



УДК 681.586

DOI: 10.22184/NanoRus.2019.12.89.546.548

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ ГАЗОПОГЛОЩАЮЩИХ ПЛЕНОК Ti-V

STUDYING ACTIVATION PROCESS OF TiV GETTER FILMS

БОЙКО АНТОН НИКОЛАЕВИЧ¹

anton.bojko@mail.ru

BOYKO ANTON N.¹

anton.bojko@mail.ru

БОЕВ ЛЕОНИД РОМАНОВИЧ¹BOEV LEONID R.¹ТИМОШЕНКОВ СЕРГЕЙ ПЕТРОВИЧ¹TIMOSHENKOV SERGEI P.¹БРЫКИН АРСЕНИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ²BRYKIN ARSENY V.²

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, 1

¹National Research University of Electronic Technology
1 Shokin Square, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia

²АО «Российская электроника»
119048, г. Москва, ул. Усачева, 24
info@rostec.ru

²“Rossiyskaya Elektronika” JSC
24 Usacheva St., Moscow, 119048
info@rostec.ru

Представлены результаты исследований влияния термической активации на элементный состав газопоглощающих пленок Ti-V. Показано, что нагрев образцов сопровождается диффузией кислорода вглубь материала и снижением концентрации кислорода на поверхности. Результаты работы могут быть использованы при создании газопоглощающих материалов на основе сплава Ti-V.

Ключевые слова: микросистемная техника; газопоглощающие материалы; Ti-V-пленки; элементный анализ; оже-спектроскопия.

The paper presents the results of studying thermal activation influence on the elemental composition of Ti-V getter films. It has been shown that heating of the samples is accompanied by diffusion of oxygen deep into the solid and decrease in oxygen surface concentration. The results of the work can be used to create getters based on Ti-V alloy.

Keywords: microsystem technology; getters; Ti-V films; elemental analysis; Auger spectroscopy.

Для функционирования геттерных материалов в составе вакуумных приборов необходима операция активирования, чаще всего для этого используется высокотемпературный нагрев [1]. Нагрев способствует подготовке поверхности и дальнейшему поглощению геттером газов в условиях низкого давления. Для многих приложений, в том числе для микросистемной техники, актуальной задачей является снижение температуры активирования. Для этих целей используются двойные, тройные и четверные системы, а также многослойные структуры [2, 3].

В настоящей работе было исследовано влияние термической обработки на элементный состав газопоглощающих пленок на основе сплава Ti-V, напыленных на кремниевые подложки магнетронным распылением. Использовалась составная мишень, геометрия которой рассчитывалась таким образом, чтобы обеспечить стехиометрическое соотношение $Ti_{70}V_{30}$ (ат. %).

Элементный состав пленок исследовался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, использовался специализированный детектор сканирующего электронного микроскопа. Было показано, что соотношение компонентов Ti и V близко к требуемому значению $Ti_{70}V_{30}$.

Для определения структуры и элементного состава пленок использовался метод рентгеновской дифрактометрии. Прибор работал с фокусировкой по Брэггу — Брентано, расстояние от фокуса рентгеновской трубки до образца и от образца до приемной щели детектора составляло 300 мм, режим гониометра $\Theta-2\Theta$, шаг $\Delta\Theta = 0,05^\circ$, время экспозиции в каждой точке — 10 с.

Данные дифрактометрии (рис. 1) говорят о том, что процесс кристаллизации пленки не закончен, основной фазой является аморфная (сильное рассеяние излучения в области углов до 25°). Дифракционный сигнал от кристаллической фазы металлов Ti и V отсутствует. Дифракционные пики, вероятнее всего, принадлежат оксидным фазам Ti и V. Уширение дифракционного пика Si(400) свидетельствует о наличии существенных механических напряжений в пленке.

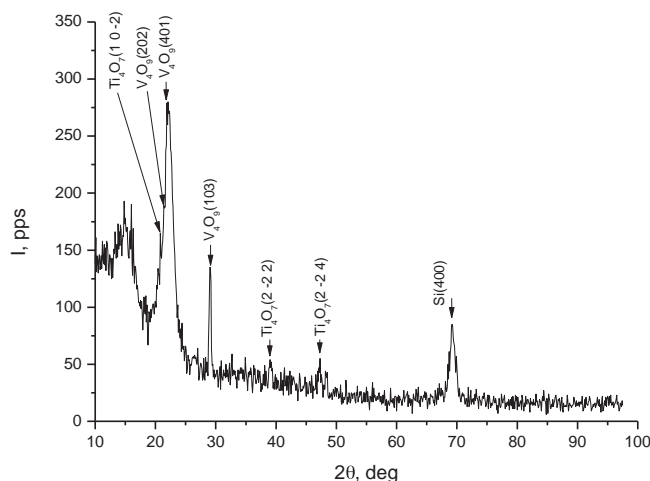
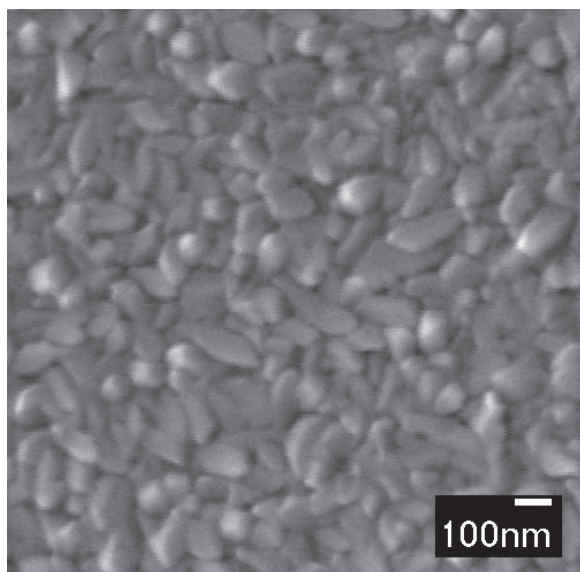
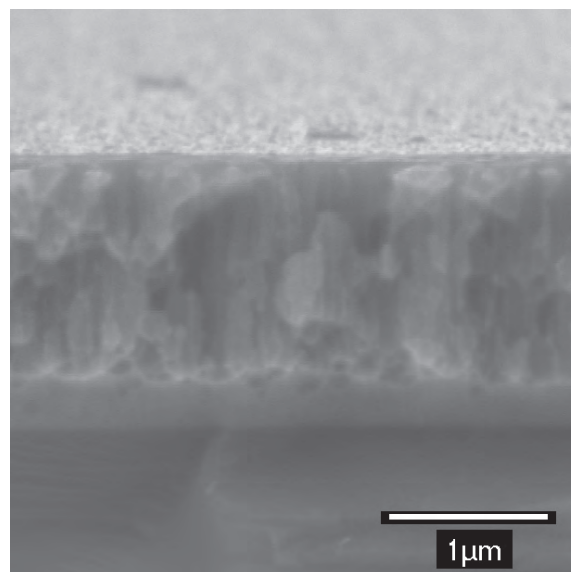


Рис. 1. Дифрактограмма пленки Ti-V на кремниевой подложке



а



б

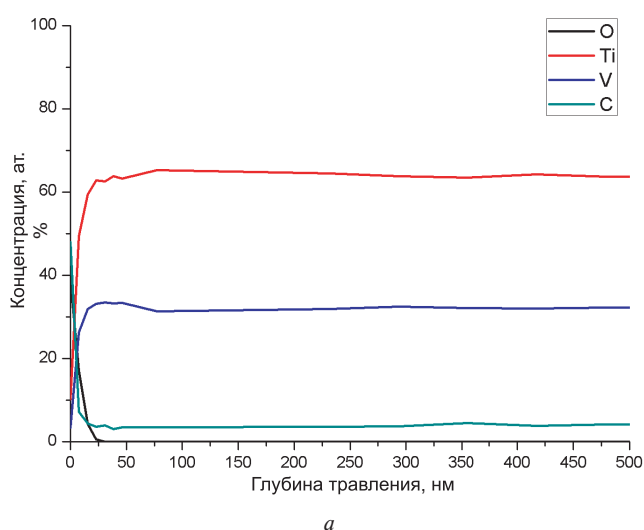
Рис. 2. РЭМ-изображения пленки Ti-V на кремнии: а) поверхность, б) торец

На рис. 2 представлены изображения поверхности и торца исходных пленок Ti-V на кремниевой подложке, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Пленки имеют структуру столбчатого типа, характерную для пленок, получаемых методами физического испарения в вакууме [4]. Гранулированные пленки обладают повышенной сорбционной емкостью по сравнению с плотными покрытиями [5].

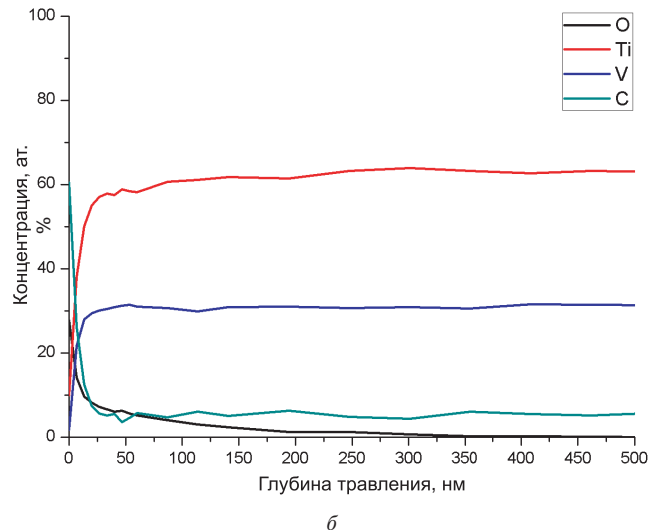
С применением электронной оже-спектроскопии и ионного травления был проведен профильный анализ элементного состава пленок Ti-V, подвергшихся термической обработке. Образцы нагревались на воздухе при температуре 150 °C в течение 60 минут, часть образцов затем нагревалась в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при температуре 300 °C в течение 70 минут. Нагрев на воздухе обеспечивает интенсивное взаимодействие поверхности с кислородом и образование пассивирующего слоя, нагрев в вакууме имитирует процедуру активирования газопоглотителя. Для определения скорости ионного травления

проводились измерения глубины кратера травления на контактном профилометре. Параметры процессов ионного травления и оже-спектроскопии: ускоряющее напряжение ионного пучка Ag^+ — 3 кВ; ток ионного пучка — 1,6 мкА; ускоряющее напряжение первичного электронного пучка — 10 кВ; ток первичного электронного пучка — 20 нА; область усреднения регистрации оже-сигнала — $\varnothing 50$ мкм.

На рис. 3 представлены графики распределения элементов по глубине для двух образцов, прошедших процедуры термической обработки. Расчет концентрации проводился в рамках модели гомогенного распределения элементов в точке анализа с использованием коэффициентов обратной элементной чувствительности, представленных в [6]. По результатам профильного анализа можно сказать, что Ti и V распределены равномерно по толщине, соотношение Ti и V близко к ожидаемому значению (70:30 ат. %). По всей толщине пленок наблюдается карбидная фаза углерода. После окисления на воздухе



а



б

Рис. 3. Результаты профильного элементного анализа пленок TiV на кремниевой подложке после термической обработки: а) выдержка на атмосфере при 150 °C, б) последующий вакуумный отжиг при 300 °C



сигнал кислорода в пленке наблюдается примерно до глубины 30 нм (рис. 3а), после прогрева в вакууме при 300 °С — примерно до 400 нм (рис. 3б).

Авторы считают, что в данной работе новыми являются результаты исследования влияния термической обработки на элементный состав газопоглощающих пленок на основе Ti-V. Можно заключить, что нагрев Ti-V на воздухе приводит к образованию пассивирующего оксидного слоя. Температурная выдержка в вакууме сопровождается перераспределением кислорода, который диффундирует вглубь материала.

Это, в свою очередь, связано с образованием твердых растворов кислорода в двойных системах Ti-O и V-O. Наличие кислорода на поверхности после вакуумного отжига связано с условиями подготовки образцов к исследованиям: образцы контактировали с атмосферой перед загрузкой в камеру оже-спектрометра. Результаты работы могут быть использованы при создании газопоглощающих материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействию инновациям, проект № 12140ГУ/2017.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matolin V., Drbohlav J., Mašek K. *Mechanism of non-evaporable getter activation XPS and static SIMS study of $Zr_{44}V_{56}$ alloy* // Vacuum. Vol. 71. 2003. P. 317–322.
2. Ming W. *et al. Low temperature activation of Au / Ti getter film for application to wafer-level vacuum packaging* // Jpn. J. Appl. Phys., 2015.
3. Tenchine L., Baillin X., Faure C., Nicolas P., Martinez E. *NEG thin films for under controlled atmosphere MEMS packaging* // Proc. Eurosensors XXIV, September 5–8, Linz, Austria, 2010.
4. Barna P. B. and Adamik M. *Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models* // Thin Solid Films 317, 27 (1998).
5. Holtz R. L., Provenzano V., Imam M. A. *Overview of Nanophase Metals and Alloys for Gas Sensors, Getters, and Hydrogen Storage* // Nanostructured Materials. 1996. Vol. 7. P. 59–264.
6. Lawrence D. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* // Physical Electronics Industries, 1976. 252 p.
7. Prodromides A. *Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications* // EPFL Thesis, Lausanne, 2002. 168.

КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"



СПРАВОЧНИК ПО ВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ.

КОМПОНЕНТЫ И УСТРОЙСТВА

под ред. Дж. Айхмайера, М. К. Тамма

при поддержке ФГУП «НПП «Алмаз»

перевод с англ. под ред. д. э. н., к. ф.-м. н. Н. А. Бушуева

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2011. — 504 с.
ISBN 978-5-94836-301-1

Цена 975 руб.

В создании книги приняли участие 36 известных специалистов по вакуумной электронике. Несмотря на ограниченный объем, авторам удалось описать принцип работы, технические возможности и области применения основных электровакуумных приборов и устройств, благодаря чему книгу можно использовать в качестве своеобразного справочника или учебного пособия для студентов высших учебных заведений и специалистов, занимающихся вопросами разработки и применения электронных компонентов в различных системах радиоэлектроники.

Книга написана доступным языком, методически сбалансирована, что позволило при редактировании ограничиться минимальным количеством замечаний.

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

☎ 125319, Москва, а/я 91; ☎ +7 (495) 234-0110; ☎ +7 (495) 956-3346; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru