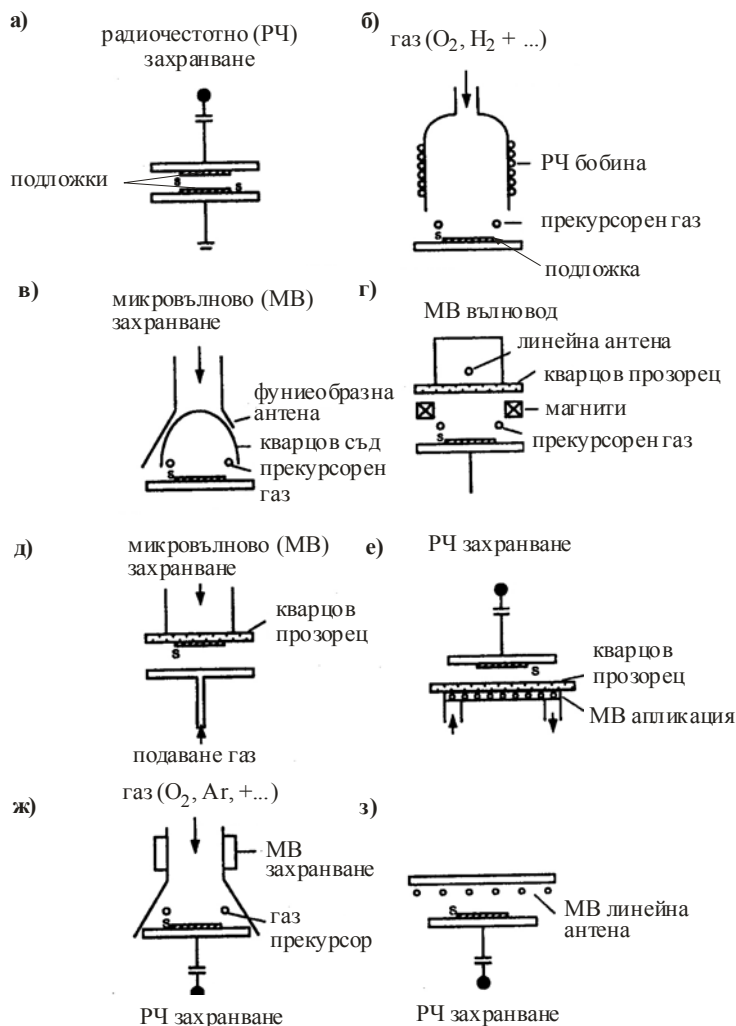
При последната конфигурация може да се използва микровълново нагряване, традиционно при около 2.45 GHz. Известно е, че електронната бомбардировка е важен фактор за разлагане и йонизиране на газовата смес. Постигат се температури от 2000 до 3000 K, които разлагат молекулярния водород. Системата е удобна за отлагане на диамантни филми (фигура 7.3), с площ и дебелина по-големи, отколкото при радиочестотната плазма.



Фиг.7.3. Сравнение на СЕМ снимки на диамантни филми, получени при (а) 820°C и (б) при 1000°C.

Различните видове реактори за синтез на оптични филми и покрития, схематично са представени на фигура 7.4. Схемите на реакторите са анализирани и принципът на работа е дискутиран в [8], като авторите са подчертали технологичната важност на материалите, които се получават с помощта на този комбиниран метод, различен от традиционния плазмен. Това са едно- и многослоев филми, градиентно оптични, както и нанокomпозитни.

Получените филми и системи са с приложение като оптични филтри, антиотражателни покрития, планарни оптични вълноводи и др.

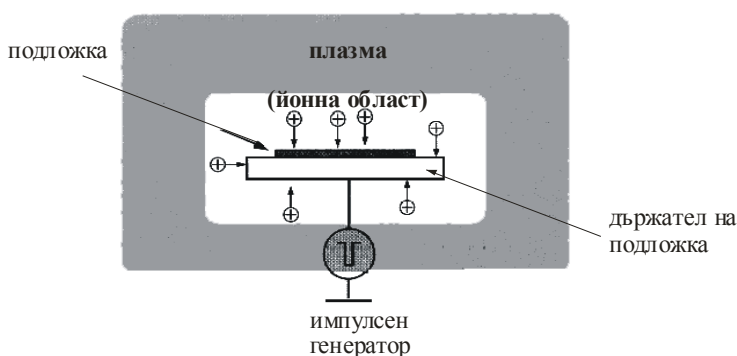


Фиг. 7.4. Схематично представяне на различни видове аранжирменти за плазмено стимулиран парофазово отлагане на оптически филми (а) – аранжировка на асиметрично капацитивно куплирано радиочестотно плазмено стимулиран CVD (PECVD), (б) – отдалечен радиочестотен PECVD – реактор, (в) – микровълнов PECVD – реактор съдържащ различни компоненти на възбуждане, използван в непрекъснат или пулсиращ модов режим на работа, (г) – ECR плазмен реактор, (д) – микровълнов реактор за планарни подложки, (е) – двойномодов (пулсиращ) микровълнов /радиочестотен плазмен реактор, (ж) – отдалечена микровълнова/радиочестотна плазмена система и (з) – DECR PECVD система.

Освен основните оптични свойства (показател на пречупване, дисперсионен коефициент, оптични загуби, пропускливост), те притежават и други функционални характеристики, като механична якост, абразивна и ерозионна устойчивост, както и подобрена адхезия спрямо различни технологично важни органични, неорганични и метални подложки.

1.3. Плазмено-йонно имплантиране

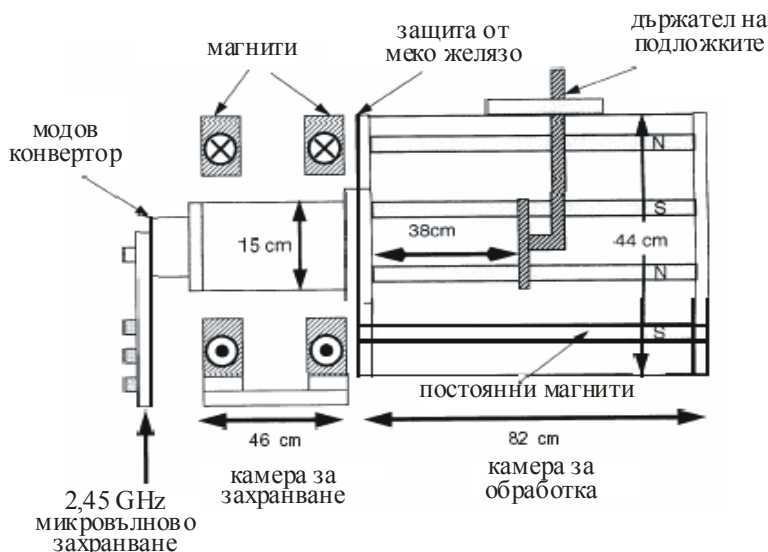
Това е нова комбинирана техника, касаеща имплантиране (йонно поглъщане) чрез плазмено стимулиране. Тя се осъществява чрез прилагане на средни и ниски стойности на енергия на имплантиране (100 eV-100 keV) и е метод с висока важност за полупроводниковата индустрия [9-13]. Принципът на метода е илюстриран на фигура 7.5.



Фиг. 7.5 Схема на процеса на плазмено-йонно имплантиране (plasma immersion ion implantation – PII), показващ покривната област около силициевата подложка, при прилагане на отрицателен потенциал към държателя на подложката

Подложката, обект на имплантиране, се поставя на държател, който се потапя (внася в областта) за въздействие на плазмения поток. С цел да се отстрани диелектричен пробив или зараждане на напрежения във филма, допълнително се прилагат електрически импулси. Когато се приложи отрицателен потенциал към подложката, то електроните се отблъскват от повърхността на мишената и се формира една “покривна” област от положителни йони около силициевата подложка. Положителните йони намиращи се в тази “покривна” област се привличат от отрицателния потенциал на мишената и се усилват спрямо нея. Така ускорените йони от покривната област се имплантират в силициевата подложка. Методиката изисква да се работи при режим на ниски стойности на налягане (0.140 mtorr) с цел минимизиране на стълкновенията на йоните при разсейване. Използват се газове като BF_3 , He, N_2 , H_2O – пари, Ar, SiF_4 и O_2 [14].

На фигура 7.6 е представена схемата на установката за един процес на плазмено-йонно имплантиране.



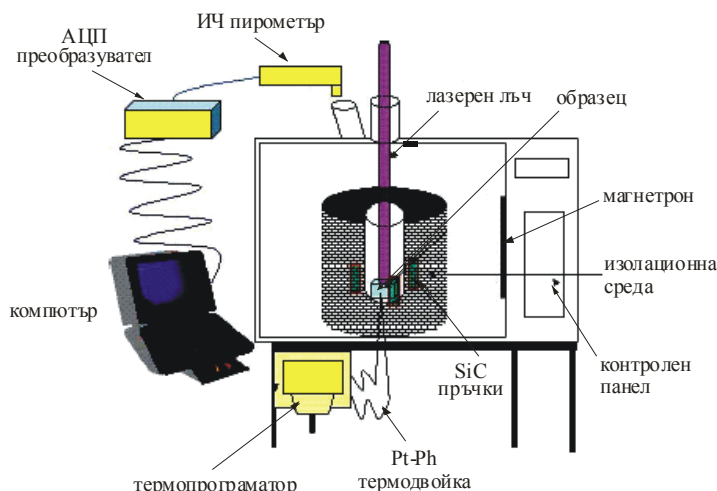
Фиг. 7.6 Схема на установката за плазмено-йонно имплантиране. Плазменният източник е 15 см. Електрон – циклотрон резонансен източник. Фронтално на него е разположена мишената за имплантиране; държателят на подложката е с диаметър от 10 до 25 см, разположен в 44 см камера на йонно имплантиране.

Методът е авангарден и се очаква да намери широко приложение при бъдещите нанотехнологии. Разбира се, освен плазма, като високотемпературен източник, може да се приложи лазерно лъчение. Тогава методът ще бъде лазерно-йонно имплантиране, който намира приложение за модифициране на повърхности и изработка на прибори в съвременната микроелектроника.

1.4. Лазерно-микровълнова техника

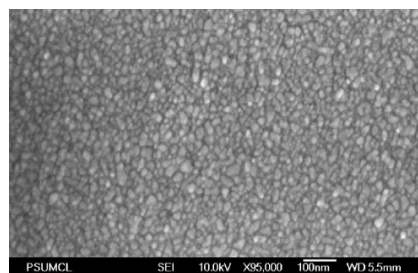
Известно е, че с помощта на микровълнова обработка, могат да се синтезират и обработват (предимно процеси на сушене, калциниране и синтероване) редица авангардни материали [15,16]. Позната е комбинирана техника на синтероване на керамични изделия с помощта на микровълнова техника и плазма [17]. Комбинираната техника (от микровълново и лазерно третиране) осигурява свръх бърз процес на синтероване. За целта първоначално се използва микровълново третиране (2.45 G Hz) с последващо импулсно лазерно облъчване с помощта на Nd:YAG – лазер, например, за

синтеза на $3Y-ZrO_2$ керамика. Лазерното облъчване се прилага след стабилизиране на микровълновото третиране и времетраенето му е от 2 до 4 минути. За това кратко време температурата във фокалното петно на нагряване достига до 1800°C . На фигура 7.7 е представена аранжировка на експерименталната схема на метода и накратко той може да се опише по следния начин.



Фиг.7.7 Схема на аранжировката за микровълново-лазерно хибридно нагряване

С помощта на магнетрон в средата на печта се създава микровълново поле. Центрираният образец, например от $3Y-ZrO_2$, се нагрява равномерно, заобиколен от силитови пръчки, които допълнително хомогенизират полето около пробата, обект на третиране. Без да се прекъсва микровълновото въздействие, следва лазерно импулсно облъчване, като се цели да не протичат процеси на топене и изпаряване на материала. С помощта на термодвойка, температурата се контролира двустранно, подавайки сигнал към терморегулатор и към инфрачервен пирометър, като данните се обработват с компютър.



Фиг.7.8 Микрофотография на лазерно-микровълново синтерован образец от $3Y-ZrO_2$, срез и полирана повърхност