

55. Заявка 4265730 США, МКИ<sup>3</sup> С23С 15/00. Устройство для обработки поверхности при использовании плазмы, генерируемой в СВЧ-разряде.

56. Петров Г.В., Иванцова Н.Д., Сысоев Б.И. Технологические основы получения и электрические характеристики тонких нитрированных слоев в элементах интегральных схем // Обзоры по электронной технике. Сер.3. Микроэлектроника. Вып. 6(1315). М., ЦНИИ “Электроника”, 1987.

Поступила 16.08.2000

### Summary

Microwave plasma discharge applications in manufacturing of microelectronic products are reviewed. Some characteristics and material treatment conditions with microwave discharge technologies are considered.

В.Ф. Соколов, Ю.А. Соколова, Д.В. Мартынов, М.А. Александров

## РАСЧЕТ СКОРОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ АКТИВИРОВАНИИ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭМИТТЕРОВ

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153460, Россия*

Важнейшим условием стабильной работы вторичных электронных умножителей со сплавными динодами из магниевой и бериллиевой бронзы является оптимизация процесса активирования динодов, который состоит в прогреве исходного сплава в окислительной среде. Параметрами такого процесса являются температурный режим, время прогрева, состав и давление остаточных газов. В ходе термической обработки динодов возможно протекание целого ряда процессов: диффузия легкой компоненты сплава на поверхность; встречная диффузия окислителя в сплаве, реакции окисления магния и бериллия на поверхности образующегося оксида, в его толще и в объеме сплава; испарение легкой компоненты с поверхности слоя оксида. При этом испаряющийся металл может попадать на изоляцию между динодами и вызывать утечки тока, что снижает коэффициент усиления ВЭУ. Такое явление наблюдалось нами ранее в работе [1]. С целью предотвращения этого эффекта необходимо проводить процесс активирования таким образом, чтобы весь металл, появившийся на поверхности динода в результате диффузии из глубины сплава был полностью окислен, а для определения условий, позволяющих достичь этого результата, необходимо иметь сведения о скоростях диффузии и окисления магния и бериллия в процессе активирования. Настоящая работа посвящена получению таких данных.

Число атомов металла, продиффундировавших через единицу поверхности сплава за время  $\tau$ , рассчитывалось из выражения

$$S = 2C_0 \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}, \quad (1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация атомов металла в объеме;  $D$  – коэффициент диффузии.

Выражение (1) представляет собой решение уравнения Фика

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad (2)$$

При граничных условиях

$$C|_{x \leq 0} = 0 \quad C|_{x=0} = const$$

и начальных условиях

$$C|_{\tau=\tau_0} = C_0 \quad (3)$$

© Соколов В.Ф., Соколова Ю.А., Мартынов Д.В., Александров М.А., Электронная обработка материалов, 2001, № 3, 78–83.

Коэффициент диффузии определяется выражением

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

где  $D_0$  – коэффициент диффузии при бесконечно большой температуре,  $E$  – энергия активации.

Следует отметить, что в литературе имеется очень мало данных, необходимых для расчетов скоростей диффузии в металлах и сплавах. Для диффузии магния в бронзе CuAlMg в интервале температур 400–500°C нами использованы наиболее надежные значения  $D_0 = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $E = 134,6 \text{ кДж/моль}$ , взятые из работы [2]. Расчет проводился для температур 410–450°C и временах активирования до 14 час при содержании магния в сплаве 1–4 %, которое определяло начальную концентрацию  $C_0$ . Такие параметры соответствуют активированию вторичных электронных умножителей по стандартной технологии; прогрев динодов в этом случае проводится при давлении остаточных газов  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  Па. Скорость диффузии магния выражали через толщину образующегося на поверхности оксида магния с учетом соотношения удельных весов оксида и металла в предположении его полного окисления. Полученные результаты для четырех значений температур и содержания магния в сплаве 1 и 3 % представлены на рис.1.

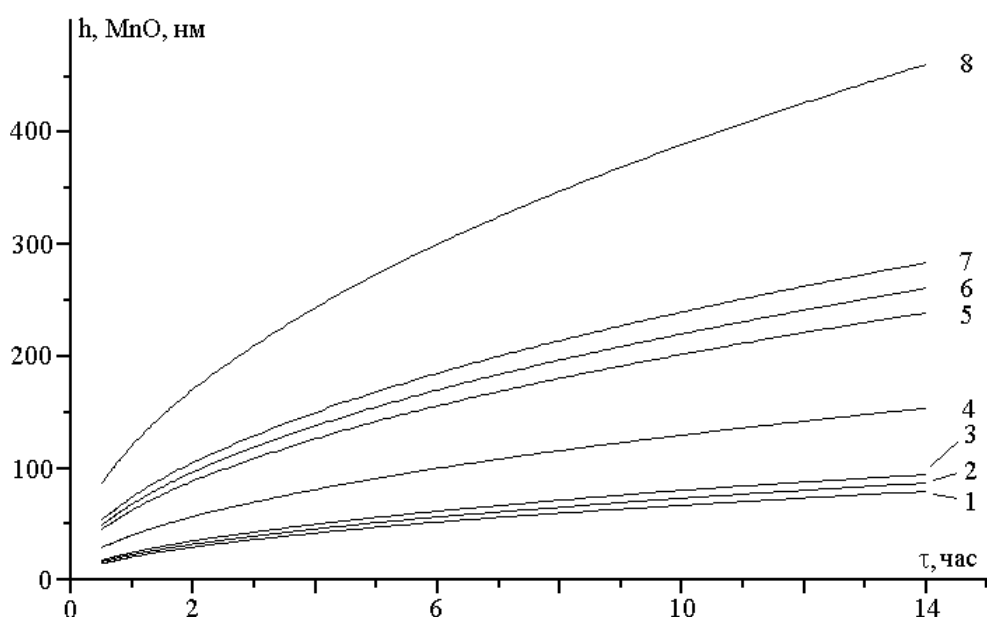


Рис. 1. Скорость образования пленки оксида магния в процессе диффузии (1–4) – 1 % Mg, (5–8) – 3 % Mg, 1, 5 – 410°C, 2, 6 – 415°C, 3, 7 – 420°C, 4, 8 – 450°C.

Для соблюдения условия полного окисления магния необходимо, чтобы скорость окисления была по крайней мере равна скорости диффузии. Окисление металла, находящегося в твердом состоянии, в основном определяется строением оксидной фазы и диффузией кислорода через окисную пленку и может протекать по линейному, параболическому или логарифмическому законам [3]. Наиболее изучен механизм окисления магния в кислороде, хотя и здесь возникают сложности, связанные с отсутствием необходимых данных для расчета. Эмпирическим путем установлено, что при давлениях меньше 1,33 Па и температурах 400 – 450°C процесс окисления магния идет по линейному закону [3, 4]

$$\Delta m = K \tau, \quad (5)$$

где  $\tau$  – время окисления,  $\Delta m$  – приращение массы,  $K$  – константа, характеризующая металл и его оксид и являющаяся функцией температуры и давления окисляющей среды. Константа скорости окисления магния кислородом определяется выражением

$$K = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (6)$$

где по данным [3, 4] для магния  $A = 1,7 \cdot 10^6 \text{ г/см}^2 \text{ с}$ ;  $Q = 211090 \text{ Дж/г атом}$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Зависимость  $K$  от давления при линейном законе окисления невелика и ею обычно пренебрегают.

Для удобства сравнения результатов расчета с данными по диффузии магния на поверхность сплава скорость окисления пересчитывалась на толщину пленки оксида через атомные веса магния и кислорода и плотность металла.

На рис. 2 скорости диффузии и окисления магния сравниваются между собой для температур 420 и 450 °С при содержании магния в сплаве 1 и 2 %. Из рис.2 видно, что в первые 5 часов активирования при температуре 450 °С и в первые 9 час при 420 °С скорость образования пленки MgO за счет диффузии атомов магния на поверхность в предположении его полного окисления существенно превышает скорость образования пленки в остаточных газах за счет взаимодействия с магнием окислителя в процессе диффузии его сквозь слой оксида. Для обеспечения полного окисления магния с поверхности необходим избыток кислорода в процессе активирования. Чтобы определить необходимое для этого давление кислорода, поступали следующим образом.

Скорость прибытия молекул газа – окислителя на поверхность сплава из газовой фазы зависит от температуры  $T$ , давления  $P$  и молекулярного веса  $M$  окисляющего газа.

$$R = 10^{22} \frac{P [\text{мм.рт.ст.}]}{\sqrt{M \cdot T}} \quad (7)$$

Такие величины рассчитаны для давления кислорода ( $1,33 \cdot 10^{-4}$  – 133,3 Па) и температур 410 – 450°С. На рис. 3 сравниваются между собой следующие величины: число молекул окислителя  $R'$ , подводимых из газовой фазы к поверхности сплава за время  $\tau$ , вычисленное из скорости  $R$ ; число атомов магния  $S$ , диффундирующих на поверхность сплава за время  $\tau$ ; рассчитанное из выражения (1); число окисленных атомов магния  $S'$  за время  $\tau$ , оцененное по скорости окисления из рис. 2.

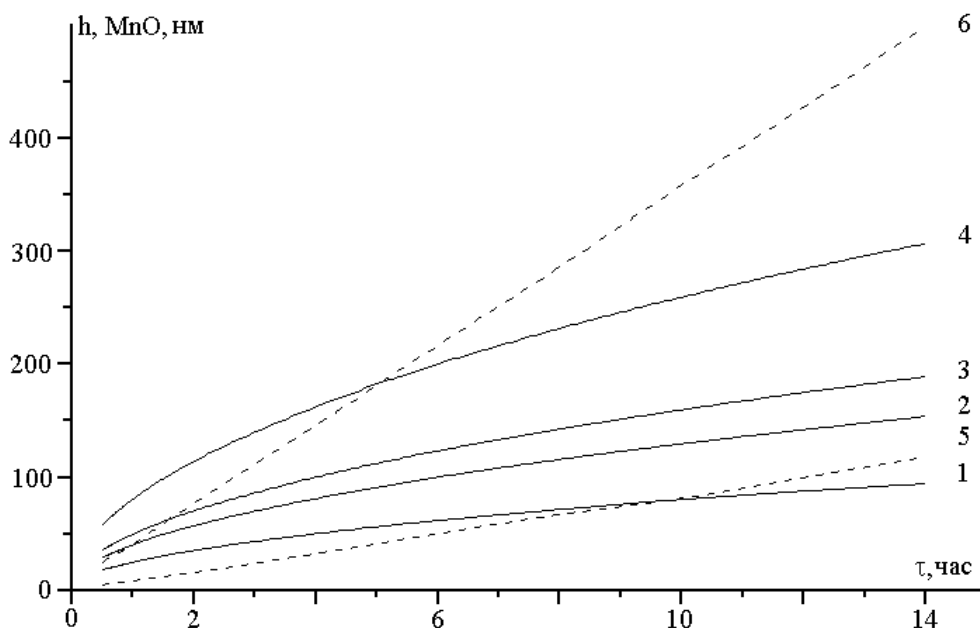


Рис. 2. Сравнение скоростей диффузии и окисления магния (1–4) – диффузия 5, 6 – окисление; 1, 5 – 420°С, 2, 4, 6 – 450°С, 1, 2 – 1 % Mg, 3, 4 – 2 % Mg.

Все эти величины отнесены к единице поверхности сплава и представлены на рис. 3 для двух температур – 420 и 450°С. Из рис. 3,а видно, что хотя, казалось бы, уже при  $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$  Па подводимых молекул окислителя должно хватать для образования MgO, реальная скорость окисления при температуре 420°С оказывается значительно ниже при всех временах активирования и заданных количествах магния в сплаве. Таким образом, для обеспечения полного окисления магния необходима подача кислорода при давлении порядка  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па практически на всем протяжении прогрева сплава. Однако при этом наряду с образованием MgO может происходить окисление меди и появляются участки со слишком толстым слоем оксида; при обстреле их электронами возникает отрицательный заряд на поверхности, что может приводить к искажению распределения потенциала в

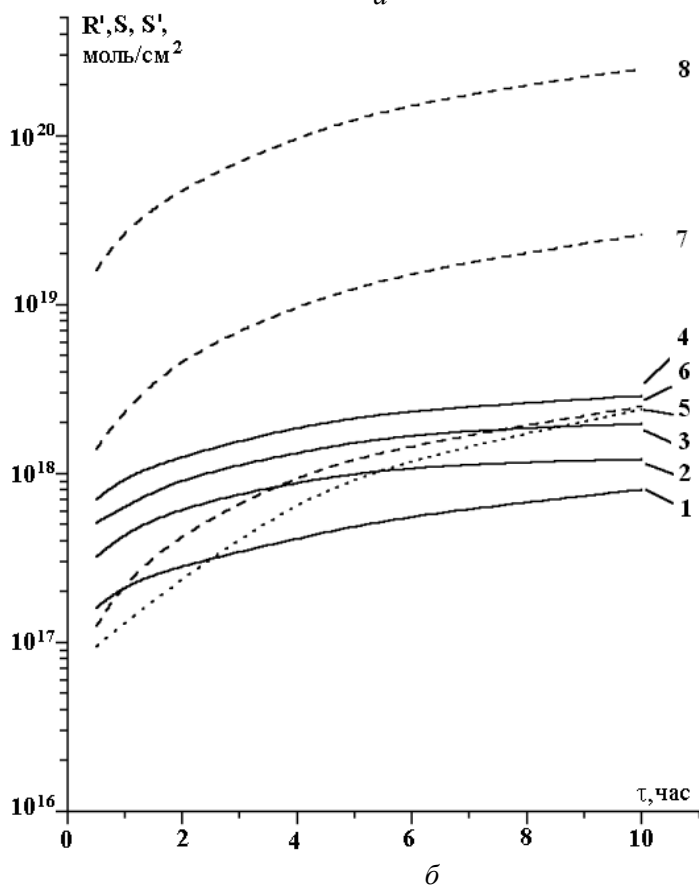
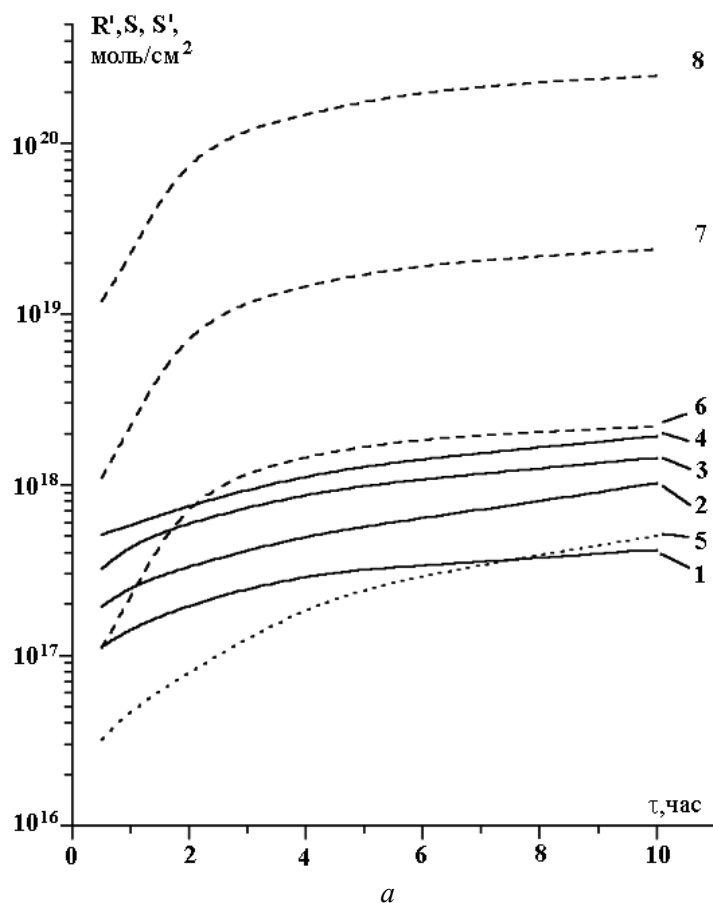


Рис. 3. Сравнение количества атомов магния, диффундирующих на поверхность, с количеством окисленных атомов и молекул окислителя, подводимых к поверхности сплава: а – 420°С, б – 450°С (1–4) – скорость диффузии, 1 – 1% Mg, 2 – 2% Mg, 3 – 3% Mg, 4 – 4% Mg, 5 – скорость окисления, (6–8) – скорость подвода молекул кислорода 6 –  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па, 7 –  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па, 8 –  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па.

приборе. Кроме того, избыточный кислород может окислить весь необходимый "сверхстехиометрический" магний, содержащийся внутри слоя и обеспечивающий его полупроводниковые свойства. Поэтому добавлять избыток кислорода желательно лишь на начальном этапе, а затем следует проводить активирование в остаточных газах. Такой процесс можно осуществить при температуре 450°C и использовании сплава с содержанием магния 1–2%, поскольку здесь диффузия преобладает над окислением лишь в первые 3–5 часов активирования (рис. 3,б).

Расчеты скорости диффузии и окисления бериллия проводились при следующих параметрах процесса активирования: температура 750, 850, 950°C, время 15–120 мин, содержание бериллия в бронзе 1–4%. Для бериллия ситуация с литературными данными, необходимыми для расчетов, еще хуже, чем для магния. Мы использовали данные, приведенные в [5] для диффузии бериллия в чистой меди:  $D_0 = 2,32 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $Q = 117,04 \text{ кДж/моль}$ . Рассчитанные скорости диффузии, выраженные через толщину образующейся пленки  $\text{BeO}$ , показаны на рис. 4. Вид полученных зависимостей, как и в случае магния, типичен для процесса диффузии. Что касается окисления, то в отличие от магния процесс окисления бериллия идет по параболическому закону [3]

$$7 \Delta m^2 = K_p \tau, \quad (8)$$

где  $K_p$  – константа скорости окисления;  $\tau$  – время проведения процесса.

Опытным путем установлено, что если выразить константу  $A$  в уравнении Аррениуса (6) через увеличение толщины пленки оксида, то  $K_p$  подчиняется уравнению

$$K_p = 0,058 \exp \left[ -\frac{259160}{RT} \right], \quad (9)$$

где энергия активации выражена в Дж/моль.

Рассчитанные скорости окисления приведены на рис. 4, откуда видно, что при температуре 850°C и концентрации бериллия в сплаве 1–2% за время 1,5–2 часа можно достичь полного окисления бериллия и получить заданную толщину оксидной пленки порядка 100–300 нм.

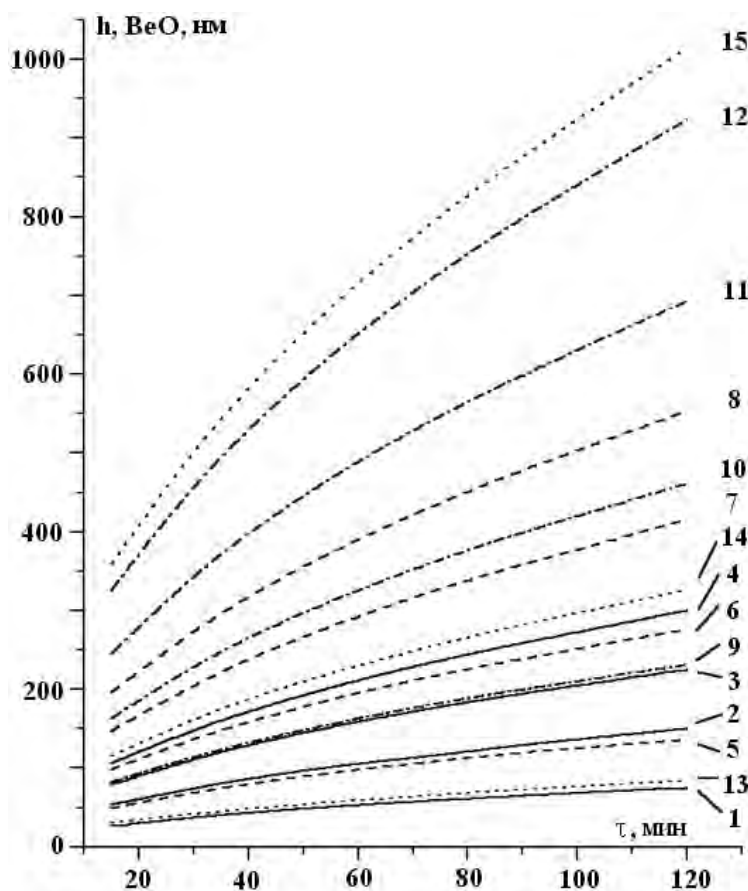


Рис. 4. Сравнение скоростей диффузии и окисления бериллия: (1–12) – диффузия, (13–15) – окисление; 1, 5, 9 – 1% Be, 2, 6, 10 – 2% Be, 3, 7, 11 – 3% Be, 4, 8, 12 – 4% Be; (1–4, 13) – 750°C, (5–8, 14) – 850°C, (9–12, 15) – 950°C.

Нами был измерен коэффициент вторичной эмиссии ВЭУ с диодами из магниевой бронзы после их прогрева в остаточных газах и в условиях дополнительной подачи кислорода на начальном этапе активирования. Для вакуумной обработки макетов ВЭУ использовался модифицированный откачной пост КРИОП-3000 с форвакуумным насосом ВН-461-М и магниторазрядным насосом НМД-0,063. Давление остаточных газов измерялось вакуумметром ВИТ-3, состав газовой атмосферы контролировался омегатронным масс-спектрометром ИПДО-1. Для испытания электрических параметров ВЭУ использовался источник высокого напряжения из состава управляющей стойки, позволяющий получать напряжения от 2,2 до 2,8 кВ при токе нагрузки до 1 мА. Напряжение на диоды подавалось с помощью делителя, собранного из сопротивлений по 3 МОм. Ток первого диода измерялся электрометрическим усилителем У1-2. Выходной ток ВЭУ измерялся усилителем постоянного тока Ф-195. Коэффициент вторичной эмиссии рассчитывался по известной зависимости

$$\frac{I}{I_0} = \sigma^n, \quad (10)$$

где  $I_0$  – ток, подаваемый на первый диод ВЭУ;  $I$  – ток, измеряемый на последнем диоде;  $\sigma$  – коэффициент вторичной эмиссии;  $n$  – количество диодов (в нашем случае равно 10).

Полученные нами значения коэффициента усиления составили для макетов, обработанных в остаточных газах,  $5,0 \cdot 10^3$  и  $4,1 \cdot 10^4$ , а для прибора с добавлением кислорода  $1,0 \cdot 10^6$ . Эти данные соответствуют величине  $\sigma$ , равной 1,6; 1,8 и 4,0. Таким образом, введение избытка кислорода в процессе активирования может приводить к увеличению коэффициента вторичной эмиссии в 2,2–2,5 раза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов В.Ф., Соколова Ю.А., Рыбина О.А., Бауткина Л.А. Исследование процесса активировки вторичных электронных эмиттеров // Тезисы докладов 3-й Харьковской вакуумной конференции совместно с Семинаром – совещанием "Системы откачки ускорителей и термоядерных реакторов", Харьков, 1993.
2. Лепешинская В.Н., Борисов В.Л., Перченко Г.М. Вторично-эмиссионные характеристики эффективных эмиттеров на основе сплавов в широком диапазоне первичных электронов // Радиотехника и электроника. 1960. Т. 5. Вып. 10. С. 1636–1642.
3. Туровцева З.М., Кунин Л.Л. Анализ газов в металлах. М.-Л., 1959.
4. Эйдензон М.А. Магний / Учебник для вузов. М., 1969.
5. Папиров И.И., Тихинский Т.Ф. Физическое металловедение бериллия. М., 1968.

Поступила 10.011.2000

#### Summary

The activation procedure of secondary electron emitters with alloyed bronze electrodes containing Mg and Be is studied. Diffusion and oxidation velocities of these metals during alloy heat treatment at low residual gas pressure are calculated. The procedure of oxygen adding is proposed to increase secondary electron emission coefficient.