

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет»

*На правах рукописи*

МИНКИН Александр Михайлович

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ  
ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА  
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ЧЕРЕЗ  
ТЕКСТУРИРОВАННОЕ МОЛИБДЕНОВОЕ ПОКРЫТИЕ**

05.17.01 Технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Кетов Александр Анатольевич

Пермь – 2020

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Конструктивные особенности микромеханических акселерометров ...	11
1.2. Технология индивидуального формообразования, применяемая для изготовления деталей из кварцевого стекла.....	14
1.3. Альтернативные технологии микрообработки деталей из стекла.....	17
1.4. Травление кварцевого стекла в растворах на основе фтороводородной кислоты.....	20
1.5. Материалы защитной маски .....	24
1.6. Молибден: структура и свойства.....	29
1.7. Методы формирования молибденовых покрытий.....	31
1.8. Основы процесса магнетронного распыления .....	33
1.9. Особенности роста пленок молибдена .....	35
1.9. Внутренние напряжения в пленках молибдена .....	37
1.10. Выводы по главе.....	39
2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
2.1. Предварительная подготовка подложек .....	41
2.1.1. Подготовка перед напылением .....	41
2.2. Метод нанесения пленок .....	42
2.2.1. Установка для вакуумного нанесения пленок серии НИКА 2012ТН .....	42
2.2.2. Технологические режимы осаждения пленок молибдена .....	44
2.3. Аналитические методы исследования .....	46
2.3.1. Оптическая микроскопия .....	46

2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия.....	47
2.3.3. Оптическая профилометрия.....	48
2.3.4. Рентгеновский дифракционный анализ.....	49
2.3.5. Инструментальное индентирование.....	52
2.4. Численные методы исследования.....	54
2.4.1. Моделирование процессов формирования текстуры.....	54
2.4.2. Изменение химического потенциала при магнетронном распылении.....	56
2.4.3. Квантово-химическое моделирование адсорбции атомов молибдена на поверхности (001) $\alpha$ -кварца.....	57
2.5. Выводы по главе.....	61
3. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МАГНЕТРОННЫХ ПЛЕНОК ИЗ МОЛИБДЕНА.....	62
3.1. Адсорбция атомов молибдена на поверхности (001) $\alpha$ -кварца.....	62
3.1.1. Энергия поверхности (001) $\alpha$ -кварца.....	63
3.1.2. Энергия адсорбция атомов молибдена.....	65
3.2. Рост пленок молибдена на аморфной подложке.....	69
3.2.1. Исследование морфологии поверхности и микроструктуры.....	70
3.2.2. Исследование кристаллографической текстуры.....	73
3.2.3. Модель образования зародышей с определенной кристаллографической ориентацией на аморфной подложке.....	75
3.2.4. Формирование текстуры роста.....	80
3.3 Свойства пленок молибдена.....	81
3.3.1. Исследование размеров областей когерентного рассеяния и микрореформаций.....	81

3.3.2. Исследование механических свойств .....	83
3.3.3. Исследование процессов образования точечных дефектов на поверхности подложки из кварцевого стекла .....	85
3.4. Выводы по главе.....	90
4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР КВАРЦЕВОГО ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ .....	91
4.1. Групповая технология глубокого объемного травления деталей из стекла.....	91
4.2. Технико-экономическая оценка эффективности результатов внедрения групповой технологии получения деталей из стекла.....	99
4.4. Выводы по главе.....	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	101
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	103
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	116

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Кварцевые акселерометры являются перспективными приборами современной микросистемой техники, которые позволяют измерять линейное ускорение подвижных объектов. Акселерометры находят широкое применение в авиации и ракетно-космической технике, а также в системах управления автомобилями и в системах навигации и ориентации судов, благодаря высоким точностным характеристикам. В настоящее время решены основные вопросы принципов конструирования акселерометров, однако, на первый план выступает проблема реализации технологических процессов изготовления чувствительного элемента датчика из кварцевого стекла.

В России для получения кварцевого чувствительного элемента акселерометра используют технологию индивидуальной обработки заготовок с применением пицеиновой маски. В данной технологии используется большое количество трудоемких ручных операций, что ведет к низкому качеству деталей и невысокому проценту выхода годных изделий.

Использование современной технологии объемной микрообработки, основанной на базовых планарных технологиях микроэлектроники и включающей в себя процессы осаждения материала маски, формирование топологического рисунка и удаление материала, позволит существенно уменьшить стоимость кварцевых акселерометров.

**Степень разработанности темы исследования.** Проблеме, затрагивающей формообразование микроструктур на поверхности подложки кварцевого стекла, посвящены многочисленные работы как отечественных, так и зарубежных ученых. Существенный вклад в изучении этого вопроса внесли работы зарубежных ученых С. Piescu, D. C. S. Bien, J.Y. Jin, S. Yoo, I. Steingoetter, H. Fouckhardt. В Российской Федерации разработкой и совершенствованием технологий микрообработки стекла занимаются научные коллективы ОАО «Научно исследовательский институт физических измерений» (г. Пенза), АО «Российские космические системы» (г. Москва), Филиал ФГУП «ЦЭНКИ» - «НИИ Прикладной механики имени В.И. Кузнецова» (г. Москва).

Таким образом, разработка современной технологии, обеспечивающей технические требования, предъявляемые к деталям из кварцевого стекла сложной пространственной формы, является **актуальной задачей** и имеет **научную и практическую ценность**.

Тема диссертации соответствует паспорту специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ: пункт 2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов».

**Целью диссертационной работы является** разработка технологических основ получения кварцевого чувствительного элемента акселерометра методом химического травления во фтороводородной кислоте через текстурированное защитное молибденовое покрытие.

Для достижения этой цели в диссертационном исследовании были сформулированы следующие **задачи**:

- разработка технологических основ формообразования структур кварцевого чувствительного элемента методом химического травления через текстурированное защитное молибденовое покрытие;
- оценка влияния кристаллографической текстуры и микроструктуры пленок молибдена на появление в процессе химического травления точечных дефектов на поверхности подложки из кварцевого стекла;
- исследование особенности зарождения ориентированных кристаллитов молибдена на аморфной подложке;
- установление зависимости структуры и текстуры от технологических параметров процесса магнетронного распыления на постоянном токе.

**Научная новизна работы** заключается в том, что:

1. Впервые установлено, что независимо от уровня пересыщения в системе значительное количество кристаллитов молибдена, сформированных на начальной стадии осаждения, будет иметь ориентацию (110).

2. Выявлено, что снижение количества точечных дефектов (пинголов) на поверхности стекла после химического травления наблюдается у защитных

молибденовых покрытий, характеризующихся не только низким уровнем микродеформаций, но и текстурой роста (211), которая формируется в результате перестройки текстуры зарождения (110) в процессе роста пленки.

3. Установлено, что повышение давления рабочего газа при магнетронном распылении в диапазоне от 0,39 Па до 0,74 Па снижает на 30-40 % толщину пленки молибдена, при которой происходит смена начальной текстуры (110) на текстуру роста (211).

### **Теоретическая значимость работы**

Полученные в диссертационной работе данные позволили установить некоторые закономерности формирования ориентированных пленок молибдена в процессе магнетронного распыления.

### **Практическая значимость работы:**

1. Разработана и практически реализована оригинальная технология изготовления чувствительного элемента акселерометра, отличающаяся применением процессов фотолитографии и химического травления с использованием текстурированного защитного молибденового покрытия, а также наличием алмазно-абразивной обработки кромки деталей в сочетании с химическим травлением.

2. Определены технологические режимы осаждения текстурированной защитной молибденовой маски. Маска, обладающая достаточной пластичностью, низким уровнем микродеформаций решетки, текстурой роста (211) позволяет выполнять бездефектное глубокое травление кварцевого стекла.

3. Разработана методика оценки уровня пересыщения  $\Delta\mu$  для процесса магнетронного распыления. Проведен анализ влияния технологических параметров, таких как мощность разряда, давление рабочего газа, на величину  $\Delta\mu$ .

4. Выполнены расчеты энергии адсорбции молибдена на отрелаксированной и гидроксильной модельной поверхности (001)  $\alpha$ -кварца, которые могут быть использованы для прогнозирования тенденции зародышеобразования молибдена на поверхности диоксида кремния.

## **Методология и методы исследования**

При выполнении работы проводились теоретические и экспериментальные исследования осажденных пленок молибдена. Вычислена из первых принципов энергия адсорбции молибдена к поверхности оксида кремния. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа были изучены микроструктура (морфология и размер кристаллитов), кристаллографическая текстура, фазовый и элементный состав пленок. Проведены исследования физико-механических свойств пленок (твердость, модуль упругости) и их поведения во фтороводородной кислоте (площадь точечных дефектов).

### **Положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Основы технологии формообразования многоуровневых объемных деталей кварцевого акселерометра методом химического травления через текстурированную защитную молибденовую маску.

2. Совокупность результатов, раскрывающих закономерности влияния текстуры, микроструктуры и микродеформаций на появление в процессе травления точечных дефектов на поверхности стекла.

3. Методика и результаты оценки уровня пересыщения при магнетронном распылении и работы образования на аморфной подложке трехмерных зародышей с ориентацией (*hkl*).

4. Результаты исследований зависимости морфологии, кристаллографической текстуры, размеров кристаллитов и микродеформаций от технологических параметров магнетронного распыления.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением современного оборудования и апробированных методов исследования, а также воспроизводимостью экспериментальных результатов.

### **Внедрение результатов**

Результаты работы использованы в разработке и внедрении технологии изготовления кварцевого чувствительного элемента акселерометра на предприятии ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная



компания», г. Пермь и подтверждены актом внедрения №66/61-30-а от 17.02.2020 (приложение 1). По результатам внедрения технологии созданы опытные образцы кварцевых акселерометров, применяемые в навигационных системах.

Работа выполнялась при поддержке программы «УМНИК» АО «ПНППК» дог. №36/0-70-Д от 30.08.2017 г. «Технология прецизионного травления стекла».

### **Апробация результатов**

Основные результаты диссертационной работы были освещены и подвергались обсуждению в рамках: VI Международной конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии» (Россия, г. Ижевск, 4-6 апреля 2017 г.); II Международной научно-практической конференции «Технические науки: научные приоритеты учёных» (Россия, г. Пермь, 25 ноября 2017 г.); VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Россия, г. Пермь, 20-24 мая 2019 г.); XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Россия, г. Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019 г.); LI Международной научной конференции «Актуальные научные исследования в современном мире» (Украина, г. Переяславль-Хмельницкий, 26-27 июля 2019 г.).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 10 работ, из которых 2 работы опубликованы в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных изданий и 2 работы в журналах, индексируемых в международных реферативных базах: Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts и GeoRef.

**Личный вклад автора** состоит в постановке задач исследования, обработке и анализе результатов, определении толщины пленок методом оптической профилометрии, разработке методики оценки защитных свойств пленки, написании тезисов докладов и статей по теме диссертации.

Образцы были получены совместно с Ларионовым Д.Д., численные расчеты энергии адсорбции молибдена в программе Quantum Espresso проведены

совместно с к.х.н. Васяниным А.Н., численные расчеты работы образования зародышей выполнены совместно с д.х.н. Козловым В.М.

**Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 104 наименований, 1 приложения. Общий объем диссертации 116 страниц, включая 51 рисунок и 15 таблиц.

## 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

### 1.1. Конструктивные особенности микромеханических акселерометров

С начала XXI века и до настоящего времени одним из наиболее динамично развивающихся направлений мировой промышленности является микросистемная техника [1]. Иницирующим фактором, способствующим динамичному развитию микросистемной техники, стало появление «микроэлектромеханических систем» - МЭМС. МЭМС - это технологии и устройства, в которых комбинируются механические и электрические компоненты. МЭМС устройства изготавливаются на основе групповой планарной технологии обработки интегральных микросхем и могут иметь размеры от нескольких микрон до нескольких миллиметров [2]. Преимуществом таких датчиков является компактность, экономичность, надежность и массовость.

Разработка инерциальных МЭМС-датчиков (МЭМС-гироскопы, МЭМС-акселерометры) является одним из приоритетных направлений развития микросистемной техники. Микромеханические гироскопы и акселерометры используются в малогабаритных инерциальных навигационных системах, которые применяются в промышленной, потребительской, автомобильной, нефтегазовой, морской, авиационной и оборонной сферах [3].

Наиболее значимым элементом микромеханических гироскопов и акселерометров является маятниковый узел прибора. Далее рассмотрим устройство МЭМС-датчиков на примере компенсационных акселерометров. Конструктивные схемы кварцевых «Q-flex» и кремниевых «Si-flex» акселерометров схожи, однако их маятниковый узел состоит из различных видов чувствительных элементов [4]. Маятниковый узел Q-flex акселерометра изображен на рисунке 1.1.

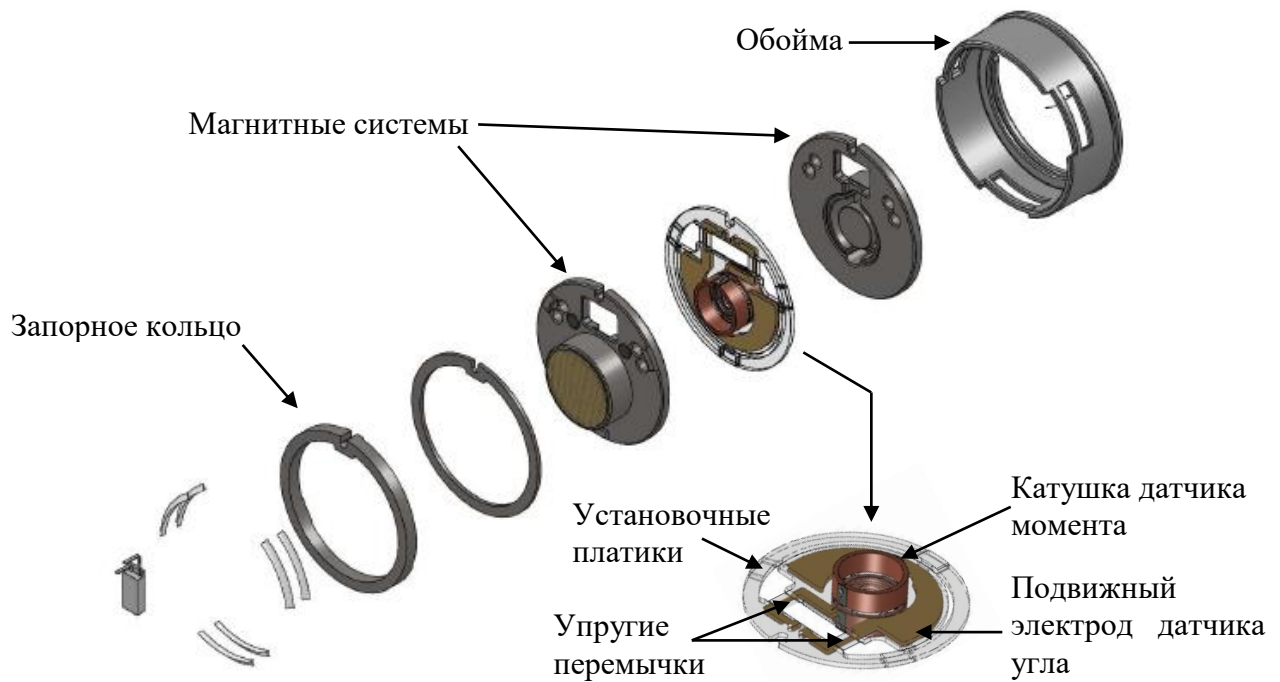


Рисунок 1.1 – Покомпонентное изображение маятникового узла Q-flex акселерометра

Принцип работы компенсационных акселерометров основан на измерении смещения маятникового чувствительного элемента относительно его среднего сечения под воздействием ускорения. Смещение фиксируется дифференциальным емкостным датчиком угла. Подвижным электродом датчика угла является лопасть чувствительного элемента, соединенная с опорной рамкой с помощью двух упругих перемычек толщиной около 20 мкм. Опорная рамка закрепляется на трех установочных платиках, которые образуют воздушный зазор 25 мкм между лопастью чувствительного элемента и поверхностью магнитных систем. Сигнал с датчика угла поступает на усилитель обратной связи, который усиливает и преобразует данный сигнал и направляет его в катушки датчика момента. При прохождении тока через катушку формируется магнитоэлектрическая сила, которая компенсирует инерционную силу, возникающую при ускорении, и возвращает чувствительный элемент в центральное положение. По величине тока, который протекает через катушку, делают вывод о величине ускорения, действующего на акселерометр. Акселерометры позволяют регистрировать

статическое и динамическое ускорения, поэтому их применяют в качестве датчиков виброскорости, угла наклона и ускорения.

Q-flex и Si-flex акселерометры навигационного сегмента должны удовлетворять следующим требованиям:

- диапазон измеряемых ускорений от  $\pm 10$  g до  $\pm 50$  g;
- разрешающая способность порядка 1  $\mu$ g;
- вибрационная погрешность от 25  $\mu$ g/g<sup>2</sup> до 100  $\mu$ g/g<sup>2</sup>;
- диапазон значений рабочей температуры от -65 °C до +85 °C.

В работе [4] представлены результаты сравнительных испытаний Q-flex и Si-flex акселерометров. Было установлено, что использование кварцевого стекла в качестве материала чувствительного элемента позволяет обеспечить более высокие точностные характеристики приборов. В то же время кремниевый чувствительный элемент имеет ряд технологических преимуществ перед деталями из стекла, т.к. позволяет применять типовые процессы микроэлектроники, доработанные с учетом специфики производства МЭМС элементов.

Обработка кварцевого стекла сопряжена с необходимостью проведения исследований и разработкой технологического процесса, который с использованием МЭМС технологий и при минимуме ручных операций позволит устранить недостатки кварцевого стекла по сравнению с монокристаллическим кремнием.

## 1.2. Технология индивидуального формообразования, применяемая для изготовления деталей из кварцевого стекла

Одним из способов изготовления чувствительного элемента акселерометра типа Q-flex является химическое травление заготовок деталей через пицеиновую маску [5,6]. Заготовки чувствительного элемента получают резкой кварцевой пластины размером 30x30x0,5 мм (рис. 1.2) методом лазерной обработки с использованием излучения CO<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda=10,6$  мкм), которое приводит к высокоинтенсивному испарению кварцевого стекла или гидроабразивной обработкой, где в качестве режущего инструмента используется смесь воды и абразива, которые подаются с высокой скоростью под высоким давлением [7]. Преимуществом гидроабразивной обработки является отсутствие термического изменения свойства материала заготовки.

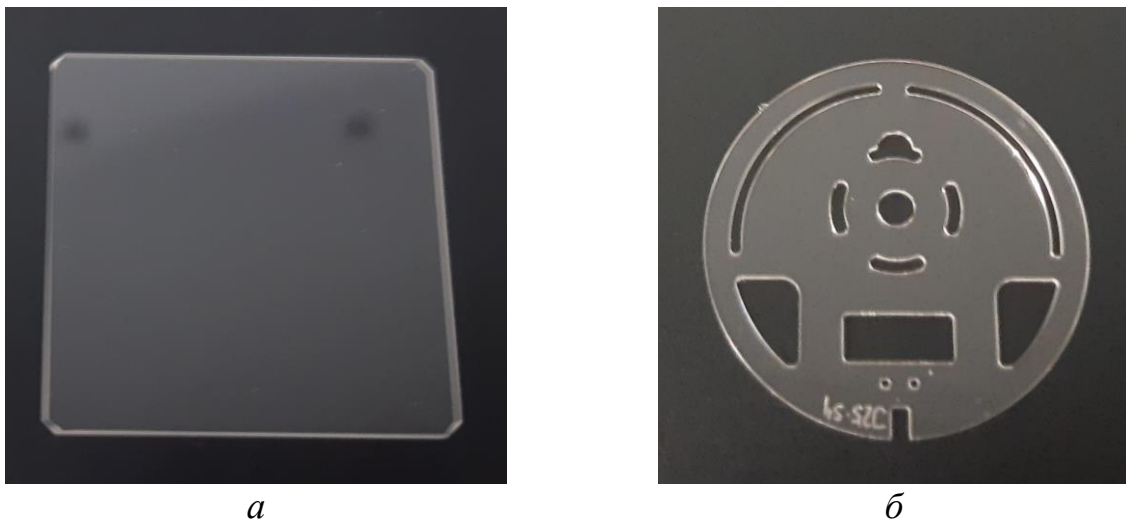


Рисунок 1.2 – Изображение исходной пластины (а) и заготовки чувствительного элемента (б) акселерометра

Для формирования трехуровневой структуры чувствительного элемента на поверхность заготовки последовательно наносят маску из пицеина, контуры которой повторяют геометрию установочных платиков и упругих перемычек (рис. 1.3). Пицеин представляет собой смесь церезина и сосновой канифоли, которая приготовлена в массовом соотношении 1:3 и характеризуется низкой температурой размягчения (менее 50 °С). Нанесение защитной маски из пицеина

на заготовку осуществляют вручную специальным паяльником под оптическим бинокулярным микроскопом.



а



б

Рисунок 1.3 – Изображение чувствительного элемента с защитной маской на этапах формирования платиков (а) и упругих перемычек (б)

Остатки пиццина с открытых участков детали удаляют вручную при помощи ацетона. Затем выполняют химическое травление заготовок в растворах на основе фтороводородной кислоты (HF) с целью получения заданных структурных элементов.

Для удаления с поверхности пицциновой маски используют 1 мас.% раствор щелочи, с последующей обработкой деталей в четыреххлористом углероде при температуре 50 °С.

Традиционная технологическая схема изготовления чувствительного элемента из кварцевого стекла представлена на рисунке 1.4. К недостаткам данного технологического процесса можно отнести:

- низкую степень автоматизации процесса формирования маски с требуемым рисунком, которая оказывает влияние на точность получаемых геометрических размеров. У изготавливаемых деталей длина перемычек может варьироваться от 10 % до 30 %;

- большую величину бокового подтравливания (аспектное соотношение 10:1), в результате проникновения кислоты HF по границе раздела маска-подложка, из-за низкой адгезии пицеина к кварцевому стеклу;
- использование высокотоксичных реагентов: фтористоводородной кислоты (класс опасности - 1 по ГОСТ 12.1.005) и четыреххлористого углерода (класс опасности - 2 по ГОСТ 12.1.005).

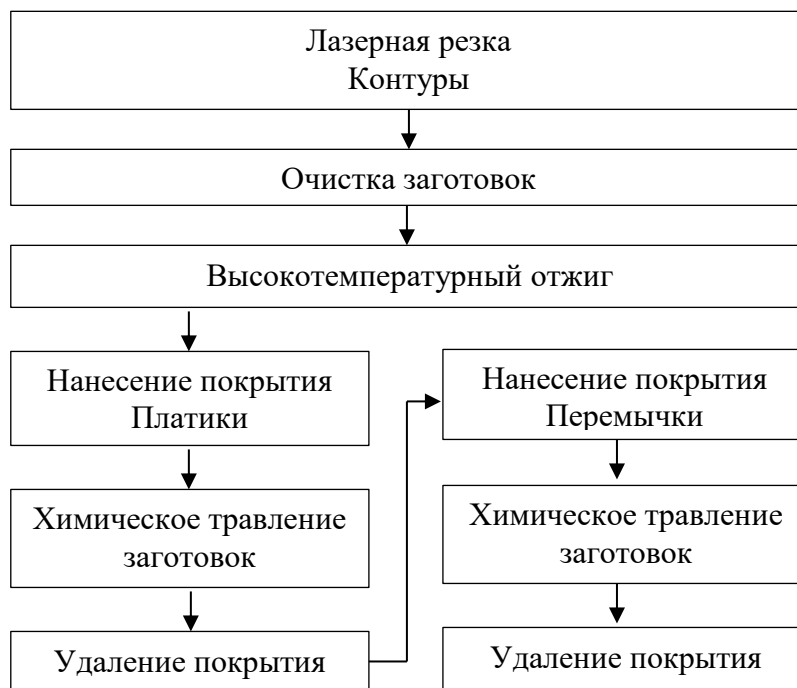


Рисунок 1.4 – Блок-схема изготовления чувствительного элемента из кварцевого стекла

Технология обработки кварцевого стекла с применением пицеиновой маски является несовершенной, потому что используется большое количество трудоемких ручных операций, что ведет к низкому качеству деталей и невысокому проценту выхода годных изделий. Разработка и внедрение в производство новейших технологий микрообработки стекла в период динамичного развития микроэлектроники и микросистемной техники стали особенно актуальными. В настоящее время разработаны несколько альтернативных методов микрообработки стекла: струйно-абразивное, ионное и химическое травление.



### 1.3. Альтернативные технологии микрообработки деталей из стекла

Материал чувствительного элемента акселерометра определяет перечень технологий, которые можно использовать для формирования требуемой топологии изделия. Получение микроструктур на стеклянной пластине возможно при использовании метода фотолитографии с последующим травлением подложки через защитную маску (рис. 1.5).

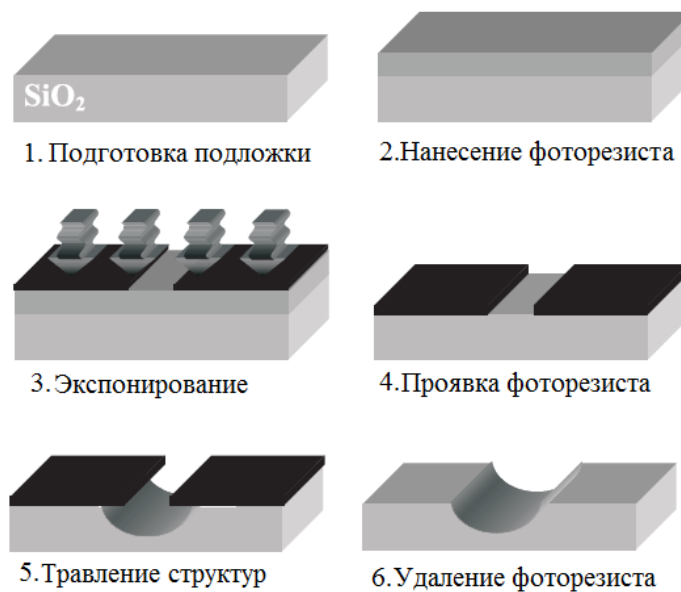


Рисунок 1.5 – Типичный технологический процесс глубокого травления кварцевого стекла

Качество поверхности и точность размеров формируемых структур определяется методом травления. Методы травления стекла разделяются на три типа: струйно-абразивное, ионное и химическое травление [8].

Технология струйно-абразивной обработки основана на удалении материала от подложки за счет струи сжатого воздуха с частицами мелкодисперсного абразивного порошка оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Для того чтобы локализовать область удаления материала - на поверхность стекла наносят маскирующие покрытия, например, сухой пленочный фоторезист высокого разрешения. Скорость травления варьируется от 0,1 мкм/мин до 32,0 мкм/мин. Поверхность стекла после данного вида травления характеризуется высокой шероховатостью около 1 мкм, а профиль травления имеет форму конуса [9,10].

В процессе реактивного ионного травления поверхность стекла бомбардируют ионами, которые уносят материал подложки. Ионное травление осуществляется с использованием газовых сред на основе фторуглеродов и их смесей. Метод реактивного ионного травления позволяет достигнуть высоких аспектных соотношений (ширина: глубина) до 1:40, т.е. возможно получить структуры с вертикальными стенками. Однако данный подход требует дорогостоящего оборудования, высокоселективного материала маски, а скорость травления стекла является крайне низкой, менее 200 нм/мин для кварцевого стекла [9,10].

При жидкостном («влажном») химическом травлении происходит растворение стекла в растворах на основе фтороводородной кислоты. Кварцевое стекло является аморфным материалом, поэтому процесс химического травления носит изотропный характер, в результате профиль структур травления имеет форму дуги окружности. Процесс обеспечивает формирование гладкой поверхности. В большинстве случаев химическое травление одновременно выполняется с двух сторон подложки, что позволяет сформировать симметричные упругие перемычки.

Сравнение характеристик процессов микрообработки стекла представлено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Особенности процессов микрообработки стекла

Параметры	Струйно-абразивная	Химическая	Ионная
Минимальный размер	50	1	0,5
Аспектное соотношение	>2,5	>1	40:1
Шероховатость Ra, мкм	~1	>0,03	>0,01
Скорость, мкм/мин	25	1	0,2
Стоимость оборудования	Низкая	Низкая	Высокая
Производительность	Высокая	Высокая	Низкая
Профиль травления			

Наиболее важными требованиями при изготовлении чувствительного элемента акселерометра являются низкая шероховатость поверхности формируемых упругих перемычек, а также отсутствие повреждений данной поверхности, которые могут быть вызваны бомбардирующими ионами и абразивными частицами. Таким образом, метод химического травления является наиболее перспективным для изготовления чувствительных элементов со сложной объемно-пространственной структурой.

В настоящее время выполняются работы по созданию групповой технологии формирования структуры на поверхности кварцевых пластин через защитную маску из хрома-меди с помощью глубокого изотропного травления во фторсодержащем травителе [6]. Однако, процесс глубокого жидкостного травления ограничивают точечные дефекты (pinholes) и дефекты в виде надрезов (notching defects), которые появляются на краях вытравленных структур (рис. 1.6).

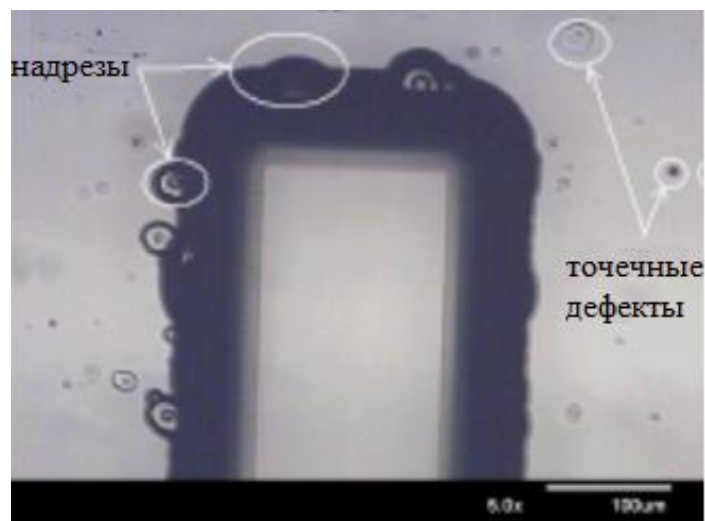


Рисунок 1.6 – Изображение дефектов, наблюдаемых на поверхности стекла после жидкостного травления [11]

Следовательно, актуальной является задача подбора материала маски с определенной структурой, обеспечивающей высокие защитные свойства в коррозионно-агрессивной среде HF.

## 1.4. Травление кварцевого стекла в растворах на основе фтороводородной кислоты

Среди всех доступных на сегодняшний день процессов травления, именно химическое травление остается одним из недорогих и эффективных решений микрообработки кварцевого стекла.

Для глубокого травления кварцевого стекла требуется длительное время, что может привести к образованию точечных дефектов (пинголов) на поверхности стекла в результате диффузии кислоты HF через маскирующее покрытие [12]. Кварцевое стекло характеризуется относительно низкой скоростью травления (рис. 1.7) даже в концентрированной фтороводородной кислоте (47-49 мас.%). Следовательно, для того, чтобы в кварцевом стекле сформировать полость глубиной 300 мкм требуется более 5 часов травления в кислоте HF.

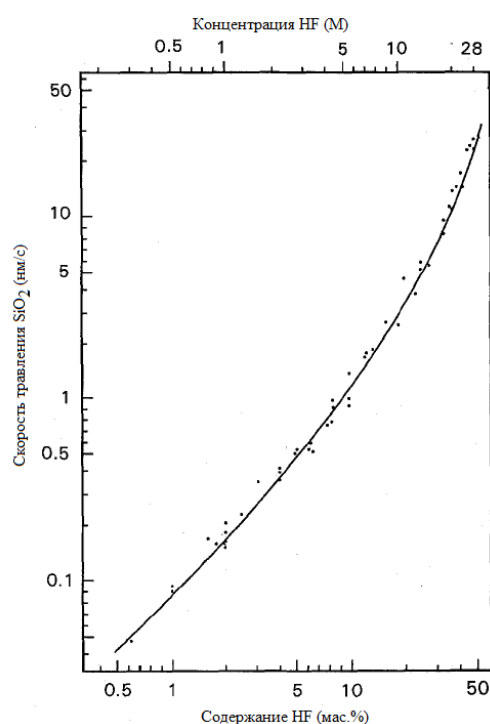
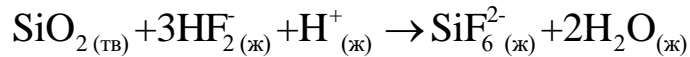


Рисунок 1.7 – График зависимости скорости травления SiO<sub>2</sub> в водном растворе HF при  $23 \pm 2$  °C [13]

Таким образом, важным фактором глубокого травления стекла является скорость травления. Скорость травления зависит от типа стекла, состава раствора травления и его температуры.

Уравнение химической реакции между диоксидом кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и раствором фтороводородной кислоты представлено ниже:



Процесс растворения диоксида кремния реализуется в кинетически контролируемом режиме и имеет величину энергии активации  $E_a \sim 25-40$  кДж/моль [13,14]. Следовательно, стадией, определяющей скорость реакции травления, является разрушение связи O-Si-O в результате адсорбции молекул HF и ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{HF}_2^-$ . Возможным механизмом данной гетерогенной реакции является нуклеофильное замещение, включающее две стадии: протонирование поверхностного атома кислорода, соединенного с атомом кремния, и последующая нуклеофильная атака атома кремния ионом  $\text{HF}_2^-$  или молекулой  $\text{H}_2\text{F}_2$ , как показано на рис. 1.8 [15].

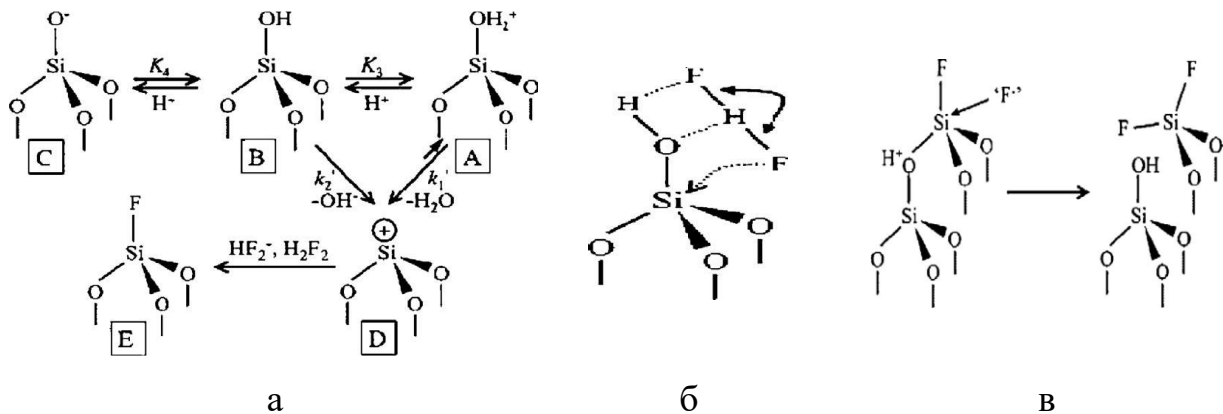


Рисунок 1.8 – Механизм реакции растворения диоксида кремния: замещение  $\text{SiOH}$  на  $\text{SiF}$  (а), реакция отщепления  $\text{OH}^-$  при помощи  $\text{HF}_2^-$  с последующим добавлением  $\text{F}^-$  (б), реакция нуклеофильного замещения с удалением  $\text{SiF}$  (в) [15]

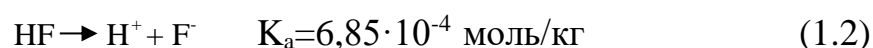
В соответствии с моделью, описанной выше, скорость травления  $R$  в диапазоне pH от -1 до 6-7 может быть выражена:

$$R = (k_0[\text{H}_2\text{F}_2] + k_1[\text{HF}_2^-]) \frac{K_3[\text{H}^+]}{1 + K_3[\text{H}^+] + 1/(K_4[\text{H}^+] + \alpha)} + k_2[\text{HF}_2^-] \frac{K_4[\text{H}^+] + \alpha}{1 + \alpha + \alpha K_3[\text{H}^+] + K_4[\text{H}^+] + K_3 K_4[\text{H}^+]^2} \quad (1.1)$$

где  $k_i$  - константа скорости реакции,  $K_j$  - константа равновесия,  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{H}_2\text{F}_2]$ ,  $[\text{HF}_2^-]$  - равновесные концентрации, моль/л.

Основываясь на результатах исследования механизма реакции, можно отметить, что скорость травления диоксида кремния не является простой функцией концентрации кислоты HF.

Фтороводородная кислота является слабой кислотой, и ее растворы содержат ионы  $H^+$ ,  $F^-$  и недиссоциированные молекулы HF. Более того, молекулы HF способны димеризоваться, а образовавшиеся димеры могут терять один протон, образуя ионы  $HF_2^-$ . Таким образом, вместо одного равновесия, в растворе необходимо рассматривать следующий набор равновесий [16]:



На рисунке 1.9 представлены активности ионов  $H^+$ ,  $F^-$ ,  $HF_2^-$ ,  $H_2F_3^-$  и HF, присутствующие во фтороводородной кислоте в диапазоне концентраций от 0 моль/кг до 6 моль/кг. Отметим, что активность ионов  $F^-$  проходит через максимум при концентрации кислоты около 1 моль/кг, а активности молекул HF и ионов  $HF_2^-$  показывают сходный наклон.

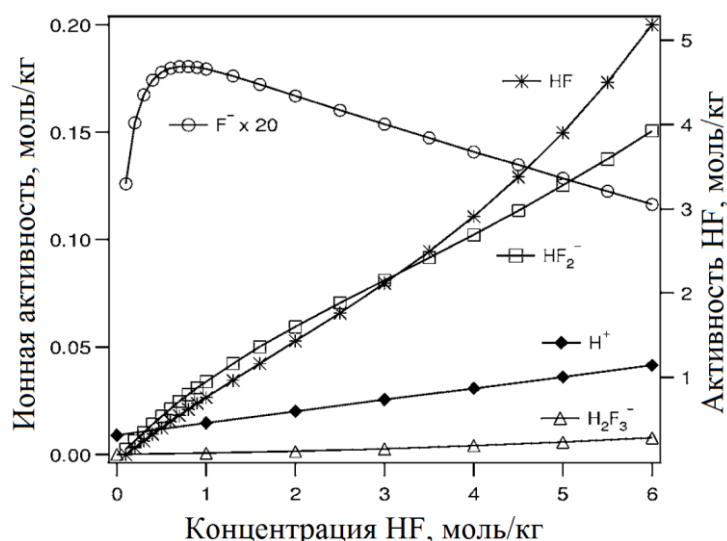


Рисунок 1.9 – Диаграмма активностей компонентов водного раствора HF в диапазоне концентраций от 0 до 6 моль/кг (0-12 мас.%) [16]

Добавление фторида аммония ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) в раствор фтороводородной кислоты приводит к увеличению концентрации ионов  $\text{HF}_2^-$ , а также величины рН. Раствор травления, состоящий из смеси  $\text{NH}_4\text{F}$  (40 мас.%) и  $\text{HF}$  (47-49 мас.%), взятых в различных соотношениях, называется буферным раствором (ВОЕ), и используется в микроэлектронике для удаления диоксида кремния с подложки при формировании топологического рисунка в фотолитографическом цикле. Отметим, что скорость травления в буферном растворе выше, по сравнению с разбавленным раствором кислоты  $\text{HF}$ , той же концентрации, как показано на рис. 1.10.

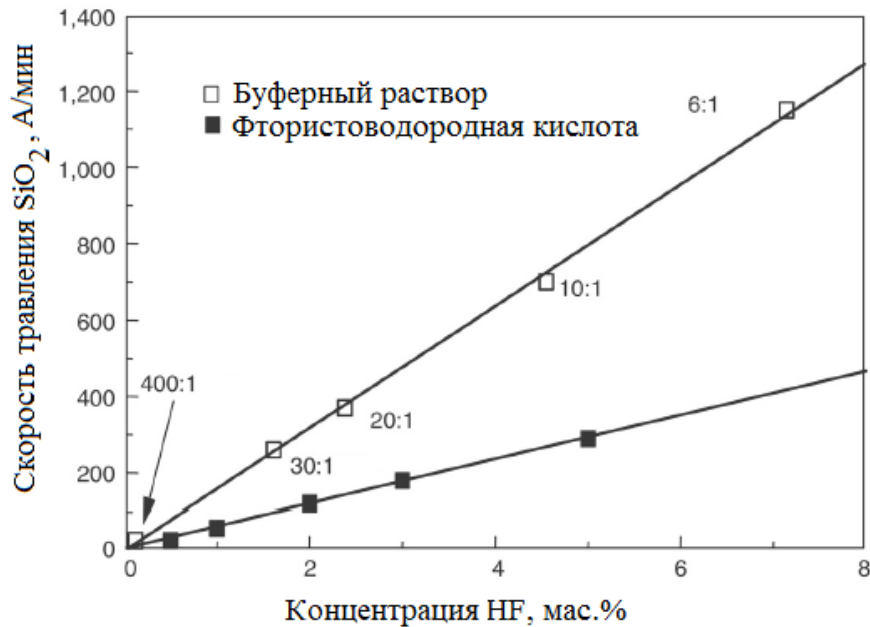


Рисунок 1.10 – График зависимости скорости травления  $\text{SiO}_2$  в водном растворе  $\text{HF}$  и буферном травителе ВОЕ [17]

Величина диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  растворителей также оказывает существенное влияние на диссоциацию фтороводородной кислоты и, следовательно, на скорость травления кварцевого стекла. Как показано на рисунке 1.11 скорость травления уменьшается при добавлении в раствор кислоты  $\text{HF}$  органических растворителей с низким значением  $\varepsilon$  из-за уменьшения концентрации ионов  $\text{HF}_2^-$ .

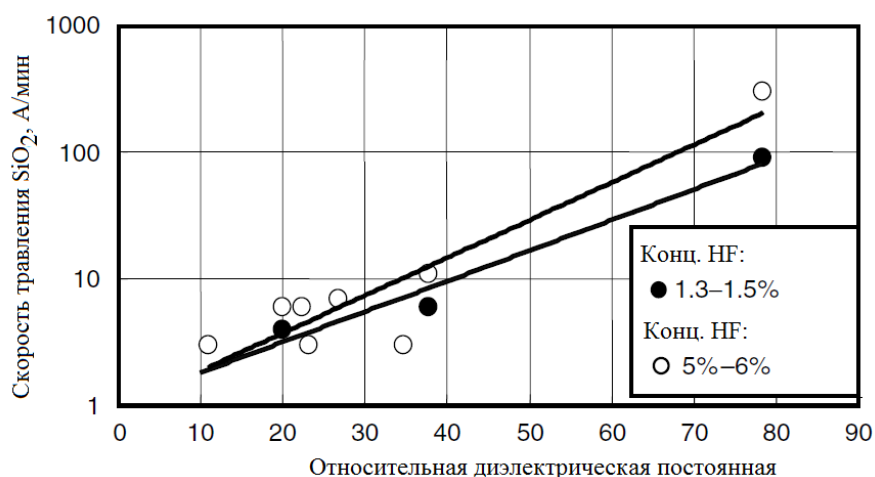


Рисунок 1.11 – График зависимости скорости травления SiO<sub>2</sub> от величины диэлектрической проницаемости растворителей [17]

Введение в раствор HF протогенного растворителя, например, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к увеличению концентрации ионов H<sup>+</sup>, в результате чего повышается скорость травления кварцевого стекла, несмотря на снижение концентрации ионов HF<sub>2</sub><sup>-</sup> [13,18]. При этом более высокая скорость травления кварцевого стекла наблюдается в смеси кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF, вероятно, в результате образования сверхкислоты HSO<sub>3</sub>F [13, 19].

Таким образом, подбор раствора для травления имеет важное практическое значение, так как позволяет осуществить глубокое травление кварцевого стекла в оптимальных условиях.

### 1.5. Материалы защитной маски

Защитная маска в процессах травления кварцевого стекла является одним из определяющих параметров при формировании структурных элементов деталей. К данным маскам предъявляется ряд требований:

- химическая устойчивость к реагентам, растворяющим материал подложки т.е. кварцевому стеклу;
- высокая адгезия к поверхности подложки;
- высокое качество покрытия, т.е. отсутствие трещин и точечных проколов;
- возможность удаления маски без повреждения поверхности подложки.



Выделяют три основных типа материалов маски, включающие пленки фоторезиста, металлов, кремния и его соединений [7,19].

Фоторезист является полимерным материалом, чувствительным к ультрафиолетовому излучению, который используется для осуществления литографических процессов. Фоторезист является одним из наиболее часто используемых материалов при химическом травлении, однако область его применения ограничена. Адгезия фоторезиста является критическим параметром при формировании микроструктур, так как наблюдается относительно большое боковое подтравливание (рис. 1.12), в результате проникновения кислоты HF по границе раздела фоторезист-подложка [20].

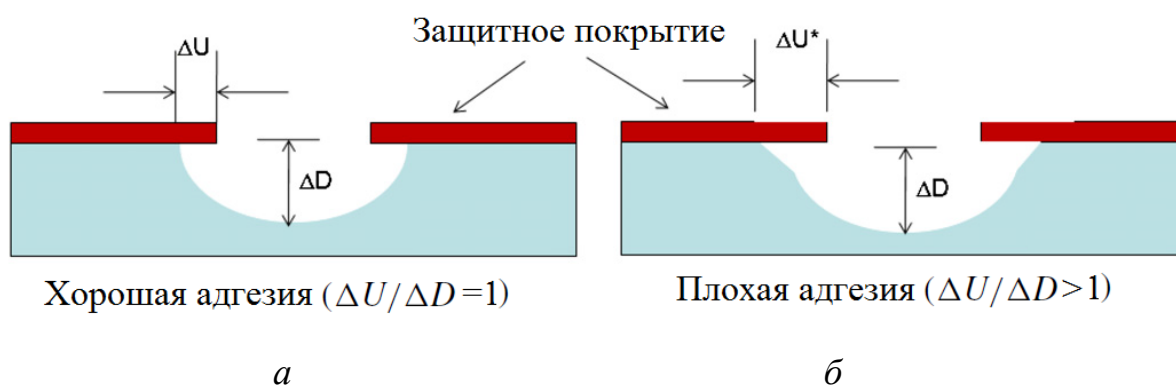


Рисунок 1.12 – Формирование подтравы при изотропном травлении стекла через маску с хорошей (а) и плохой адгезией (б)

При изотропном характере травления, в идеальном случае, величина бокового подтравливания равна глубине травления, т.е. аспектное соотношение  $\Delta U/\Delta D$  равно 1. Данное соотношение зависит от качества адгезии маски к подложке и в случае использования маски фоторезиста соотношение  $\Delta U/\Delta D$  равно 10, что связано с отслоением материала маски вблизи формируемых структур.

Также фтороводородная кислота легко проникает через полимерную маску, в результате чего максимальная глубина травления кварцевого стекла составляет 90 мкм и менее [14]. В работе [21] показано, что использование фоторезиста HFPR от компании ProTEK PSA с поперечно сшитыми молекулами и минимальным свободным объемом позволяет снизить диффузию молекул HF через пленку фоторезиста HFPR и выполнить травление подложки в 49 мас.%

растворе кислоты HF на глубину 600 мкм. Однако также наблюдался значительный боковой подтрав под фоторезист HFPR.

Маскирующее покрытие на основе кремния также широко применяется для травления изделий из стекла, из-за его химической инертности по отношению к фтороводородной кислоте. Скорость растворения кремния составляет 0,3 Å/мин в концентрированной фтороводородной кислоте (48 мас.%) [22]. Пленки аморфного кремния (a-Si) толщиной 0,5 мкм, полученные на основе метода химического осаждения из газовой фазы при низком давлении (LPCVD), характеризуются высокой адгезией к подложке и обеспечивают бездефектное травление кварцевого стекла на глубину более 60 мкм [19]. Поскольку процесс LPCVD выполняется при относительно высокой температуре (600 °C), в пленке a-Si возникают внутренние напряжения величиной до 2000 МПа, что приводит к дефектам в виде надрезов на краях формируемых структур. Подбор толщины покрытия и проведения релаксационного отжига позволяет устранить данный тип дефектов.

Наиболее распространённой металлической защитной маской в процессах микрообработки стекла является многослойная пленочная система, состоящая из адгезионного подслоя хрома Cr (толщиной от 5 нм до 40 нм) и кислотостойкого слоя золота Au (минимальной толщиной 100 нм). Одним из недостатков, присущих гидрофильным пленкам Cr/Au, являются точечные дефекты, которые образуются на поверхности стекла в результате проникновения молекул HF по межзеренным границам и микродефектам пленки [19,12]. Поэтому, в работе [12] используется пленка Cr/Au (с толщиной слоев 30 нм и 400 нм, соответственно) в сочетании с позитивным фоторезистом AZ4330 толщиной 5,3 мкм. Данное многослойное покрытие обеспечивает бездефектное травление кварцевого стекла на глубину ~1200 мкм в концентрированном растворе кислоты HF.

По причине высокой стоимости золота проблема сокращения его расхода при получении покрытий является актуальной.

При использовании однослойных покрытий, как и в случае с пленками a-Si, не удалось добиться бездефектного травления стекла при длительном воздействии

концентрированной кислоты HF. Использование пленки хрома толщиной 1 мкм позволяет сформировать на кварцевом стекле структуры высотой до 104 мкм [23]. В качестве раствора для травления использовали ВОЕ при температуре 40 °С.

В работе [24] проведено исследование химической стойкости различных однослойных металлических покрытий (Cr, Mo, W, Cu, Ag, Al, Ni, Ta, Pt) в концентрированной фтороводородной кислоте. Авторы показали, что именно молибден является наиболее подходящим материалом для использования в качестве защитной маски в процессах формирования структурных элементов на поверхности подложки из стекла. Пленка молибдена характеризуется высокими барьерными свойствами по сравнению с другими металлами (в том числе с вольфрамом), а также имеет низкую скорость растворения в кислоте HF около 19 Å/мин (рис. 1.13) и высокую адгезию к стеклянной подложке [25].

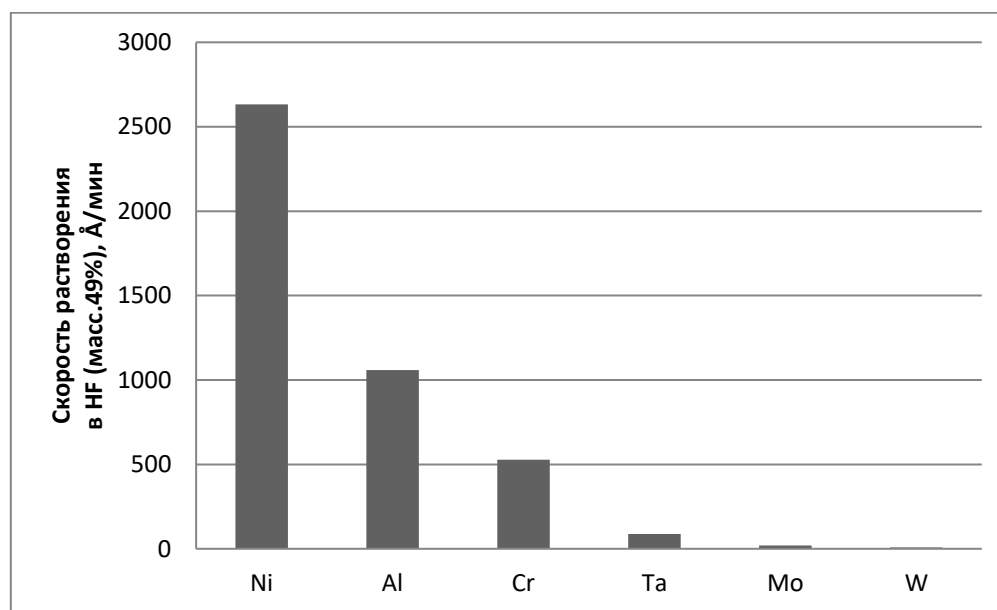


Рисунок 1.13 – Скорость растворения пленок металлов в концентрированной фтороводородной кислоте

Следует отметить, что в отличие от гидрофильной природы поверхности золота (величина равновесного краевого угла смачивания  $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0^\circ$  [26]), поверхность молибдена является гидрофобной ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \sim 42\text{-}65^\circ$  [27,28]), что затрудняет проникновение раствора травления через микродефекты в покрытия.

Известно, что пленка молибдена толщиной 1 мкм в сочетании с фоторезистом SPR220-7 выдерживает в течение 3,5 ч воздействие раствора кислоты HF с концентрацией 25 масс.% без видимых отслоений покрытия и точечных дефектов [29]. Однако, в течение данного времени в кварцевом стекле, возможно получить структуры высотой примерно 50-60 мкм, что является неприемлемым при глубоком травлении стекла.

Изучение кристаллографической текстуры и структуры пленок молибдена позволит выявить особенности, определяющие рост пленки в зависимости от характера процесса осаждения, а также найти оптимальные технологические параметры, обеспечивающие качественный результат травления кварцевого стекла.

## 1.6. Молибден: структура и свойства

Молибден имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, упорядоченную по типу А2 ( $\alpha$ -Fe) с базисом, содержащим два атома с координатами (0,0,0) и  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Пространственная группа симметрии  $O_h^9 - Im\bar{3}m$  [30]. Параметр  $a$  кристаллической решетки равен  $3,147\text{\AA}$  [31], а координационное число этой решетки равно 8. Также существует стабильная полиморфная ГЦК-модификация молибдена с параметром кристаллической решетки  $4,18\text{\AA}$  [32, 33].

Как видно из рисунка 1.14, элементарная ячейка молибдена содержит девять атомов: центральный атом имеет восемь соседей, расположенных по узлам ячейки на расстоянии  $a \cdot \sqrt{3}/2$ , связанных с ним металлическими связями. Отметим, что металлические связи возникают в результате перекрытия вдоль направления  $[111]$  линз  $s$ -орбиталей с осенаправленными  $e_g(d_{xyz})$ -орбиталями веретенообразной формы [34]. Вследствие заполнения  $e_g$ -состояния четырьмя  $d$ -электронами (электронная конфигурация  $(\text{Kr})4d^45s^2$ ), структура молибдена характеризуется устойчивой ОЦК решеткой, которая обуславливает его физические свойства.

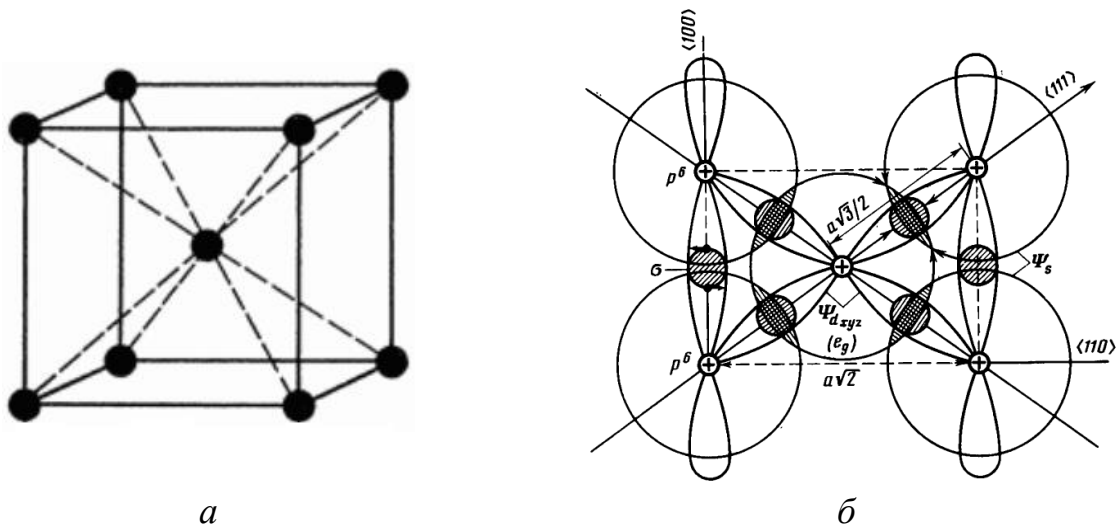


Рисунок 1.14 – Изображение элементарной ячейки молибдена (а) и схема формирования металлических связей в плоскости (110) (б)

Молибден отличается высокой температурой плавления, низким давлением паров даже при температурах 2000 °С и малым коэффициентом линейного расширения. Некоторые его свойства приведены в таблице 1.2.

Молибден устойчив в среде неокисляющих кислот: соляной, серной (до 50 %), фосфорной, фтороводородной. В холодных растворах щелочей молибден устойчив, однако в незначительной степени растворяется при нагревании. Добавки окислителей (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и др.) способствуют активному растворению молибдена [35].

Таблица 1.2 – Физические и механические свойства молибдена

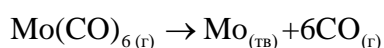
Наименование характеристики	Единицы измерения	Величина	Условия измерения	Литература
<i>Тепловые свойства</i>				
Температура плавления	°С	2623	1 бар	[36]
Температура кипения	°С	4610		[37]
Коэффициент термического линейного расширения	мкм/м·°С	4,9	25-100 °С	[35]
Коэффициент теплопроводности	кал/см·с·град	0,382	20 °С	[38]
Коэффициент теплоемкости	кал/г-атом·град	5,867	25 °С	[35]
Давление пара	атм	$4,35 \cdot 10^{-108}$	25 °С	[39]
	атм	$4,22 \cdot 10^{-5}$	2624 °С	[39]
<i>Электрические и магнитные свойства</i>				
Удельное сопротивление	мкОм·см	5,5	25 °С	[40]
Магнитная восприимчивость	см <sup>3</sup> /моль	$87 \cdot 10^{-6}$	25 °С	[40]
Парамагнетик				[40]
<i>Оптические и эмиссионные свойства</i>				
Оптическая отражательная способность	%	46	500 нм	[41]
	%	93	1000 нм	[41]
Термоионная эмиссия в высоком вакууме	мА/см <sup>2</sup>	0,7	1600 °С	[41]
	мА/см <sup>2</sup>	85	2000 °С	[41]
<i>Механические свойства</i>				
Модуль упругости	Гпа	325	20 °С	[37]
Коэффициент Пуассона		0,324	26 °С	[38]
		0,321	850 °С	[38]
<i>Прочие свойства</i>				
Плотность	г/см <sup>3</sup>	10,22	20 °С	[36], [37]
Работа выхода электронов	эВ	4,37		[35]

## 1.7. Методы формирования молибденовых покрытий

Разнообразие технологических подходов открывает возможности для создания покрытий с оптимальной совокупностью свойств. На предприятиях микроэлектронной промышленности для формирования тонких пленок молибдена используют физические и химические методы осаждения. Среди химических методов наибольшее распространение получили химическое осаждение из газовой фазы и электрохимическое осаждение.

Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ, в зарубежной терминологии - Chemical Vapor Deposition, CVD) часто используется в полупроводниковой промышленности для получения тонких пленок высокой чистоты с высокой производительностью. ХОГФ представляет собой процесс, когда реагенты в газообразном или плазменном состоянии вступают в химические реакции с образованием твердых продуктов на поверхности подложки. Очевидным достоинством метода является возможность наносить покрытия в труднодоступные места. В качестве исходных веществ (прекурсоров) для осаждения пленок молибдена используются карбонилы [42,43], хлориды [44, 45], фториды [46]. Конденсация поликристаллических пленок происходит при температурах 400-950 °С за счет химических реакций:

пиролиз:



восстановление:



Основная проблема использования данного метода восстановления связана с образованием токсичных летучих соединений (хлор и фтор), что не позволяет рекомендовать метод для широкого использования. Также, следует отметить, что прекурсоры или продукты их взаимодействия могут вызывать коррозию подложки, например гексафторид молибдена ( $\text{MoF}_6$ ) энергично взаимодействует со стеклом, образуя тетрафторид кремния и фторокислы молибдена [47]. Более технологичен и экологически безопасен метод термического разложения

гексакарбонила молибдена ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ). Однако получаемые молибденовые покрытия могут содержать примеси углерода и кислорода в диапазоне от 0,03 мас.% до 1 мас.% [48].

Электроосаждение является разновидностью электрохимических процессов переноса ионов металла от анода к катоду через электролит и их восстановления [49]. Это наиболее простой и экономичный метод нанесения покрытий на различные типы подложек. Однако на практике процесс осаждения молибдена из водных растворов представляет собой достаточно сложную задачу. Молибден имеет высокий электроотрицательный потенциал  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}$  равный -0,913 В и низкое перенапряжение выделения водорода (+0,303 В), что приводит к увеличению расхода тока на разряд водорода. Электроосаждение молибденовых покрытий возможно из электролита, содержащего молибдат ионы и фтороводородную кислоту [50], а также из раствора молибденовой кислоты в серной кислоте или из раствора, содержащего молибдат и ацетат ионы [51, 52]. Метод позволяет получать покрытия толщиной до 15-25 мкм. Недостатком данного метода является необходимость предварительной подготовки поверхности кварцевого стекла с целью формирования проводящего подслоя, например, в виде плёнки вакуумной меди.

Среди физических методов нанесения пленок молибдена можно выделить электронно-лучевое испарение и магнетронное распыление.

Сущность процесса электронно-лучевого воздействия состоит в том, что кинетическая энергия электронного пучка (6-12 кэВ), сфокусированного на поверхности мишени, превращается в тепловую с одновременным формированием потока испаряемого материала. Электронно-лучевой метод испарения привлекателен тем, что позволяет получить однородную по составу пленку высокой чистоты. Однако данный метод характеризуется нестабильностью диаграммы направленности потока испаряемого материала во времени и низкой энергией частиц испаренного материала [53].

Магнетронное распыление имеет несколько важных преимуществ по сравнению с другими методами: однородность получаемых пленок по толщине на



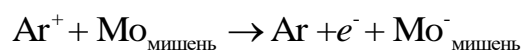
подложках диаметром от 1 дюйма (25,4 мм) до 17,72 дюймов (450 мм), в соответствии со стандартами SEMI, а также формирование покрытия с низкой степенью шероховатости поверхности и высокой адгезией к подложке.

### 1.8. Основы процесса магнетронного распыления

Магнетронное распыление является наиболее распространенным методом получения тонкопленочных наноструктур. Существуют различные вариации конструкций магнетронных распылительных систем, которые различаются:

- по форме катода (цилиндрические, плоские);
- по типу источника питания (постоянного тока (DC), переменного тока (RF), среднечастотного переменного тока (MF));
- по конфигурации магнитного поля (сбалансированная, несбалансированная);

Отличительной особенностью конструкции всех магнетронных распылительных систем является наличие у них области со скрещенными электрическим и магнитным полями, которая концентрирует плазму непосредственно над поверхностью мишени-катода [54]. Между катодом (мишень из распыляемого материала) и анодом (заземленный подложкодержатель с образцом) прикладывается постоянное отрицательное напряжение, величина которого превышает потенциал ионизации и напряжения пробоя, поэтому с катода эмитируются электроны. После откачки в вакуумную камеру напускается рабочий газ, например, аргон, который при ионизации образует плазму. Образующиеся ионы аргона ускоряются электрическим полем до энергии порядка  $10^2$  эВ и бомбардируют мишень по траектории, близкой к вертикальной. Бомбардировка катода одновременно вызывает распыление поверхности мишени и эмиссию вторичных электронов, согласно схеме [55]:



Электроны, эмитированные с катода, захватываются магнитным полем. Вторичным электронам сообщается сложное циклоидальное движение вдоль

поверхности мишени [56]. Таким образом, электроны будут совершать дрейф вдоль линий магнитного поля, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа. За счет этого возникает самоподдерживающаяся плазма и увеличивается эффективность ионизации рабочего газа.

Таким образом, магнетронное распыление происходит за счет катодного распыления поверхности мишени высокоэнергетическими ионами рабочего газа, образованными в плазме аномального тлеющего разряда [57,58]. Схематическое изображение магнетронной распылительной системы показано на рис. 1.15.

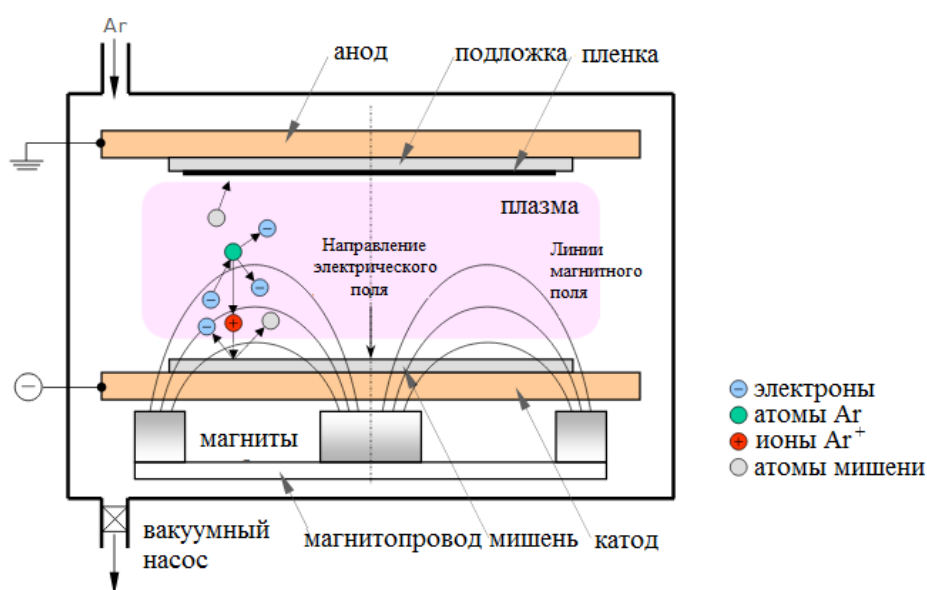


Рисунок 1.15 – Схема магнетронной распылительной системы планарного типа [59]

Основными рабочими характеристиками магнетронных систем являются напряжение и ток разряда, величина индукции и структура магнитного поля, род и рабочее давление плазмообразующего газа [60].

### 1.9. Особенности роста пленок молибдена

Из-за особых требований к качеству защитной маски, которые были перечислены выше, необходимо обратить внимание на структуру формируемой пленки молибдена. Начальные стадии зарождения пленки (процессы адсорбции и зародышеобразования) являются основополагающими в формировании структуры, следовательно, и в получении пленок с требуемыми физико-химическими свойствами. Начальные стадии преимущественно влияют на ориентацию кристаллитов (пленки с текстурой) и на величину адгезии пленки к подложке.

Анализ экспериментальных данных, полученных в ряде работ, указывает на то, что осаждение молибдена на аморфную подложку осуществляется по механизму Фольмера-Вебера [61, 62]. В этом случае на начальном этапе роста образуются зародыши, которые разрастаются в трехмерные островки, а затем происходит срастание островков в сплошную пленку. При толщине молибдена 1-2 нм, вероятно, образуется аморфный слой оксидов ( $\text{MoO}_x$ ) и оксигидроксидов ( $\text{MoO}_y(\text{OH})_x$ ) молибдена, что обеспечивает прочное связывание пленки с поверхностью подложки, а при толщине более 2,5 нм зафиксировано формирование зародышей-островков с преимущественной ориентацией (110) [63].

Для объяснения механизма образования пленок с преимущественной ориентацией кристаллитов и описания последующих стадий роста пленки (процессы коалесценции, развития непрерывной структуры) используется модель структурных зон, первоначально предложенная Мовчаном-Демчишиным, а затем расширенная Торнтоном и другими авторами [64, 65, 66]. В соответствии с расширенной структурной зонной моделью (РСЗМ), которая представлена на рис. 1.16, при увеличении энергии, подводимой к подложке, происходит изменение структуры пленки от аморфной и пористой (зоны Ia, Ib) к пленке с плотноупакованными столбчато-клиновидными зернами (зона T), и затем к

столбчатым зернам (зона II). Следует отметить, что РСЗМ является методом качественной классификации структур пленок.

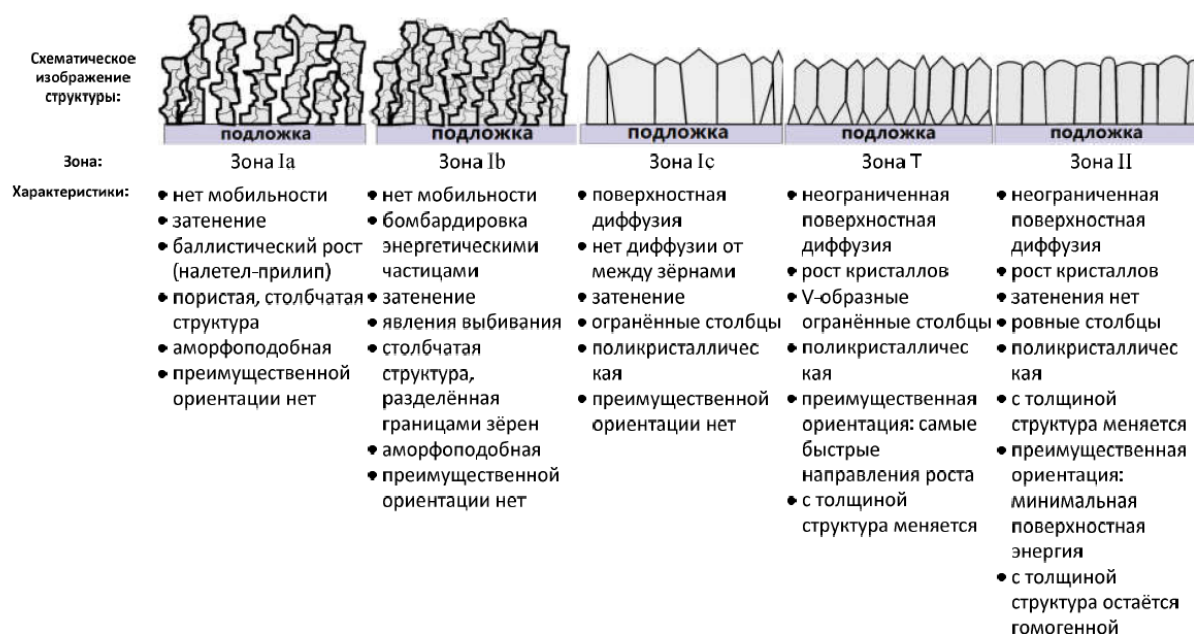


Рисунок 1.16 – Схематическое представление расширенной структурной зонной модели, предложенной S. Mahieu [65]

В рамках РСЗМ возникновение текстуры зарождения (110) в пленке молибдена может быть связано с процессом рекристаллизации исходных самопроизвольно ориентированных зародышей (зона II) или эпитаксиальным ростом молибдена на (110) поверхности зародышей-островков (зона Ic), которые образуются из-за сильного влияния межфазной энергии на начальную стадию конденсации [63, 67].

Проведенные ранее исследования показали, что при низком давлении рабочего газа 0,45 Па и скорости напыления 0,075 нм/с происходит перестройка текстуры зарождения (110) на текстуру роста (211) при увеличении толщины пленки более 0,99 мкм [68]. Однако, при давлении аргона 0,5 Па и температуре подложки 200 °С и скорости напыления 2,5 нм/с преимущественная ориентация (110) сохраняется [69]. Эволюция текстуры (110) → (211) также может наблюдаться при высокотемпературном отжиге пленок молибдена сразу после их напыления при температуре свыше 450 °С в инертной среде или вакууме [70].

### 1.9. Внутренние напряжения в пленках молибдена

Одной из основных причин появления дефектов элементов топологического рисунка при глубоком травлении стеклянной подложки являются внутренние напряжения в защитной маске. Установлено, что предпочтительнее использовать плотные пленки с незначительными сжимающими напряжениями [71].

Следует заметить, что величина и тип внутренних напряжений в пленках молибдена зависит от параметров процесса осаждения и условий роста пленок. Обычно молибденовые пленки толщиной до 200-300 нм, полученные при низких давлениях рабочего газа (0,15-1,0 Па), характеризуются наличием сжимающих напряжений (рис. 1.17), плохой адгезией к подложке, а также имеют высокую плотность ( $\rho \sim 10 \text{ г/см}^3$ ) [72]. При дальнейшем повышении давления газа (1,0-2,0 Па) формируются пленки с растягивающими напряжениями и значительными пустотами по границам зерен (снижение плотности пленки).

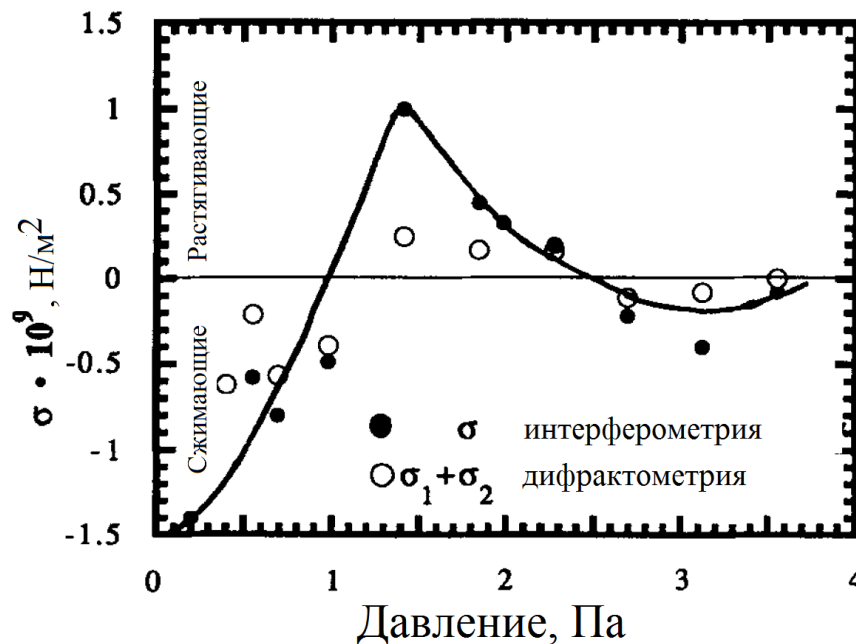


Рисунок 1.17 – Зависимость внутренних напряжений в пленках молибдена от давления рабочего газа при магнетронном распылении. Напряжения определены интерферометрическими и рентгеновскими методами [73].

Кроме давления рабочего газа, подаваемого в вакуумную камеру при магнетронном распылении, внутренние напряжения в пленках молибдена можно контролировать с помощью параметров магнетронного разряда и температуры подложки ( $T_{\text{sub}}$ ). Так в работе [74] было показано, что с увеличением напряжения разряда происходит линейное повышение сжимающих напряжений в пленке молибдена. Осаждение пленки на нагретую подложку способствует увеличению сжимающих напряжений (рис. 1.18) и снижению адгезии [75]. Однако повышение температуры подложки приводит к повышению плотности пленки. Стоит отметить, что плотность пленки, сформированной при  $T_{\text{sub}}=100$  °С, может быть выше, чем у пленки, полученной при  $T_{\text{sub}}=200$  °С [62].

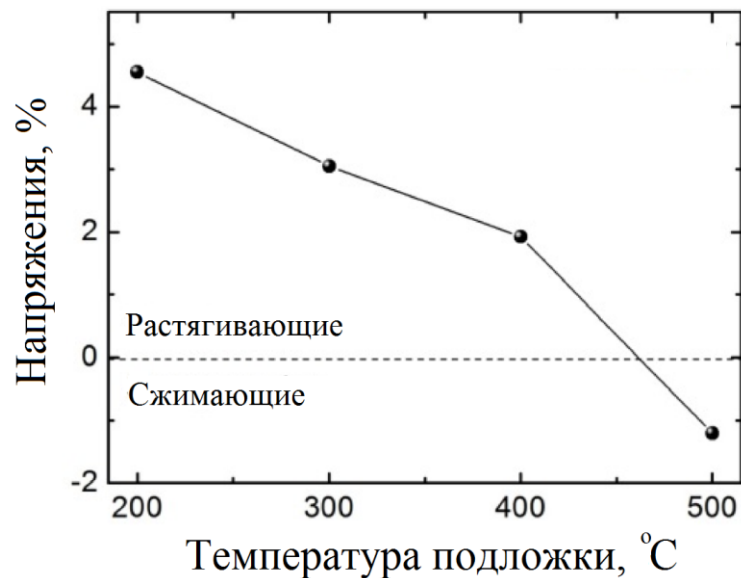


Рисунок 1.18 – Зависимость напряжений в пленках молибдена от температуры подложки при магнетронном распылении

Постростовой отжиг при температурах 600-1000 °С в инертной среде также оказывает влияние на напряжения в пленках молибдена, в результате чего в пленке увеличиваются растягивающие напряжения [76].

Несмотря на значительный объем опубликованных экспериментальных материалов, до сих пор остаются актуальными исследования закономерности формирования определенной текстуры, а также особенности смены вида и изменения значений внутренних напряжений в пленках молибдена, осажденных на аморфную подложку.

### 1.10. Выводы по главе

Проведенный анализ литературы показал, что существующая технология изготовления чувствительного элемента прецизионного кварцевого акселерометра с применением пицеиновой маски является несовершенной и характеризуется большим количеством трудоемких ручных операций. В настоящее время разработаны несколько альтернативных методов микрообработки кварцевого стекла, среди которых наиболее перспективным является химическое травление пластин, подвергнутых стандартной фотолитографической обработке.

Вместе с тем, из обзора следует, что использование метода фотолитографии в сочетании с химическим травлением связано с ограничением по глубине травления, из-за образования на поверхности подложки точечных дефектов (pinholes) и дефектов в виде надрезов (notching defects), которые появляются на краях вытравленных структур. Сформулированные в ходе обзора критерии, которым должна отвечать защитная маска, а также экспериментальные данные по стойкости различных материалов масок, представленные в литературе, позволили выбрать в качестве маски - пленку на основе молибдена, из-за его высокой химической стойкости, хорошей адгезии и возможности его удаления с поверхности стекла простым методом химического травления.

Проанализированы методы формирования молибденовой пленки. По результатам анализа для проведения дальнейших исследований будет использован современный метод магнетронного распыления. Этот метод позволяет в широких пределах варьировать структуру напыляемых пленок в зависимости от различных технологических факторов. Несмотря на большое количество работ, посвященных влиянию параметров осаждения на микроструктуру и свойства пленок молибдена, остается ряд нерешенных вопросов, в частности, связанных с зарождением и сменой текстуры пленки в процессе ее роста на аморфной подложке и особенностей поведения текстурированной пленки молибдена во фтороводородной кислоте. Ответы на

некоторые из этих вопросов и предполагается дать в представленной диссертационной работе.

Все вышеперечисленное позволило сформулировать цель диссертации.

**Цель работы** - разработка технологических основ получения кварцевого чувствительного элемента акселерометра методом химического травления в фтороводородной кислоте через текстурированную защитную пленку молибдена.

В задачи работы входило:

- разработка аспектов технологии формообразования структур кварцевого чувствительного элемента методом химического травления через текстурированную защитную молибденовую пленку;
- оценка влияния кристаллографической текстуры и микроструктуры пленок молибдена на появление в процессе химического травления точечных дефектов на поверхности подложки из кварцевого стекла;
- исследование особенности зарождения ориентированных кристаллитов молибдена на аморфной подложке;
- установление зависимости структуры и текстуры от технологических параметров процесса магнетронного распыления на постоянном токе.



## 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Предварительная подготовка подложек

В качестве подложек использовались полированные с двух сторон пластины из кварцевого стекла марки КУ-1 (ГОСТ 15130-86) диаметром 50 мм и 100 мм. Толщина пластин составляла  $(500 \pm 7)$  мкм. Все работы проводились в чистых производственных помещениях класса чистоты ИСО 6 (ГОСТ Р ИСО 14644-1-2017). Манипуляции с пластинами проводились в неопудренных нитрильных перчатках и с помощью специальных пинцетов.

#### 2.1.1. Подготовка перед напылением

Для предварительной очистки перед напылением образцы помещались в ультразвуковую ванну FinnSonic M12. Рабочая частота установки 37 кГц, пиковая мощность ультразвукового генератора 800 Вт. Очистка проводилась при 70 °С в течение 20 мин в режиме Sweep для равномерного распределения ультразвуковой мощности по всему объему ванны. В качестве раствора для очистки использовалась смесь  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$  в соотношении 3:1. Используемые реагенты имели квалификацию «ос.ч.». После чего образцы промывались деионизованной водой и высушивались сжатым воздухом.

После химической очистки образцы загружались в вакуумную камеру установки НИКА-2012 ТН. После загрузки в вакуумную камеру поверхность подложки обрабатывалась в высокочастотной плазме из смеси газов аргона и кислорода (1:1). Длительность обработки - 10 мин. Рабочее давление в камере составляло 11 Па, а мощность - 500 Вт. Остаточное давление газов перед началом осаждения молибдена не превышало  $1 \cdot 10^{-3}$  Па.

## 2.2. Метод нанесения пленок

### 2.2.1. Установка для вакуумного нанесения пленок серии *НИКА 2012ТН*

Наноструктурированные пленки молибдена, исследуемые в работе, были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе в вакуумной установке НИКА-2012ТН. На рисунках 2.1 и 2.2 представлены внешний вид и блок-схема установки НИКА-2012ТН, соответственно.



*а*



*б*

Рисунок 2.1 – Общий вид установки НИКА-2012 ТН (а) и внутренняя часть камеры напыления (б)

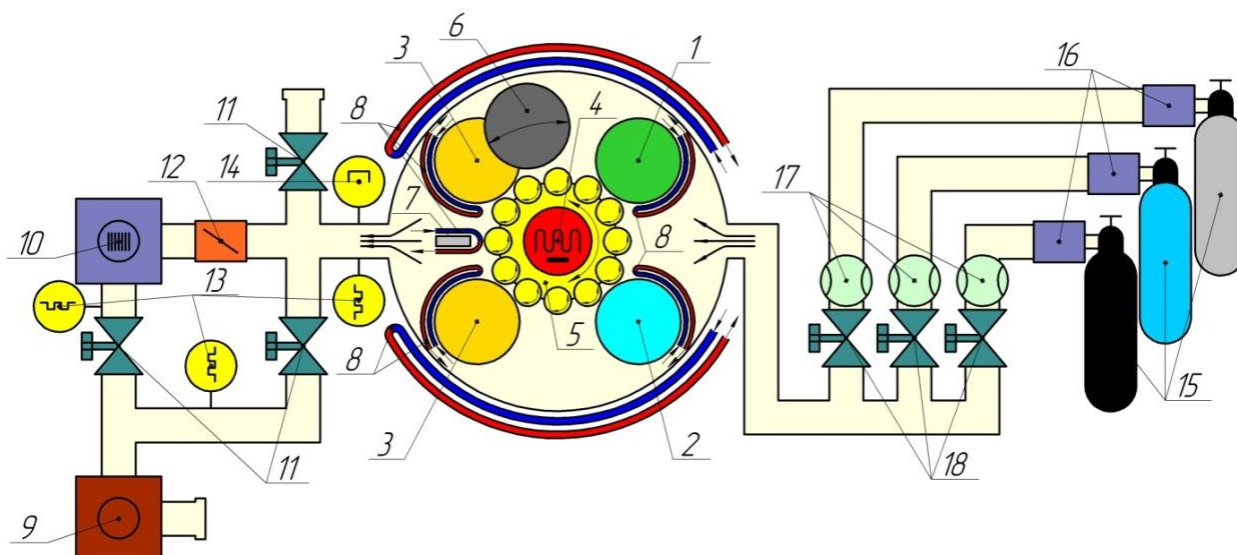


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема установки НИКА-2012ТН

Конструктивно установка НИКА-2012ТН включает: 1 - генератор плазмы РПГ-128, 2 - планарный магнетрон Д100 с малой степенью несбалансированности магнитного поля, 3 - резистивный термический испаритель, 4 - нагреватель и терморезистор, обеспечивающие контроль заданного и фактического значений температуры в камере, 5 - плоскую карусель с отверстиями для закрепления образцов, 6 - заслонку, которая предназначена для выполнения операции предварительной очистки мишени магнетрона, 7 - кварцевые микровесы, используемые для контроля толщины резистивных пленок, 8 - контур водоохлаждения камеры и функциональных устройств, 9 - форвакуумный насос «Anest Iwata» ISP-250С, который обеспечивает предварительную откачку камеры до 15 Па, 10 - турбомолекулярный насос «Shimadzu» TMP-203-LM, обеспечивающий откачку рабочей камеры до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-4}$  Па, 11 - клапан вакуумной системы, 12 - вакуумный затвор, 13 - чувствительный элемент вакуумметра ПМТ-6, 14 - чувствительный элемент вакуумметра ПММ-32, 15 - газовые баллоны с рабочими газами, 16 - каналы газонапуска, 17 - расходомер газа РРГ-12, который регулирует расход рабочего газа аргона в диапазоне от 0,0 л/ч до 13,1 л/ч, 18 - затворный клапан газовой системы.

Программное обеспечение представляет собой проект, созданный с помощью АСУТП OpenScada v.1+r2625-1, который работает под управлением

операционной системы Ubuntu v.12.04. После включения компьютера на экране монитора появляется мнемосхема (рис. 2.3), показывающая каждую стадию процессов с их параметрами. Управление технологическим процессом осуществляется оператором в ручном или автоматическом режиме.

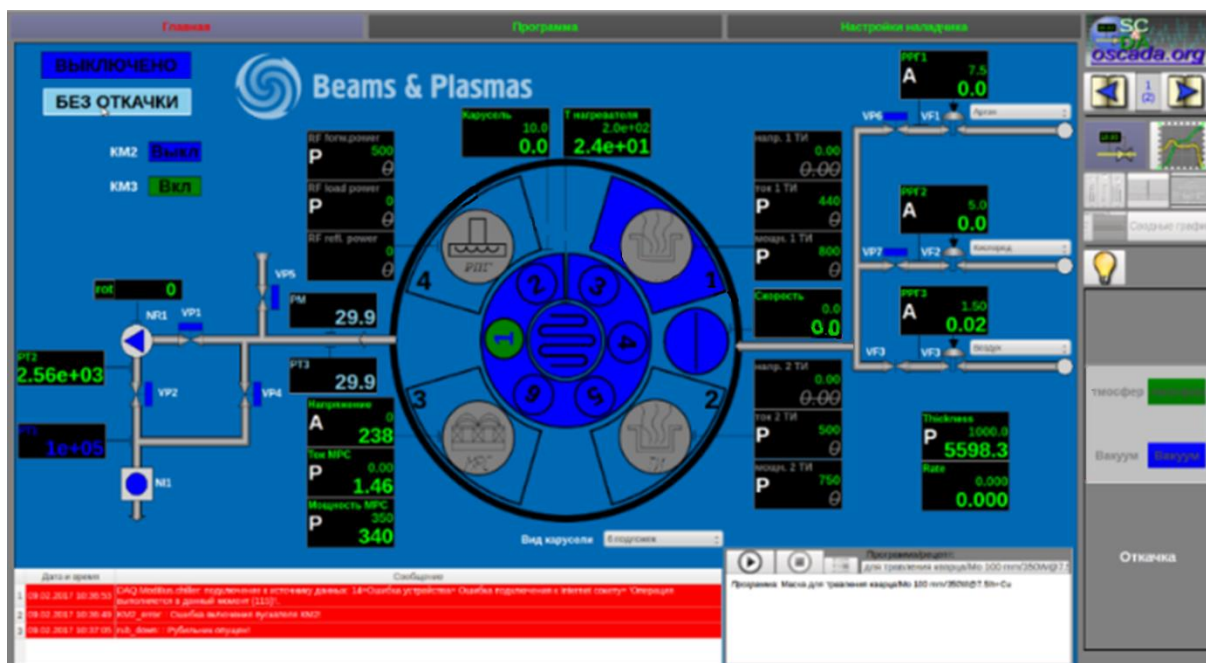


Рисунок 2.3 – Мнемосхема установки НИКА-2012ТН

### 2.2.2. Технологические режимы осаждения пленок молибдена

В процессе осаждения пленок молибдена подложки располагались неподвижно напротив центра мишени магнетрона на расстоянии 80 мм. Мишень из молибдена марки МЧВП (ГОСТ 17432-72) представляла собой пластину диаметром 100 мм и толщиной 7 мм. В таблице 2.1 приведены основные примеси, содержащиеся в молибденовой мишени.

Таблица 2.1 – Химический состав материала мишени

Элемент	масс.%	Элемент	масс.%	Элемент	масс.%
Fe	0,005	Al	0,001	C	0,004
Ni	0,003	Si	0,003	Ca	0,0007
O	0,006	N	0,002	K	0,005
W	0,013	Mg	0,0001	Na	0,001

До загрузки образцов в установку мишень проходила предварительную очистку распылением на заслонку в течение 10 мин, с целью снятия верхнего слоя и осаждения его на экранах и других частях камеры.

Перед началом процесса напыления рабочий объем вакуумной камеры откачивался турбомолекулярный насосом до остаточного давления  $1 \cdot 10^{-3}$  Па, а затем осуществлялась подача плазмообразующего газа (аргона), и зажигался аномально тлеющий разряд. Напыление происходило в атмосфере аргона высшего сорта (ГОСТ 10157-79), объемная доля аргона  $<99,999$  %. В процессе распыления на поверхности мишени формируется зона эрозии, геометрия которой определяется конфигурацией магнитного поля магнетрона. Зона эрозии представляла собой кольцо шириной 3,6 см и имела общую площадь 58,78 см<sup>2</sup>.

В ходе экспериментов была получена серия образцов при различных режимах распыления: мощности магнетронного разряда и давлении рабочего газа. При всех режимах напыления подложка нагревалась только под действием излучения плазмы до температуры не более 60 °С. Режимы напыления представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Технологические режимы осаждения

Параметр	Диапазон давлений аргона, Па	Диапазон мощности разряда, Вт	Диапазон напряжений разряда, В	Расстояние мишень-подложка, см
Значение	0,39÷0,74	100÷600	277÷316	8

В исследуемом диапазоне мощностей разряда скорость напыления молибдена увеличивалась от 0,28 нм/с до 1,95 нм/с (рис. 2.4). Отметим, что при давлении рабочего газа в диапазоне от 0,39 Па до 0,74 Па происходило лишь незначительное изменение скорости напыления. Скорости напыления определяли при помощи методики, которая будет описана в пункте 2.3.3.

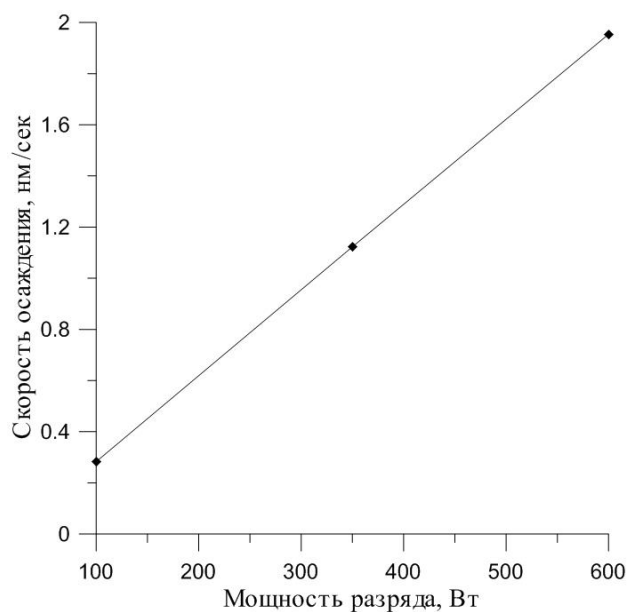


Рисунок 2.4 – Зависимость скорости осаждения от мощности магнетронного разряда

### 2.3. Аналитические методы исследования

#### 2.3.1. Оптическая микроскопия

Исследование коррозионной стойкости тонких пленок молибдена было проведено в лабораторных условиях, воспроизводимых эксплуатацию во фторсодержащих средах, чтобы стимулировать возникновение точечных дефектов на поверхности подложки из кварцевого стекла. Коррозионные испытания выполнялись при следующих условиях: комнатная температура, продолжительность 60 минут. В качестве коррозионной среды использовался концентрированный раствор фтороводородной кислоты (46-49 мас.%) квалификации «х.ч.». Объем раствора составлял 150 мл. Для каждого образца готовилась новая порция раствора. Для проведения испытаний использовались образцы диаметром 50 мм, на которых с одной стороны была нанесена пленка молибдена.

После экспозиции в кислоте HF образцы обрабатывались в смеси кислот  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{AcH}:\text{H}_2\text{O}$  (20:20:60:25) для удаления пленки молибдена. Для

травления пленки использовались концентрированные кислоты квалификации «ос.ч.». После чего образцы промывались деионизованной водой и высушивались сжатым воздухом.

Защитный эффект оценивали по величине относительной площади точечных дефектов, появившихся в результате проникновения кислоты HF через защитную пленку молибдена. Площадь точечных дефектов определялась на оптическом микроскопе Olympus MX61 в режиме светлого поля при 5-кратном увеличении. Размер поля измерения составлял 3400x2837 мкм. Анализ полученных изображений поверхности подложки был выполнен с помощью программы Olympus Stream. Измерение площади точечных дефектов проводилось в пяти точках на каждом образце.

### ***2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия***

Исследования морфологии поверхности и поперечного среза тонких пленок молибдена, сформированных на подложке из кварцевого стекла, производились на сканирующем микроскопе с полевой эмиссией Carl Zeiss FE-SEM Sigma HD, обеспечивающего разрешение до 1 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ. Изображения были получены с помощью Inlens детектора вторичных электронов, который предназначен для исследования с высоким разрешением топографии поверхности. Вакуум в рабочей камере составлял  $1 \cdot 10^{-6}$  -  $3 \cdot 10^{-6}$  мбар.

Подготовка поверхности поперечного среза пленок проведена следующим образом. На обратной стороне стеклянной подложки толщиной  $(500 \pm 7)$  мкм были нанесены надрезы глубиной 450 мкм с помощью установки дисковой резки DISCO DAD651, затем подложка подвергалась деформации изгиба. Таким образом, подложка с пленкой молибдена была разломана на две части. Затем выполнялось исследование боковой поверхности пленки в месте разрушения.

Распределение химических элементов по поверхности пленки определялось методом рентгеноспектрального микроанализа, с помощью системы Octane Elect EDS, встроенной в микроскоп Carl Zeiss FE-SEM Sigma HD. При проведении

количественного анализа состава пленок изображение получали при ускоряющем напряжении 12 кВ, чтобы повысить точность измерений за счет уменьшения глубины генерации излучения, и, следовательно, исключения вклада атомов подложки. Измерение состава пленки проводилось в трех точках на каждом образце.

### 2.3.3. Оптическая профилометрия

Скорость напыления пленок молибдена и их толщина определялась при помощи прецизионного интерференционного профилометра Zygo NewView 7300. Измерительная система Zygo NewView 7300 реализует принцип бесконтактной трехмерной растровой интерферометрии в белом свете. Измерения проводились с использованием двухлучевого интерференционного объектива Майкельсона 5-кратного увеличения. Вертикальное разрешение при измерениях элементов поверхности составляло 0,1 нм. Для измерений был выбран биполярный режим с длиной сканирования 5 мкм. Обработка результатов измерений выполнялась с помощью программы MetroPro.

Методика измерения толщины пленок молибдена заключалась в определении разности высот на границе пленка-подложка (рис. 2.5).

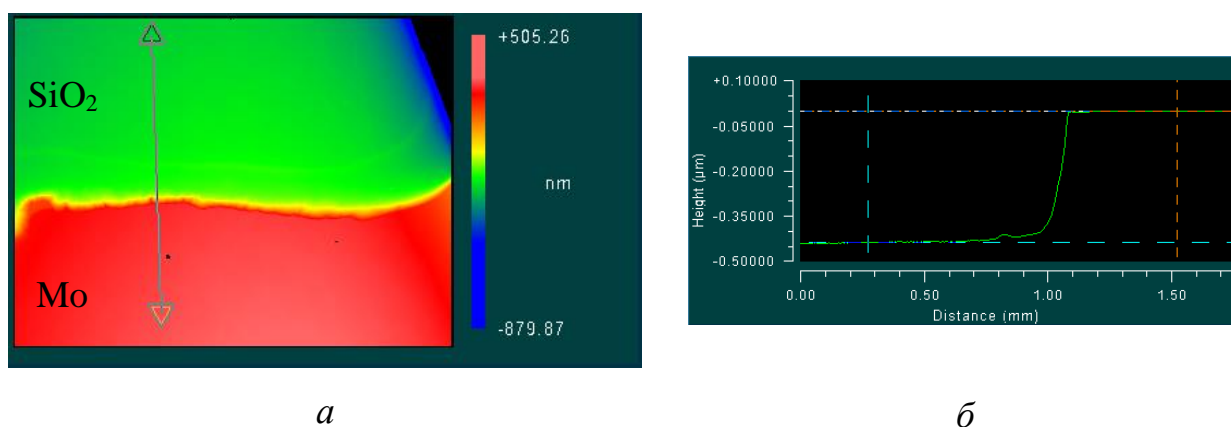


Рисунок 2.5 – Топография поверхности образца после травления (а) и профиль, полученный вдоль выделенной линии (б)

Для формирования этой границы использовалась смесь кислот  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{AsH}_3:\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 20:20:60:25. Для травления были



применены концентрированные кислоты квалификации «ос.ч.». Травление осуществлялось вручную при помощи пинцета, время травления варьировалось в зависимости от толщины осажденной пленки. Измерение толщины пленки проводилось в трёх точках на каждом образце.

Скорость напыления рассчитывалась по известному времени напыления с учетом измеренной профилометром толщины пленки.

С помощью оптического профилометра определяли шероховатость исходной поверхности подложек из кварцевого стекла, а также шероховатость поверхности упругих перемычек чувствительного элемента. При измерении величины шероховатости поверхности, с целью повышения точности измерений и вычитания оптических aberrаций, была определена систематическая ошибка устройства путем алгоритмической коррекции с использованием высококачественной эталонной поверхности из карбида кремния (The Precision Reference Flat, ZYGO). Для определения значения параметра шероховатости, измерения проводили в трёх точках на каждом образце.

#### ***2.3.4. Рентгеновский дифракционный анализ***

Рентгеновские исследования структурно-фазового состава, кристаллографической текстуры, размера области когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряженного состояния пленок молибдена проводились на дифрактометре Bruker D8 AdvanceEco с использованием  $\text{Co-K}_{\alpha 1,2}$  излучения. Для ослабления  $\text{K}_{\beta}$ -линии был применен Fe-фильтр. Съёмка проводилась в диапазоне углов  $2\theta$  от  $40^\circ$  до  $110^\circ$  с шагом  $0,025^\circ$  при времени экспозиции в точке - 80 с. Величина ускоряющего напряжения была равна 35 кВ, а ток через рентгеновскую трубку составил 25 мА. В качестве детектора использовался линейный детектор SSD160.

В данной работе дифрактограммы снимались с плоской поверхности образца по методу Брэгга-Брентано при комнатной температуре в воздухе. Особенностью фокусировки по Брэггу - Брентано является то, что в отражающем

положении при регистрации дифракционного максимума ( $hkl$ ) оказываются лишь кристаллиты, кристаллографические плоскости которых параллельны поверхности подложки.

Последующая обработка полученных данных проводилась с помощью программного пакета New\_Profile v.3.4. Данный пакет позволяет производить предварительную обработку дифрактограмм, которая включает следующие этапы:

- сглаживание (цифровой фильтрации) с помощью вейвлет-преобразования;
- отделение криволинейного фона;
- разделение дублета  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  методом Речингера.

Для определения размеров кристаллитов  $D$  и микродеформаций  $\varepsilon$  выполнялся анализ уширения дифракционных линий. Методом аппроксимации измерялись ширины дифракционных линий ( $B$ ) первого и второго порядков от плоскостей (110). В качестве аппроксимирующей функцией для линии (110) использована функция Коши I вида  $1/(1+\alpha x^2)$ , а для линии (220)- функция Коши II вида  $1/(1+\alpha x^2)^2$ . Кроме того, измеренные ширины дифракционных линий сравнивались с инструментальной шириной ( $b$ ). При этом истинное уширение ( $\beta$ ) зависит от функций, описывающих составляющие уширения. Истинное уширение для обеих линий приведено ниже:

$$(110): \beta = B - b \quad (2.1)$$

$$(220): \beta = \frac{1}{2} \left[ B - b + \sqrt{B(B - b)} \right] \quad (2.2)$$

где  $\beta$  - истинное уширение дифракционной линии, рад;  $B$  - ширина дифракционной линии исследуемого образца, рад;  $b$  - инструментальная ширина, соответствующая дифракционной линии эталонного образца, рад.

Для учета инструментального уширения снималась дифракционная кривая от эталонного образца. В качестве эталонного образца использовался оксид алюминия  $Al_2O_3$  (эталон SRM 1976b), сертифицированный Американским

институтом стандартов (NIST) с периодами решетки  $a = 0,4759137$  нм и  $c = 1,299337$  нм.

Размер ОКР рассчитывался по формуле:

$$D = \frac{\lambda_{\text{CoK}\alpha 1} \left( \frac{m_1}{n_1} + 2 \right)^2}{\beta_{(110)} \cos \theta_{(110)} \frac{m_1}{n_1} \left( \frac{m_1}{n_1} + 4 \right)} \quad (2.3)$$

где  $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1}$  - длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta_{(hkl)}$  - истинное уширение дифракционной линии  $hkl$ , рад;  $\theta_{(hkl)}$  - брэгговский угол отражения от плоскости  $(hkl)$ , рад;  $m_1$  - часть истинного уширения дифракционной линии 110 исследуемого образца, вызванная дисперсностью блоков кристаллитов;  $n_1$  - часть физического уширения дифракционной линии 220 исследуемого образца, вызванная микродеформацией.

Величина микродеформаций рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\beta_{(110)} \left( \frac{m_1}{n_1} + 4 \right)}{4 \tan \theta_{(110)} \left( \frac{m_1}{n_1} + 2 \right)^2} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

где  $\beta_{(hkl)}$  - истинное уширение дифракционной линии  $hkl$ , рад;  $\theta_{(hkl)}$  - брэгговский угол отражения от плоскости  $(hkl)$ , рад;  $m_1$  - часть истинного уширения дифракционной линии 110 исследуемого образца, вызванная дисперсностью блоков кристаллитов;  $n_1$  - часть физического уширения дифракционной линии 220 исследуемого образца, вызванная микродеформацией.

Величина  $m_1/n_1$  рассчитывалась по формулам:

$$\frac{m_1}{n_1} = 4 \left[ \left( \sqrt{\frac{1}{E-1}} + 1 \right) \cos \left( \frac{\pi}{3} - \frac{\varphi_0}{3} \right) - 1 \right] \quad (2.5)$$

$$\varphi_0 = \arccos \sqrt{\frac{E-1}{E}} \quad (2.6)$$

$$E = \frac{\beta_{(220)} \cos \theta_{(220)}}{\beta_{(110)} \cos \theta_{(110)}} \quad (2.7)$$

где  $\beta_{(hkl)}$  - истинное уширение дифракционной линии  $hkl$ , рад;  $\theta_{(hkl)}$  - брэгговский угол отражения от плоскости  $(hkl)$ , рад.

Количественные характеристики текстуры определялись по рассчитанным текстурным коэффициентам  $TC_{(hkl)}$ :

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\frac{1}{N} \left[ \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right]} \quad (2.8)$$

где  $I_{(hkl)}$  - интегральная интенсивность дифракционной линии  $hkl$ , отн.ед.;  $I_{0(hkl)}$  - интегральная интенсивность дифракционной линии  $hkl$  по данным ICDD, отн.ед.;  $N$  - общее число дифракционных линий.

Для сравнения образцов по степени преимущественной ориентации определялся параметр:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (TC_{(hkl)} - 1)^2}{N}} \quad (2.9)$$

где  $TC_{(hkl)}$  - текстурный коэффициент дифракционной линии  $hkl$ ,  $N$  - общее число дифракционных линий.

### 2.3.5. Инструментальное индентирование

Исследовалась твердость и модуль упругости тонких пленок молибдена на подложке из кварцевого стекла методом инструментального индентирования (наноиндентирования) с помощью системы NanoTest-600, которая имеет разрешение по нагрузке до 30 нН и глубине до 0,001 нм. Испытания проводились при помощи трехгранной пирамиды Берковича с максимальной силой нагрузки 25,04 мН. Анализ кривых нагружения/разгрузки (рис. 2.6) проводился с использованием метода Оливера-Фарра [77].

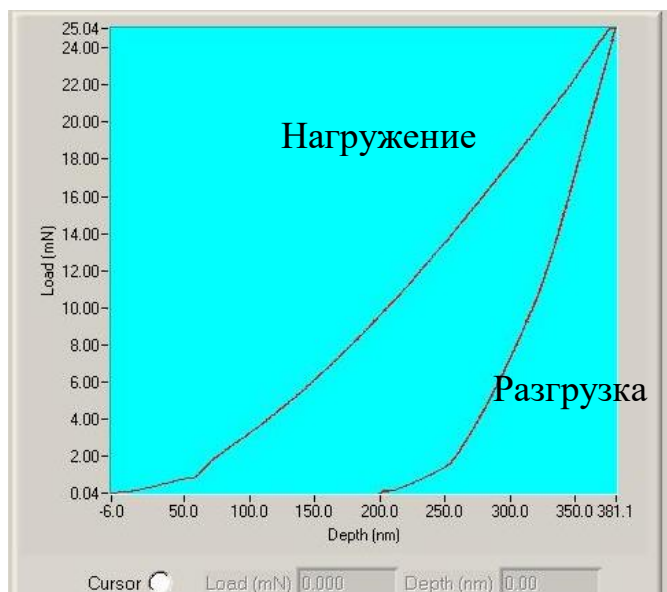


Рисунок 2.6 – Кривая нагружения/разгрузки и результаты анализа кривых по методу Оливера-Фарра

В рамках данного метода, твердость  $H$  определяется соотношением:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.10)$$

где  $P_{\max}$  - максимальная приложенная нагрузка, мН;  $A$  - площадь проекции отпечатка,  $\text{nm}^2$ . Значение модуля упругости определяется по углу наклона кривой разгрузки с помощью выражений:

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2.11)$$

$$E^* = \left( \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right) \quad (2.12)$$

где  $E^*$  - эффективный модуль упругости системы пленка-индентор;  $E$  и  $E_{ind}$ , ГПа;  $\nu$  и  $\nu_{ind}$  - модули упругости и коэффициенты Пуассона материалов пленки и индентора соответственно (для алмаза  $E_{ind} = 1141$  ГПа,  $\nu_{ind} = 0,07$ ).

Для каждого образца проводилось 10 серий индентирования, глубина внедрения индентора составляла менее 30 % от толщины исследуемой пленки. Подложка из кварцевого стекла не оказывала заметного влияния на измеряемые величины.

Значения твердости и модуля упругости вычислялись с помощью поставляемого в комплекте с измерительным комплексом пакета NanoScope Analysis.

## 2.4. Численные методы исследования

### 2.4.1. Моделирование процессов формирования текстуры

Согласно атомистической теории гетерогенной нуклеации, изменение энергии Гиббса при образовании трехмерного зародыша с ориентацией  $(hkl)$ , состоящего из  $i$  атомов, может быть представлено [78]:

$$\Delta G_{(hkl)} = -i\Delta\mu + \left[ i\varepsilon_{1/2} - E(i) - i_s\varepsilon_s \right] \quad (2.16)$$

где  $\Delta\mu = \mu_{vap} - \mu_{cond}$  - изменение химического потенциала, обусловленного фазовым переходом;  $\varepsilon_{1/2}$  - работа удаления атома в «полукристаллическом» положении, Дж/атом;  $E(i)$  - энергия связи между атомами зародыша;  $\varepsilon_s$  - энергия связи между присоединяющимся атомом и подложкой, Дж/атом;  $i_s$  - количество атомов, контактирующих с подложкой. В частном случае, когда рассматривается однослойный (двумерный) зародыш,  $i_s = i$ .

Параметры  $\varepsilon_{1/2}$  и  $E(i)$  в уравнении (2.16) можно выразить через энергии связи двух соседних атомов, которые находятся на расстоянии первого, второго и третьего порядка ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  и  $\varepsilon_3$  соответственно):

$$\varepsilon_{1/2} = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 \quad (2.17)$$

$$E(i) = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + N_3\varepsilon_3 \quad (2.18)$$

где  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  - количество соседних атомов первого, второго и третьего порядка у атома, находящегося в положении «полукристалла» (для ОЦК решетки  $n_1=4$ ,  $n_2=3$ ,  $n_3=6$ );  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  - количество связей первого, второго и третьего порядка в зародыше. На рисунке 2.7 показано расстояние между ближайшими соседями для различных плоскостей объемно-центрированной решетки.

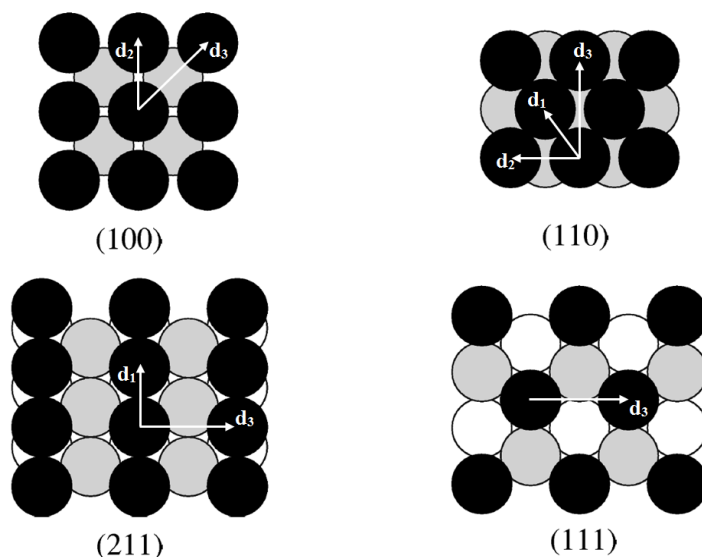


Рисунок 2.7 – Вид сверху на (100), (110), (211), и (111) поверхности ОЦК решетки, с указанием расстояния  $d_n$  между соседями  $n$  порядка. Атомы в первом, втором и третьем слоях представлены черными, серыми и белыми кружками соответственно.

Учитывая, что энергия связи атома с ближайшим соседним атомом в кристаллической решетке обратно пропорциональна расстоянию между ними в шестой степени, для ОЦК решетки получаем:  $\varepsilon_2 = 0,421\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_3 = 0,053\varepsilon_1$ . Из-за того, что  $\varepsilon_3 \ll \varepsilon_1$ , третьи слагаемые в выражениях (2.17) и (2.18) не учитываются при расчетах. Тогда получим выражения:

$$\varepsilon_{1/2} = 4\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 = 4\varepsilon_1 + 3 \cdot 0,421\varepsilon_1 = 5,263\varepsilon_1 \quad (2.19)$$

$$E(i) = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 = (N_1 + 0,421N_2) \cdot \varepsilon_1 \quad (2.20)$$

С учетом равенств (2.19), (2.20) и уравнение (2.16) примет вид:

$$\Delta G_{(hkl)} = -i\Delta\mu + [5,263 \cdot i \cdot \varepsilon_1 - (N_1 + 0,421 \cdot N_2) \cdot \varepsilon_1 - i_s \cdot \varepsilon_s] \quad (2.21)$$

Уравнение (2.21) возможно использовать для вычисления работы образования критического зародыша на аморфной подложке и числа атомов в критическом зародыше  $i^*$ . Однако, дополнительно необходимо определить изменение химического потенциала и энергию связи атомов молибдена с подложкой из кварцевого стекла. Расчет данных параметров приведен ниже.

### 2.4.2. Изменение химического потенциала при магнетронном распылении

При магнетронном распылении величина  $\Delta\mu$  определяется выражением:

$$\Delta\mu = \frac{\Delta H_{vap}}{N_a} \left( 1 - \frac{T_{sub}}{T_{eq1}} \right) \quad (2.22)$$

где  $\Delta H_{vap}$  - разность энтальпий между газовой и конденсированной фазами материала мишени, Дж/моль;  $N_a$  - постоянная Авогадро, 1/моль;  $T_{sub}$  - температура подложки, К;  $T_{eq1}$  - равновесная температура газовой фазы, К. Величина  $\Delta H_{vap}$  при температурах мишени  $T_{target}$  до 1000 К может быть вычислена при помощи выражения:

$$\Delta H_{vap} = \Delta H_0 - \frac{RT_{target}}{2} \approx \Delta H_0 \quad (2.23)$$

где  $\Delta H_0$  - теплота сублимации при 0 К, которая для молибдена равна 657,3 кДж/моль, согласно термодинамическим данным [79].

В работе [80] было предложено использовать максимальную температуру газовой фазы вблизи поверхности катода-мишени в качестве  $T_{eq1}$ . Отметим, что именно в данной зоне распыленные атомы достигают термодинамического равновесия с рабочим газом. Оценить  $T_{eq1}$  можно, если рассчитать распределение температуры газовой фазы между мишенью и подложкой с помощью функции [81]:

$$T(x) = T_{target} + \langle E_A \rangle \Phi_0 \frac{p_0 d_0}{\kappa p} \left( 1 - e^{-\frac{px}{p_0 d_0}} \right) + \frac{x}{d_{sub}} \left( T_{sub} - T_{target} - \langle E_A \rangle \Phi_0 \frac{p_0 d_0}{\kappa p} \left( 1 - e^{-\frac{pd_{sub}}{p_0 d_0}} \right) \right) \quad (2.24)$$

где  $T_{target}$ ,  $T_{sub}$  - температура поверхности мишени и подложки, соответственно;  $d_{sub}$  - расстояние между мишенью и подложкой, см;  $\kappa$  - коэффициент теплопроводности аргона, Дж/К·см·с;  $\Phi_0$  - поток распыленных атомов материала мишени к подложке при нулевом давлении рабочего газа, атом/см<sup>2</sup>·с;  $p_0 d_0$  - длина зоны термализации распыленных атомов, для молибдена равна 14,3 Па·см [82];  $\langle E_A \rangle$  - средняя кинетическая энергия распыленных атомов, которая может быть определена на основе модифицированной теории Фальконе-Зигмунда [83]. В рамках модели Фальконе-Зигмунда  $\langle E_A \rangle$  может быть выражено как:



$$\langle E_A \rangle = 2\Delta H_0 \frac{\left( \ln \frac{E_i}{E_{th}} + 2 \frac{E_{th}}{E_i} - \frac{1}{2} \left( \frac{E_{th}}{E_i} \right)^2 - \frac{3}{2} \right)}{\left( 1 - \frac{E_{th}}{E_i} \right)^2} \quad (2.25)$$

где  $E_{th}$  - пороговое значение энергии распыления молибдена, равное 33 эВ [84];  $E_i$  - энергия распыляющих ионов. Энергия ионов соответствует значению параметра напряжения магнетронного разряда ( $E_i = 0,7eU_d$ ).

### ***2.4.3. Квантово-химическое моделирование адсорбции атомов молибдена на поверхности (001) $\alpha$ -кварца***

Среди различных кристаллографических плоскостей и аллотропических модификаций диоксида кремния, в качестве модельной поверхности может быть рассмотрена поверхность (001)  $\alpha$ -кварца. Это связано тем, что в методе теории функционала плотности (DFT) используют периодические граничные условия, что не позволяет реально моделировать структуру неупорядоченного кварцевого стекла.

Результаты рентгеновской спектроскопии, свидетельствует о том, что положение и форма пиков плотности состояний для кристаллического и аморфного кварца тождественны [85]. Эти данные указывают на то, что основные особенности электронной структуры определяются ближним порядком, который у кварцевого стекла практически идентичен с ближним порядком в кристаллическом  $\alpha$ -кварце.

В настоящей работе была исследована структура и энергетическое состояние отрелаксированной и гидроксिलированной поверхности (001)  $\alpha$ -кварца, а также энергия адсорбции атомов молибдена на данной поверхности.

Для того чтобы получить отрелаксированную и гидроксिलированную поверхности, выполнялась оптимизация ячейки и присоединение молекул воды к свежесколотой поверхности (001)  $\alpha$ -кварца (рис. 2.8), которая содержит большое количество валентно-ненасыщенных атомов кислорода и кремния.

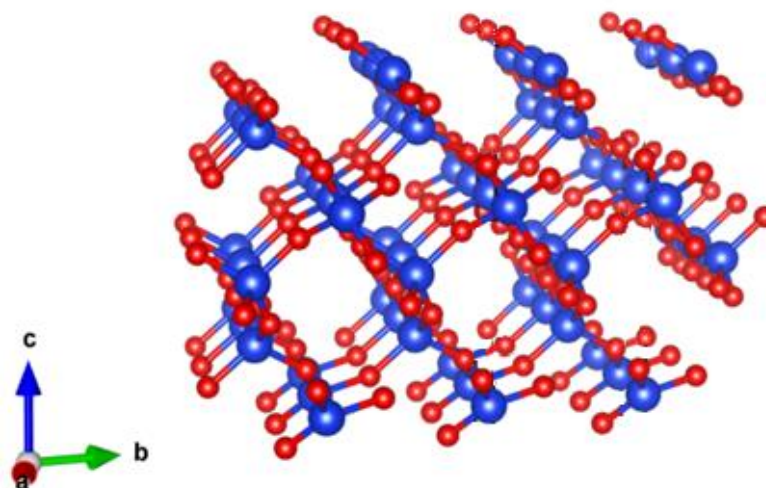


Рисунок 2.8 – Модель свежесколотой поверхности (001)  $\alpha$ -кварца (суперячейка  $1 \times 1 \times 2$ )

#### ***2.4.3.1. Методика расчётов***

Моделирование из первых принципов осуществлялось с использованием методов теории функционала электронной плотности в рамках приближений Кона-Шэма. Расчёты выполнялись в базисе плоских волн с помощью ультрамягких сепарабельных (нормосохраняющих) псевдопотенциалов Вандербилята USPP [86] из библиотеки pslibrary v.1.0 [87] в программе Quantum Espresso v.6.3 [88]. Для вычисления обменной и корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) в параметризации PBE [89], предложенное Пердю, Берком, и Эрнзерхофом. Как было показано в работе [90], данное приближение достаточно хорошо описывает структурные и электронные свойства соединений на основе диоксида кремния. Энергия отсечки набора плоских волн во всех расчётах составила 680 эВ.

Визуализация полученных структур проводилась с помощью программного пакета VESTA.

### 2.4.3.2. Объёмная структура $\alpha$ -кварца

Кристаллы  $\alpha$ -кварца имеют гексагональную структуру с пространственной группой  $P3_121$ . Для структуры характерны два немного отличающихся межатомных расстояния Si-O и четыре незначительно различающихся валентных угла O-Si-O, близких к идеальному тетрагональному  $109,45^\circ$ . Элементарная ячейка содержит три атома Si и шесть атомов O, образующих девять -Si-O-O-слоёв атомов, чередующихся тройками вдоль кристаллографической оси  $c$ , которые приведены на рисунке 2.9.



Рисунок 2.9 – Элементарная ячейка  $\alpha$ -кварца: а) в проекции на плоскость кристаллографических осей  $a$  и  $b$ , б) в проекции на плоскость XZ

При вычислении полной энергии структуры использовался набор  $4 \times 4 \times 4$   $k$ -точек первой зоны Бриллюэна элементарной ячейки.

После оптимизации ячейки  $\alpha$ -кварца были получены параметры кристаллической структуры близкие к экспериментальным (табл. 2.3). При этом ошибка определения кристаллографических параметров  $a$  и  $c$  составила 2,0 % и 2,3 %, соответственно, что согласуется с расчётными данными авторов работы [91].

Таблица 2.3 – Вычисленные и экспериментально определённые параметры ячейки  $\alpha$ -кварца

Параметр	$a$ , Å	$c$ , Å	$d(\text{Si-O})$ , Å		$\angle\text{O-Si-O}$ , °				$\angle\text{Si-O-Si}$ , °
Результаты расчета	5,0276	5,517	1,627	1,625	108,33	108,98	109,25	110,52	147,37
Эксперимент. данные [92]	4,916	5,4054	1,614	1,605	108,81	108,93	109,24	110,52	143,73

### 2.4.3.3. Расчёт энергии поверхности $\alpha$ -кварца и энергии адсорбции молибдена

Для расчёта поверхностной энергии использовались суперячейки из  $1 \times 1 \times N$  элементарных ячеек предварительно оптимизированной структуры  $\alpha$ -кварца ( $N=2, 3$ ). Это соответствует 18 и 27 слоям чередующихся атомов Si-O-O. Пространственное разделение исследуемых поверхностей производилось с помощью «прослойки» вакуума высотой 10 Å. Величина «прослойки» вакуума определялась из расчётов энергии суперячейки  $1 \times 1 \times 18$   $\alpha$ -кварца при варьировании толщины слоя вакуума от 8 Å до 18 Å. Полная энергия структуры определялась после предварительной релаксации положения атомов при постоянных параметрах  $a$ ,  $b$  и  $c$  (фиксированный объем ячейки). Параметры  $a$  и  $b$  суперячейки во всех расчётах были равны параметрам, полученным на предыдущем шаге оптимизации решётки  $\alpha$ -кварца. Параметр  $c$  выбирался равным  $c = Nc_{opt} + 10$  Å. В расчётах применялся набор  $4 \times 4 \times 1$   $k$ -точек первой зоны Бриллюэна.

Определение энергии релаксированной поверхности производилось по формуле:

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - N_{cells} \cdot E_{bulk}}{2S} \quad (2.13)$$

где  $E_{slab}$  - полная энергия для суперячейки, моделирующей исследуемую поверхность, эВ;  $E_{bulk}$  - полная энергия ячейки  $\alpha$ -кварца, эВ;  $N_{cell}$  - число элементарных ячеек  $\alpha$ -кварца в составе суперячейки ( $N_{cell}=1 \times 1 \times N=N$ );  $S$  - площадь поверхности (001) моделируемой суперячейки ( $S=a^2 \sin 60^\circ$ ).

Для расчёта энергии гидроксильной поверхности в формуле учитывалась энергия присоединения двух молекул воды к граням ячейки:

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - N_{cells} \cdot E_{bulk} - 2E_{H_2O}}{2S} \quad (2.14)$$

где  $E_{H_2O}$  - полная энергия свободной (изолированной в «боксе»  $16 \text{ Å} \times 16 \text{ Å} \times 16 \text{ Å}$ ) молекулы воды, эВ.

Энергия адсорбции атома молибдена рассчитывалась из данных полной энергии  $E_{slab}$  суперячейки, содержащей атом молибдена, с помощью формулы:

$$E_{ads} = E_{slab} - N_{cells} \cdot E_{bulk} - E_{Mo} \quad (2.15)$$

где  $E_{Mo}$  - полная энергия изолированного в «боксе»  $16 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA}$  атома молибдена, эВ. Положение всех атомов в суперячейке предварительно оптимизировалось при фиксированной геометрии суперячейки.

## 2.5. Выводы по главе

Для проведения экспериментальных исследований формирования наноструктурированных пленок молибдена, которые возможно использовать в качестве защитной маски, была использована вакуумная установка НИКА-2012ТН. Выполнен обзор компонентов установки НИКА-2012ТН. Представлена информация об использованных материалах, условиях подготовки образцов и режимах нанесения пленок молибдена.

Подобраны современные измерительные приборы и аналитическое оборудование, позволяющие исследовать топологические, текстурные, структурные, механические параметры полученных наноструктур.

Также представлены выражения для расчета работы образования критического трехмерного зародыша с ориентацией  $(hkl)$  на аморфной подложке, которые позволяют учесть параметры осаждения (давление рабочего газа, напряжение разряда, температуру подложки) и взаимодействие с подложкой.

С целью получения информации об энергии связи атомов молибдена с кварцевым стеклом представлена методика квантово-химического моделирования из первых принципов процесса адсорбции атомов молибдена на поверхности отрелаксированной и гидроксिलированной (001)  $\alpha$ -кварца.

### **3. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МАГНЕТРОННЫХ ПЛЕНОК ИЗ МОЛИБДЕНА**

Согласно общепринятым представлениям при формировании магнетронных пленок последовательно протекают следующие процессы: адсорбция, зародышеобразование, рост и коалесценция зародышей, формирование сплошной пленки. Перечисленные этапы являются основополагающими в формировании структуры, а, следовательно, и в получении физико-химических свойств, которыми будет обладать осажденная пленка.

Далее представлены результаты исследований отдельных этапов роста пленок молибдена: адсорбция атомов молибдена и образование зародышей с преимущественной ориентацией. Также изучены свойства пленок, полученных методом магнетронного распыления при постоянной мощности, в зависимости от изменений одного из технологических параметров либо мощности разряда, либо давления рабочего газа.

#### **3.1. Адсорбция атомов молибдена на поверхности (001) $\alpha$ -кварца**

Адсорбция является первым этапом процесса осаждения, который предшествует образованию и росту зародышей. Энергия адсорбции атомов, осаждаемых на подложку, оказывает влияние на термодинамику процессов, связанных с изменением формы, размеров и распределением зародышей новой фазы. Кроме того, энергия адсорбции связана с величиной прочности межфазного взаимодействия на границе пленка подложка.

Определение истинных значений энергий адсорбции связано с экспериментальными трудностями, поэтому нами были использованы методы квантовой химии. Для проверки корректности отрелаксированной и гидроксильированной модельной поверхности (001)  $\alpha$ -кварца, предварительно выполнен расчет значений поверхностных энергий и их сравнение с литературными данными.

### 3.1.1. Энергия поверхности (001) $\alpha$ -кварца

Результаты вычислений указывают, что при релаксации свежесколотой поверхности (001)  $\alpha$ -кварца наблюдается образование мостиковых кислородных связей между атомами кремния, практически той же длины, как в объёмной решётке  $\alpha$ -кварца (1,622 Å и 1,627 Å) (рис. 3.1). На поверхности  $\alpha$ -кварца мостиковые связи приводят к образованию 12-звенных циклов, образованных чередующимися атомами кремния и кислорода. Также наблюдается некоторое удлинение связей атомов кремния первого слоя со слоем атомов кислорода (1,643 Å), небольшое искажение сохраняется и для следующего слоя атомов кремния (1,636 Å, 1,620 Å и 1,615 Å).

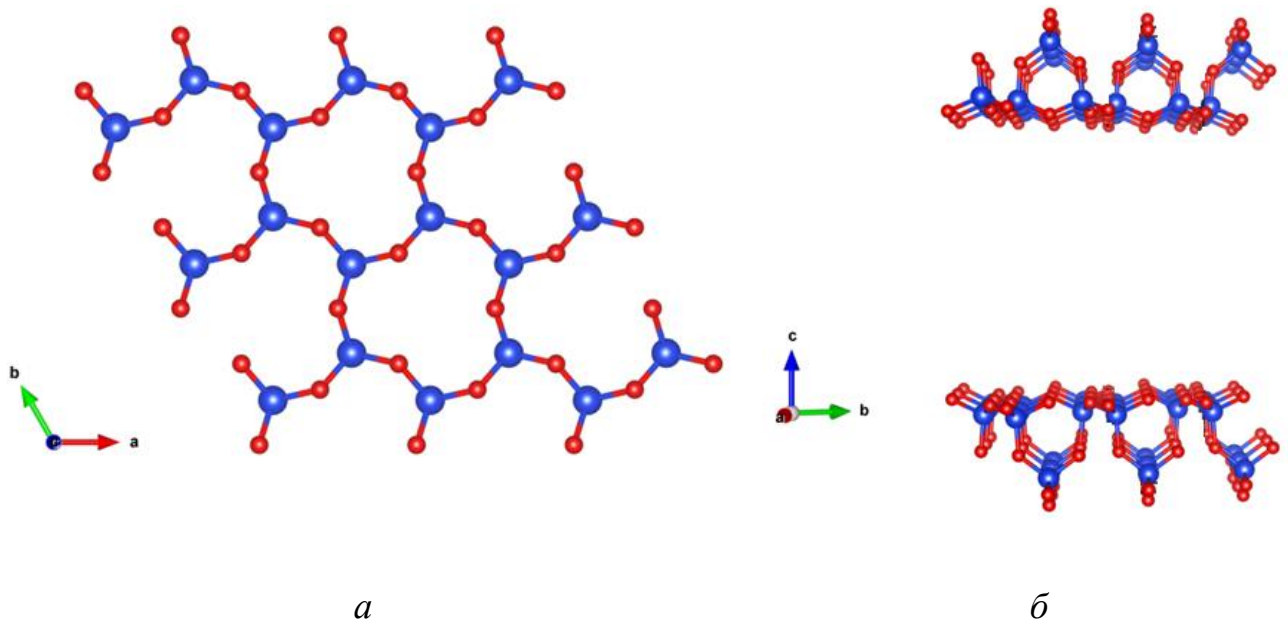


Рисунок 3.1 – Модель поверхности (001)  $\alpha$ -кварца с мостиковыми связями Si-O-Si после релаксации (суперячейка  $1 \times 1 \times 2$ ): *a*) поверхностный слой атомов, вид вдоль кристаллографической оси *c*, *б*) вид вдоль оси *a*

В случае присоединения молекул воды к свежесколотой поверхности происходит снижение избыточной поверхностной энергии. Полная гидратация поверхности (001)  $\alpha$ -кварца приводит к появлению  $\sim 0,046$  OH/Å<sup>2</sup>. Присоединение молекул воды возвращает тетраэдрическую конфигурацию атомов кремния. Длины связей поверхностных атомов кремния с атомами кислорода

гидроксильных групп составляют 1,655-1,657 Å, 1,631-1,636 Å. Длины связей О-Н силиanolных групп составляют 0,979-0,991 Å. Между атомами О и Н соседних силиanolных групп возможно образование водородных связей, длина которых составляет 1,799-1,804 Å. Атомы водорода и кислорода поверхностных гидроксильных групп, связанных водородной связью, располагаются практически в одной плоскости, как показано на рисунке 3.2.

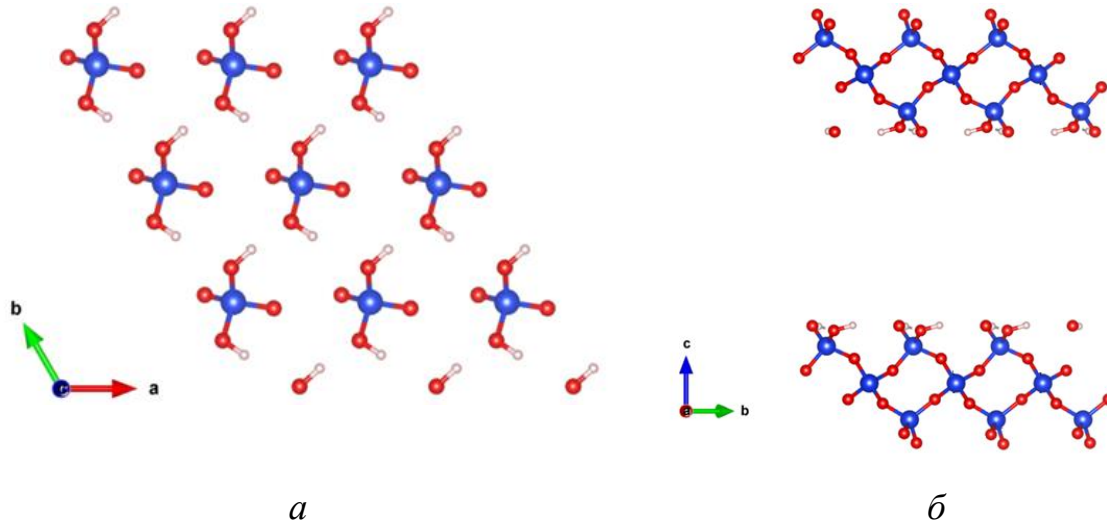


Рисунок 3.2 – Модель гидроксильной поверхности (001)  $\alpha$ -кварца (суперячейка  $1 \times 1 \times 2$ ): *a*) поверхностный слой атомов, вид вдоль кристаллографической оси *c*, *б*) вид вдоль оси *a*

Результаты расчётов поверхностной энергии отрелаксированной и гидроксильной поверхности (001)  $\alpha$ -кварца приведены в табл. 3.1. Как видно из таблицы, результаты расчётов хорошо согласуются с литературными данными. Разброс значений поверхностной энергии в работах различных авторов обусловлен главным образом выбранным функционалом.

Полученная модель отрелаксированной и гидроксильной поверхности (001)  $\alpha$ -кварца эквивалентна модели, рассмотренной авторами работы [91]. Также показано, что гидроксильная поверхность (001)  $\alpha$ -кварца намного более стабильна, чем «сухая» поверхность, что подтверждает известную сильную гидрофильность поверхности стекла.



Таблица 3.1 – Поверхностная энергия для поверхности (001)  $\alpha$ -кварца

Число слоев атомов Si-O-O	Поверхностная энергия отрелаксированной поверхности, мэВ/Å <sup>2</sup>	Поверхностная энергия гидроксильированной поверхности, мэВ/Å <sup>2</sup>
18	19,5	-11,7
27	19,5	-11,9
Литературные данные		
PW91, [93]	31,0	-
PBE, [91]	22,0	-12,0
PBE, [94]	24,0	-
PBE, [95]	25,0	-10,0
RPBE, [95]	20,0	-7,0

### 3.1.2. Энергия адсорбции атомов молибдена

Адсорбция атомов молибдена к поверхности  $\alpha$ -кварца после релаксации происходит в позиции между атомами кислорода внутри циклических фрагментов поверхности. При этом происходит образование связей Mo-O длиной 1,886-1,889 Å. Один из атомов кислорода при этом удаляется от атома кремния, что приводит к разрыву цепи, а атом кремния в месте разрыва сближается с соседним на расстояние 2,384 Å (исходно - 2,823 Å) (рис. 3.3).

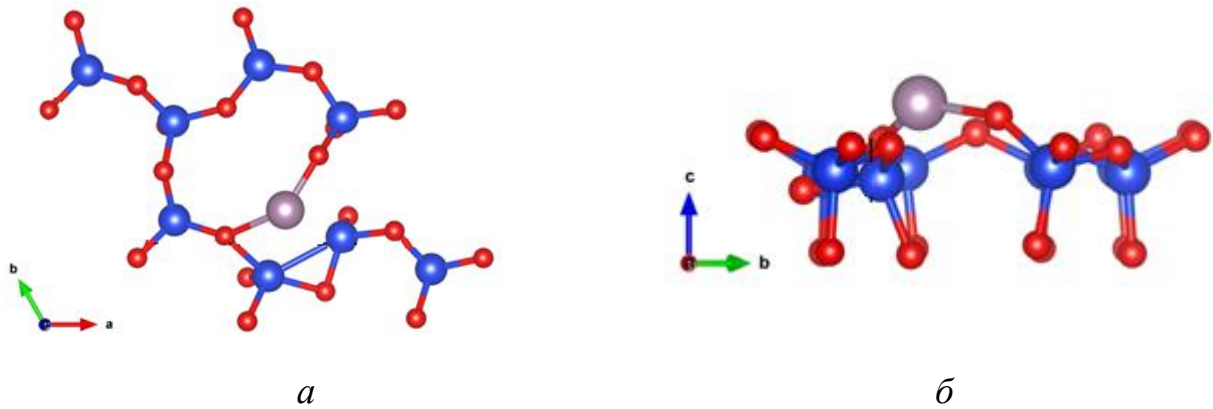


Рисунок 3.3 – Результаты расчета адсорбции атома молибдена на поверхности (001)  $\alpha$ -кварца после релаксации поверхностных атомов: *a*) поверхностный слой атомов, вид вдоль кристаллографической оси *c*, *б*) вид вдоль оси *a*

Адсорбция атома молибдена к гидроксильной поверхности может протекать в несколько энергетически близких положениях. На рисунке 3.4 показана первая устойчивая конфигурация.

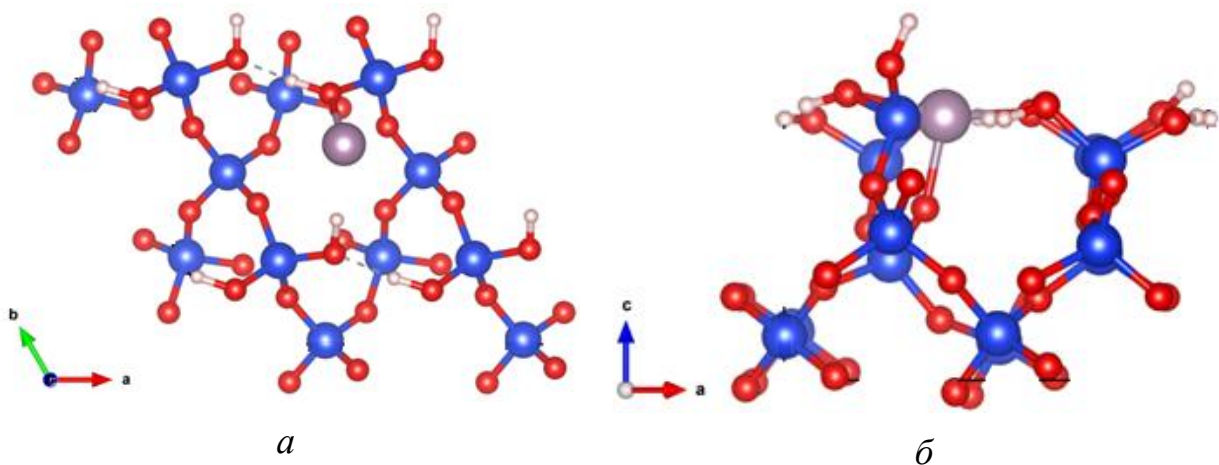


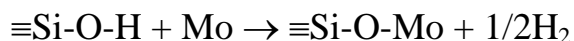
Рисунок 3.4 – Схема I возможного присоединения атома молибдена к гидроксильной поверхности (001)  $\alpha$ -кварца: *a*) поверхностный слой атомов, вид вдоль кристаллографической оси *c*, *б*) вид вдоль оси *a*.

Пунктиром обозначена водородная связь

Для первой структуры атом молибдена координируется с двумя атомами кислорода гидроксильных групп при одном атоме кремния. Длины связей Mo-O составляют 2,299 Å и 2,000 Å, что длиннее, чем на негидроксильной

поверхности. Образование этих связей приводит к ослаблению связей О-Н (длина, соответственно, увеличивается до 0,990 Å и 1,034 Å).

Расчёт показывает, что на гидроксильной поверхности возможно протекание реакции вытеснения атомарного водорода атомами молибдена, согласно схеме:



В этом случае образуется вторая устойчивая структура, когда атом молибдена встраивается между атомами кислорода двух поверхностных гидроксильных групп, связанных изначально водородной связью друг с другом (рис. 3.5). Это приводит к удалению атома водорода одной из групп на расстояние 2,518 Å от атома кислорода и сближению освобожденного атома кислорода с атомом молибдена (2,030 Å). В отсутствие водородной связи вторая гидроксильная группа приподнимается над поверхностью. Атом молибдена при этом располагается в плоскости атомов кислорода и водорода гидроксильных групп.

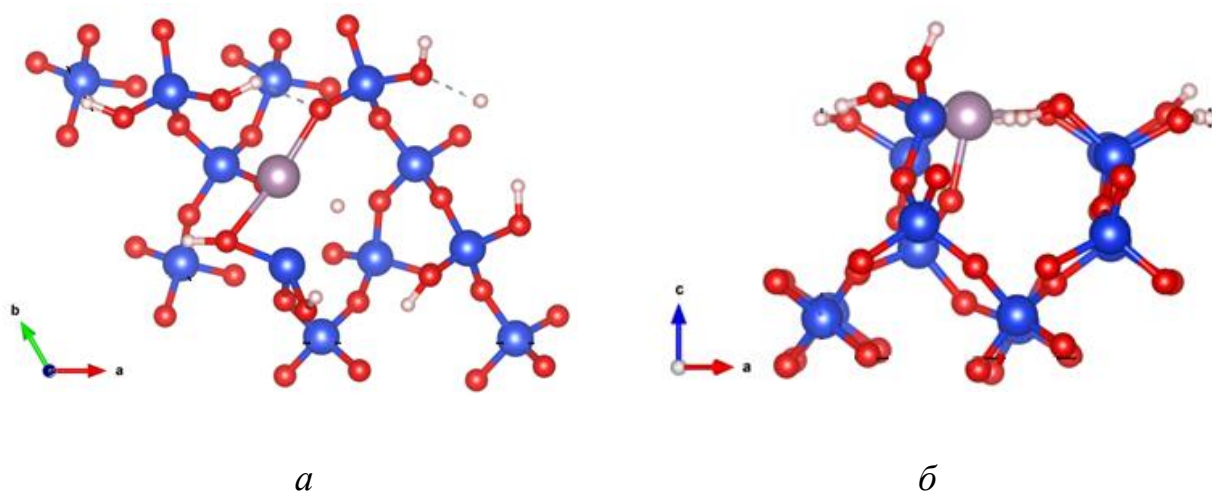


Рисунок 3.5 – Схема II возможного присоединения атома Мо к гидроксильной поверхности (001)  $\alpha$ -кварца с одновременным вытеснением атома водорода: *a*) поверхностный слой атомов, вид вдоль кристаллографической оси *c*, *б*) вид вдоль оси *b*

Результаты расчётов энергии адсорбции атомов молибдена на отрелаксированной и гидроксильной поверхности (001)  $\alpha$ -кварца приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2 – Энергия адсорбции атома молибдена и других металлов на поверхности (001)  $\alpha$ -кварца

Число слоёв атомов Si-O-O	Энергия адсорбции на поверхности после релаксации, эВ	Энергия адсорбции на гидроксированной поверхности, эВ
18	-3,29	-2,50
27	-3,20	-2,34
18 (реакция)	-	-5,68
Литературные данные энергии адсорбции атомом металлов [96]		
Co	-	-0,81
Ni	-	-1,14
Cu	-	-0,25
Ag	-	-0,27
Au	-	-0,31

Сравнивая полученное значение энергии адсорбции Mo на гидроксированной поверхности с результатами моделирования для Co, Ni, Cu, Ag, Au [96], можно отметить, что атомы молибдена сильнее связываются с поверхностью диоксида кремния. Кроме того, атомы молибдена могут вступать в химическую реакцию с силанольными группами с выделением тепла и образованием атомарного водорода. В этом случае, атомы молибдена связываются очень сильно, с энергией адсорбции -5,68 эВ.

Следует отметить, что вычисленные значения энергии адсорбции коррелируют с экспериментально определённой величиной адгезии некоторых плёнок металлов (табл. 3.3). Данный факт указывает на корректность выполненных вычислений.

В целом адсорбция атомов молибдена на стеклянной подложке явно указывает на возникновение сильной связи в результате образования комплекса  $\equiv\text{Si-O-Mo}$ .

Таблица 3.3 – Экспериментальные значения величины адгезии некоторых металлов

Материалы	Адгезия к стеклу, g [25]
Mo	>500
Ni	300
Cu	30
Ag	8

### 3.2. Рост пленок молибдена на аморфной подложке

В работе [63] представлены результаты исследования зарождения пленок молибдена на начальной стадии. Экспериментально доказано, что на подложке диоксида кремния образуются зародыши с ориентацией (110). Такая текстура предопределяется первичным процессом зарождения частиц конденсата, вследствие чего ее называют «текстурой зарождения». Однако, вопрос возникновения текстуры (110) является открытым.

Для молибдена плоскость (110) характеризуется наименьшим значением поверхностной энергии, как показано в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Поверхностная энергия различных ориентаций молибдена [97]

Поверхностная энергия	(100)	(110)	(111)	(211)
Дж/м <sup>2</sup>	3,34	2,92	3,24	3,11
эВ/атом	2,09	1,29	3,51	2,38

В соответствии со структурной зонной моделью, формирование покрытия, текстурированного плоскостями с наименьшей поверхностной энергией, невозможно при температурах ниже 30 % от температуры плавления металла.

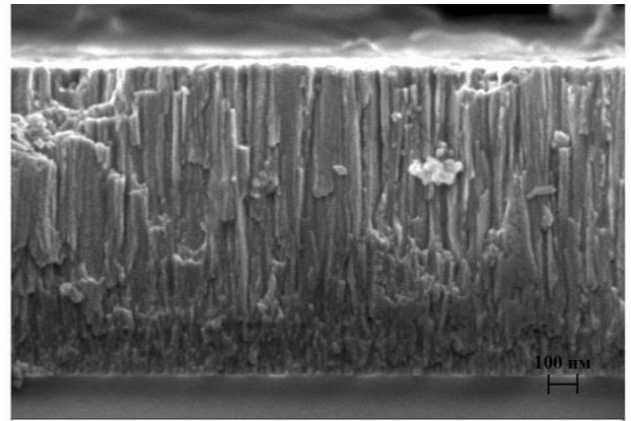
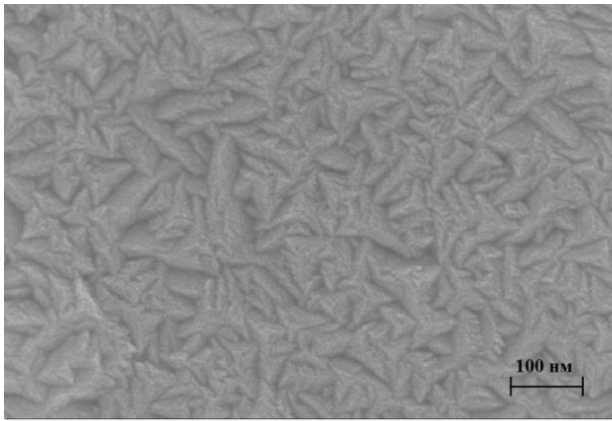
Механизм зародышеобразования с учетом кристаллографической ориентации можно объяснить в рамках классической теории нуклеации. Согласно

этой модели, число атомов в критическом зародыше, как и кинетика процесса конденсации существенно зависят от уровня пересыщения  $\Delta\mu$ . Формирование плотных пленок в процессе магнетронного напыления возможно при высоких пересыщениях [98]. В этих условиях зародыш будет образован несколькими атомами или несколькими десятками атомов, и поэтому классический подход к изучению зародышеобразования становится безосновательным. Отметим, что при указанных размерах теряют смысл непрерывные термодинамические величины, например, поверхностная энергия.

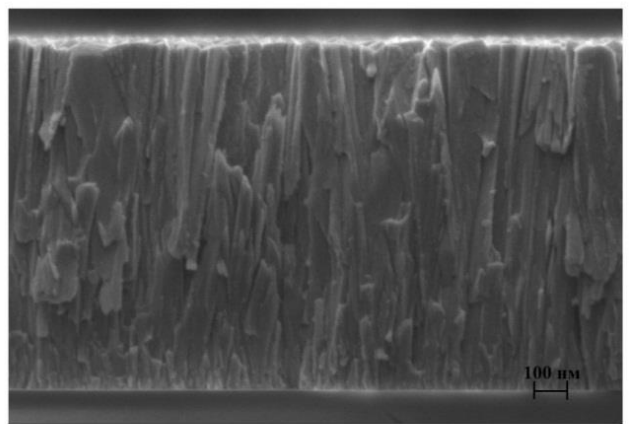
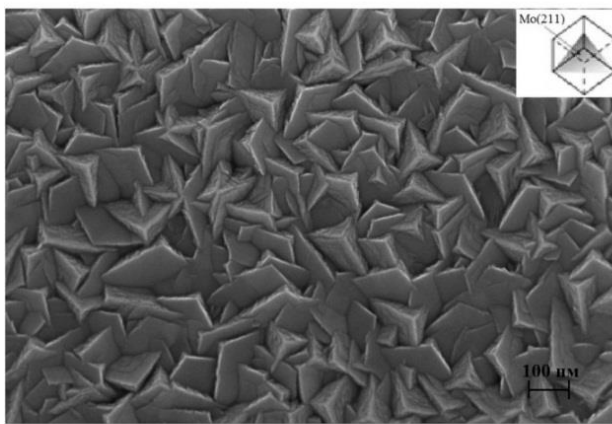
В связи с этим была предложена методика определения работы формирования трехмерных зародышей на аморфной подложке, основанная на представлениях атомистической теории нуклеации, позволяющая описывать малые кластеры атомов.

### ***3.2.1. Исследование морфологии поверхности и микроструктуры***

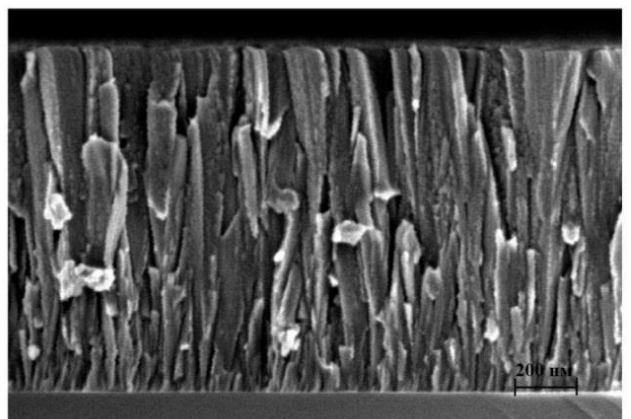
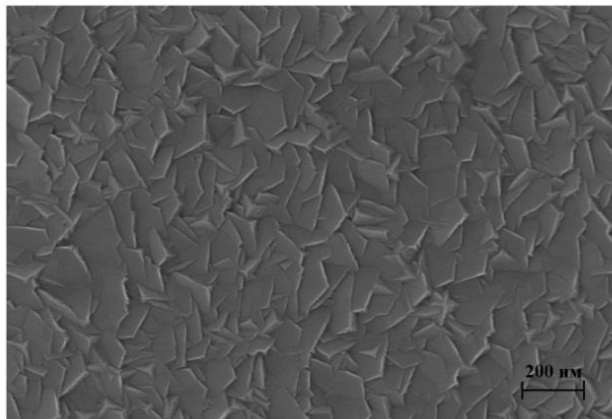
На рисунке 3.6 представлены микрофотографии поверхности и поперечный срез полученных пленок молибдена. Все исследованные образцы имели толщину пленки  $(1,0 \pm 0,2)$  мкм.



а



б



в

Рисунок 3.6 – Микроструктура планарного и поперечного сечения образцов, полученных при давлении рабочего газа 0,74 Па и мощности разряда 100 Вт (а), 350 Вт (б), 600 Вт (в)

Образцы, осажденные при мощности 100 Вт, имеют относительно рыхлую структуру, а форма кристаллитов не имеет четко выраженной кристаллографической огранки (рис. 3.6, *а*). Для полученных пленок характерна нитевидная структура в поперечном сечении покрытия. Таким образом, микроструктура образцов, напыленных при мощности 100 Вт, соответствует зоне Ic структурно-зонной диаграммы.

Исследование элементного состава покрытий показало, что данные образцы имеют относительно большое количество примеси кислорода (табл. 3.5). Разумно предположить, что обнаруженный кислород в основном является результатом окисления пленок после их осаждения, что связано с относительно низкой плотностью пленок.

Таблица 3.5 – Содержание примесных атомов кислорода в пленках молибдена

Давление рабочего газа, Па	0,59	0,69	0,74	0,59	0,74	0,59	0,74
Мощность разряда, Вт	100	100	100	350	350	600	600
Содержание кислорода, % (мас.)	4,4±1,1	6,9±1,3	6,1±1,7	2,7±0,9	2,8±0,7	3,3±1,1	3,3±0,9

Образцы, полученные при мощности 350 Вт и давлении рабочего газа 0,74 Па, характеризуются наличием кристаллитов в форме трёхгранной пирамиды (рис. 3.6–, *б*). Вероятно, формирование структуры происходит на базе плоскостей типа (211). Все остальные образцы имеют сходный облик и состоят преимущественно из кристаллитов в виде тонких изолированных чешуек (рис. 3.6, *в*). Анализ поперечного сечения пленок молибдена, выращенных при 350 Вт и 600 Вт, указывает на наличие сходной столбчато-клиновидной структуры, характерной для переходной зоны Т.



### 3.2.2. Исследование кристаллографической текстуры

Основные результаты рентгеноструктурных исследований полученных пленок молибдена приведены на рисунке 3.7. Все исследованные образцы имели толщину пленки  $(1,0 \pm 0,2)$  мкм. На дифракционных картинах образцов не зафиксированы рефлексы, соответствующие фазам  $\text{MoO}_x$ .

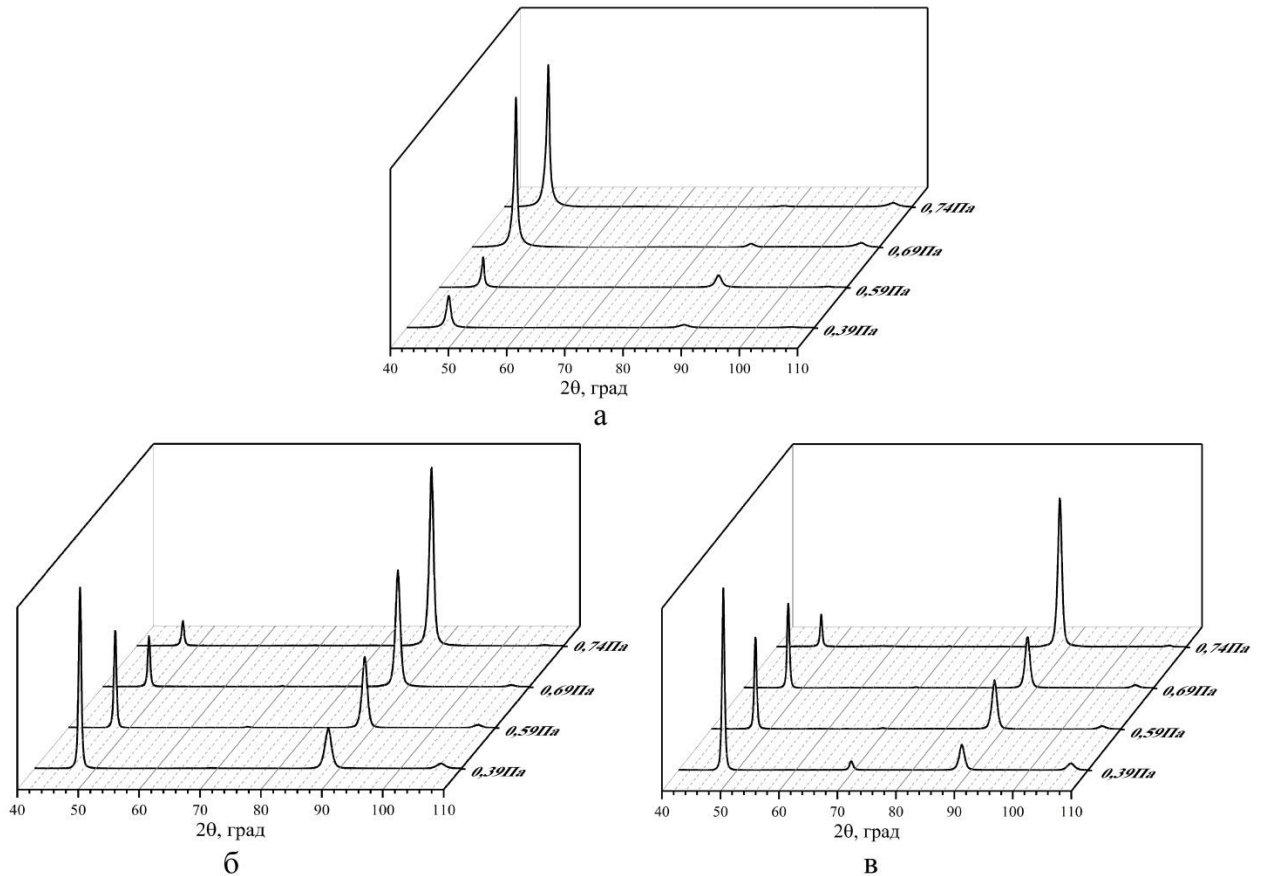


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы пленок молибдена толщиной 1,0 мкм, полученных при мощности магнетронного разряда 100 Вт (а), 350 Вт (б), 600 Вт (в)

Соотношение интенсивностей дифракционных максимумов отличается от табличных значений, характерных для структуры молибдена, упорядоченной по типу A2 ( $\alpha$ -Fe), пространственная группа Im-3m. Это свидетельствует о наличии аксиальной текстуры в пленках молибдена с преимущественной ориентацией ( $hkl$ ), перпендикулярной поверхности подложки. Анализ величин текстурных коэффициентов (см. рис. 3.8, а) показывает, что у образцов, полученных при

мощности разряда 350 Вт и 600 Вт, с увеличением давления рабочего газа в камере происходит уменьшение  $TC_{(110)}$  при постепенном повышении  $TC_{(211)}$ . Это свидетельствует о том, что с ростом давления рабочего газа текстура (110) сменяется на текстуру (211). В случае образцов, осажденных при мощности 100 Вт, такого изменения преимущественной ориентации не наблюдалось. Также следует отметить, что образец, полученный при мощности 100 Вт и давлении аргона 0,59 Па, имеет смешанную текстуру (110)+(211).

Сопоставление образцов по степени преимущественной ориентации (рис. 3.8, б) показывает, что параметр  $\sigma$  увеличивается с ростом давления рабочего газа в камере и при снижении мощности разряда.

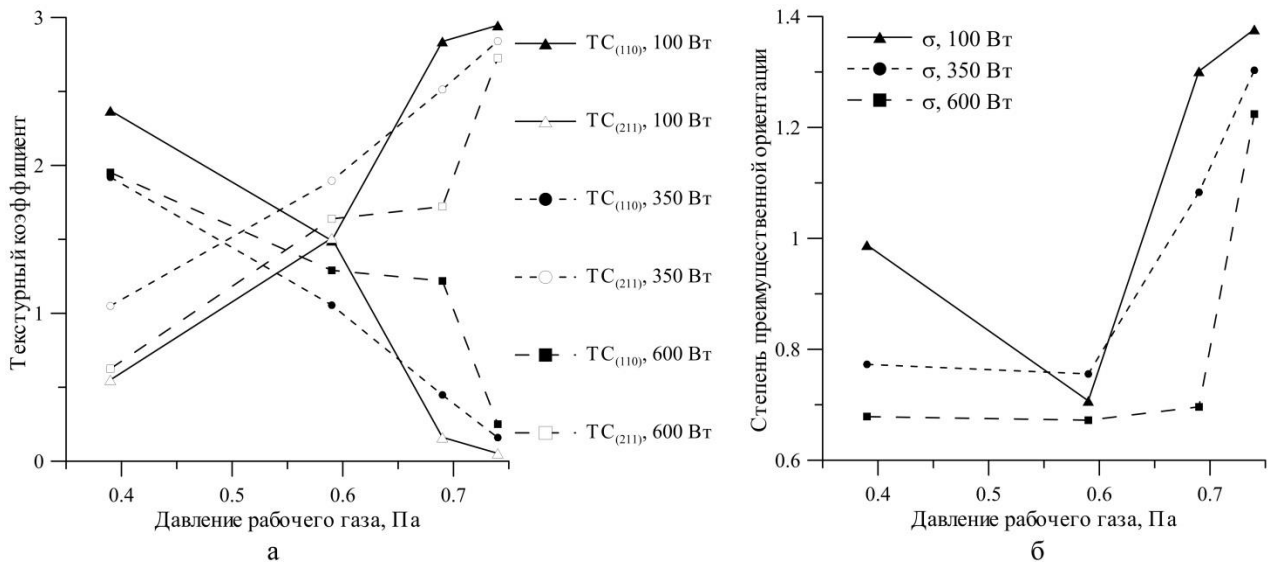


Рисунок 3.8 – Зависимость текстурных коэффициентов  $TC_{(110)}$  и  $TC_{(211)}$  (а) и степени преимущественной ориентации  $\sigma$  (б) от давления рабочего газа

Различают два типа преимущественной ориентации тонких пленок: текстуру зарождения, которая характерна для пленок толщиной до несколько десятых долей микрона, и текстуру роста для пленок бóльшей толщины. В связи с этим нами были выполнены исследования пленок с текстурой (211) на ранней стадии напыления, чтобы подтвердить смену первоначальной текстуры. Из таблицы 3.6 видно, что у образцов, напыленных при мощности 350 Вт и 600 Вт и давлении рабочего газа 0,74 Па, при увеличении толщины пленки происходит перестройка текстуры зарождения (110) на текстуру роста (211). При этом по мере роста

пленки степень совершенства текстуры повышается только у образцов, осажденных при 350 Вт и 600 Вт.

Таблица 3.6 – Параметры текстуры пленок молибдена различной толщины

Мощность, Вт	Давление, Па	Толщина, мкм	$TC_{(110)}$	$TC_{(211)}$	$\sigma$
100	0,74	0,441±0,008	2,91	0,09	1,35
		1,150±0,022	2,95	0,05	1,38
350	0,74	0,315±0,005	1,58	1,38	0,68
		0,959±0,002	0,16	2,84	1,30
600	0,74	0,330±0,004	1,72	1,11	0,64
		1,087±0,015	0,25	2,73	1,22
350	0,39	1,169±0,018	1,92	1,05	0,77
		2,112±0,024	0,82	1,71	0,95
350	0,59	1,175±0,009	1,06	1,89	0,76
		2,195±0,029	0,07	2,93	1,15

Дополнительно были получены и исследованы образцы толщиной около 2 мкм. Результаты приведены в таблице 3.6, выше. Показано, что повышение давление рабочего газа в диапазоне от 0,39 Па до 0,74 Па снижает толщину пленки, при которой происходит смена текстуры.

### ***3.2.3. Модель образования зародышей с определенной кристаллографической ориентацией на аморфной подложке***

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать предположение, что независимо от условий напыления бóльшая часть зародышей, образующихся на стеклянной подложке, характеризуется текстурой зарождения (110). Следовательно, работа  $A_{(hkl)}$  формирования зародышей с текстурой (110) должна быть меньше по сравнению с работой образования зародышей других ориентаций.

Для определения работы образования критического зародыша  $A_{(hkl)}$  используем уравнение (2.21):

$$\Delta G_{(hkl)} = -i \cdot \Delta\mu + [5.263 \cdot i \cdot \varepsilon_1 - (N_1 + 0,421 \cdot N_2) \cdot \varepsilon_1 - i_s \cdot \varepsilon_s] \quad (3.1)$$

Согласно результатам моделирования (см. раздел 3.1), адсорбция атомов молибдена на стеклянной подложке явно указывает на возникновение сильной связи в результате образования комплекса  $\equiv\text{Si-O-Mo}$ . Поэтому примем величину  $\varepsilon_s$  равной двукратному значению  $\varepsilon_l$ . С учетом этого уравнение (3.1) примет вид:

$$\Delta G_{(hkl)} = -i \cdot \Delta\mu + [5.263 \cdot i \cdot \varepsilon_1 - (N_1 + 0,421 \cdot N_2) \cdot \varepsilon_1 - 2 \cdot i_s \cdot \varepsilon_1] \quad (3.2)$$

Величина  $\varepsilon_1$  принималась равной:

$$\varepsilon_1 = \frac{\Delta H_0}{2 \cdot 5,26 \cdot N_a} \quad (3.3)$$

где  $\Delta H_0$  - теплота сублимации при 0 К, которая для молибдена равна 657,3 кДж/моль, согласно термодинамическим данным [79].

Рассчитав зависимость  $\Delta G_{(hkl)}$  от числа атомов в зародыше  $i$  (от 1 до 300) при заданном значении  $\Delta\mu$ , была найдена работа образования критического зародыша на аморфной подложке  $A_{(hkl)}$ , которая равна максимальному значению  $\Delta G_{(hkl)}$ .

Для примера на рисунке 3.9 показана зависимость  $\Delta G(i)$  для двухслойного зародыша с ориентацией (100) при уровне пересыщения  $\Delta\mu$  равном  $1,7 \cdot 10^{-19}$  Дж/атом и  $1,9 \cdot 10^{-19}$  Дж/атом. Из этих данных видно, что для  $\Delta\mu = 1,7 \cdot 10^{-19}$  Дж/атом работа  $A_{(100)} = 0,57 \cdot 10^{-18}$  Дж/атом, а для  $\Delta\mu = 1,9 \cdot 10^{-19}$  Дж/атом работа  $A_{(100)} = 0,38 \cdot 10^{-18}$  Дж/атом.

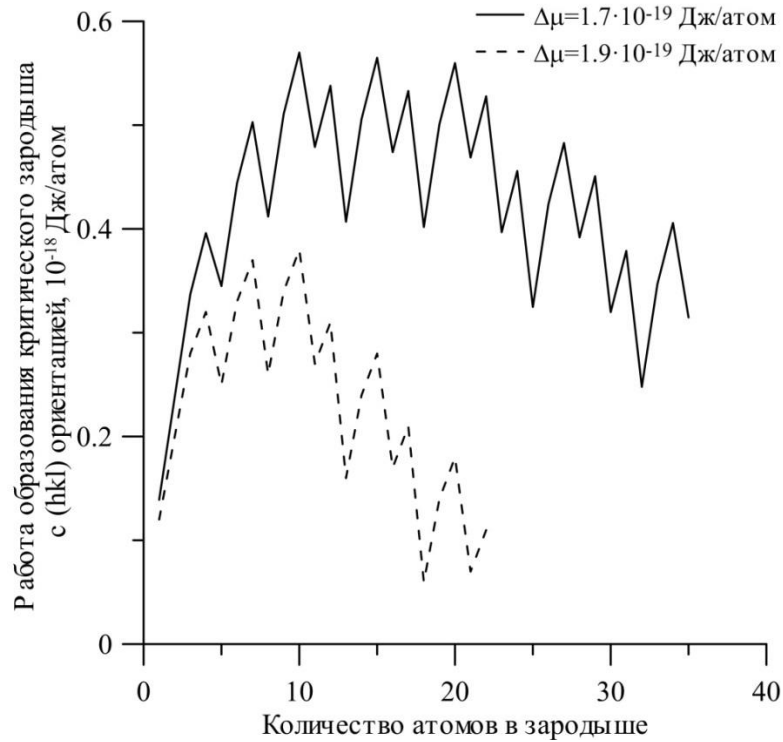


Рисунок 3.9 – Зависимость свободной энергии образования двухслойного зародыша  $\Delta G_{(100)}$  на аморфной подложке от числа атомов в зародыше  $i$ .

В тоже время для обоих значений  $\Delta\mu$  размер критического зародыша одинаковый (величина  $i^*$  составляет 10 атомов). В этом состоит особенность зависимости  $\Delta G$  от числа атомов в зародыше  $i$ : при относительно высоких пересыщениях число атомов в критическом зародыше одинаково в пределах некоторого интервала значений  $\Delta\mu$ .

Уровень пересыщения  $\Delta\mu$  был вычислен при различных условиях осаждения. На рисунке 3.10 показано влияние давления рабочего газа и мощности разряда на  $\Delta\mu$  при  $T_{target} = 375$  К и  $T_{sub} = 355$  К.

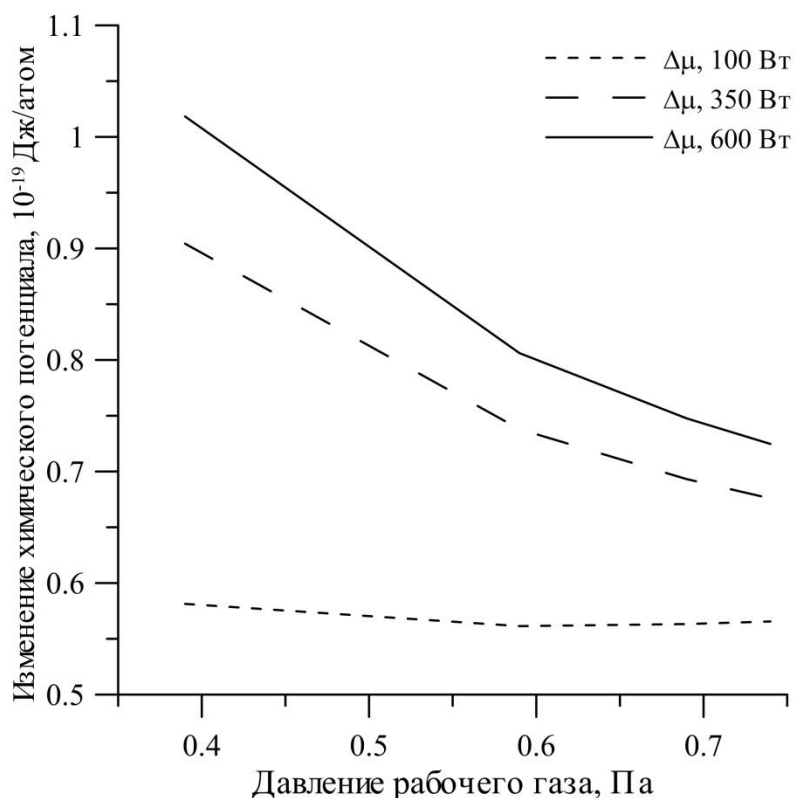


Рисунок 3.10 – Изменение химического потенциала при различных параметрах мощности магнетронного разряда и давления рабочего газа

Таким образом, уменьшение пересыщения  $\Delta\mu$  достигается в результате снижения концентрации распыленных атомов молибдена над поверхностью подложки, за счет повышения давления рабочего газа и снижения мощности разряда. Следует отметить, что повышение температуры подложки также приводит к уменьшению  $\Delta\mu$ .

Затем значения  $A_{(hkl)}$  минимизировались для зародышей разной толщины (от 1 до 5 атомных слоев) с ориентацией (110), (211), (100) и (111). В результате была получена диаграмма (рис. 3.11), показывающая отношение между параметрами осаждения, которые представлены в виде величины  $\Delta\mu$  и работой образования  $A_{(hkl)}$  зародышей молибдена. Согласно диаграмме, с возрастанием уровня  $\Delta\mu$  работа образования критического зародыша  $A_{(hkl)}$  постепенно снижается для каждой из ориентаций, причем работа формирования критического зародыша с преимущественной ориентацией (110) остается минимальной для любых значений

пересыщения в системе. Также отметим, что с увеличением  $\Delta\mu$  разница в значениях работ  $A_{(110)}$ ,  $A_{(100)}$ ,  $A_{(211)}$  и  $A_{(111)}$  постепенно уменьшается.

Вероятность образования зародыша  $W_{(hkl)}$  с ориентацией  $(hkl)$  пропорциональна величине  $\exp(-A_{(hkl)}/kT)$ . Примем, что из каждого критического зародыша при его дальнейшем росте образуется один кристаллит поликристаллической пленки, тогда величину  $W_{(hkl)}$  можно интерпретировать как вероятность образования ориентированного кристаллита, перпендикулярного поверхности подложки.

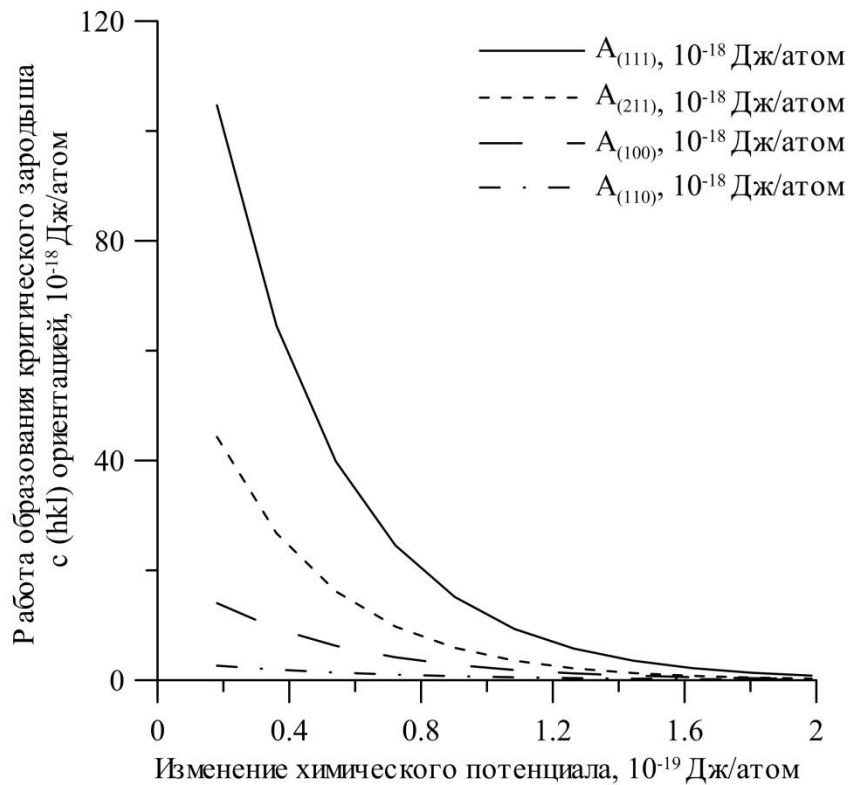


Рисунок 3.11 – Влияние изменения химического потенциала на работу образования критического зародыша с ориентацией (111), (100), (211) и (110)

Таким образом, из полученных теоретических результатов следует, что значительная часть зародышей, образованных на начальной стадии осаждения, будут иметь ориентацию (110) независимо от уровня пересыщения в системе. Учитывая, что значения работ  $A_{(hkl)}$  для разных ориентаций кристаллитов сближаются с ростом  $\Delta\mu$  (рис. 3.11), то степень текстурированности покрытий будет уменьшаться с повышением пересыщения в системе, что также согласуется с полученными экспериментальными данными (рис. 3.8, б).

Полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными измерениями начальной текстуры пленок молибдена, которые демонстрируют, что независимо от условий напыления большая часть зародышей, образующихся на стеклянной подложке, характеризуется текстурой зарождения (110).

### 3.2.4. Формирование текстуры роста

Текстура роста возникает преимущественно в сплошных толстых пленках. Такие текстуры могут быть прямым продолжением текстуры зарождения, как в случае с образцами, осажденными при мощности 100 Вт, когда текстура (110), сохранялась в процессе роста пленки. Также возможна смена текстуры роста на новую, что наблюдалось у образцов, осажденных при высоком давлении рабочего газа и мощности разряда 350 Вт и 600 Вт.

Наиболее вероятным фактором формирования текстуры роста является минимизация общей энергии растущей пленки, состоящей из поверхностной энергии  $E_{(hkl)}^{surface}$  и энергии деформации  $E_{(hkl)}^{strain}$  [99]:

$$W_{hkl} = E_{(hkl)}^{surface} + E_{(hkl)}^{strain} \quad (3.4)$$

В случае с пленкой молибдена, покрытие будет наследовать преимущественную ориентацию (110), когда определяющим фактором роста является поверхностная энергия, так как  $E_{110}^{surface} < E_{211}^{surface} < E_{111}^{surface} < E_{100}^{surface}$  [97]. Известно, что энергия деформации является функцией толщины пленки. Образование (211) плоскости наблюдается при достижении критического значения толщины пленки  $t_{cr}$ , когда в процессе роста начинает преобладать деформация, поскольку для молибдена  $E_{111}^{strain} < E_{211}^{strain} < E_{110}^{strain} < E_{100}^{strain}$  [100]. На рисунке 3.12 показана диаграмма изменения общей энергией с толщиной пленки.

Отметим, что смена текстуры выполняется лишь в условиях высокой подвижности атомов на поверхности растущей пленки, которая характерна для пленок, полученных в структурной зоне Т. Когда отсутствует межзеренная диффузия, как например в зоне Ic, то наблюдается рост покрытия с ориентацией



кристаллитов в направлении плоскости с наименьшей поверхностной энергией (110).

Модель минимизации общей энергии позволяет объяснить причины эволюции текстуры в процессе роста пленки молибдена.

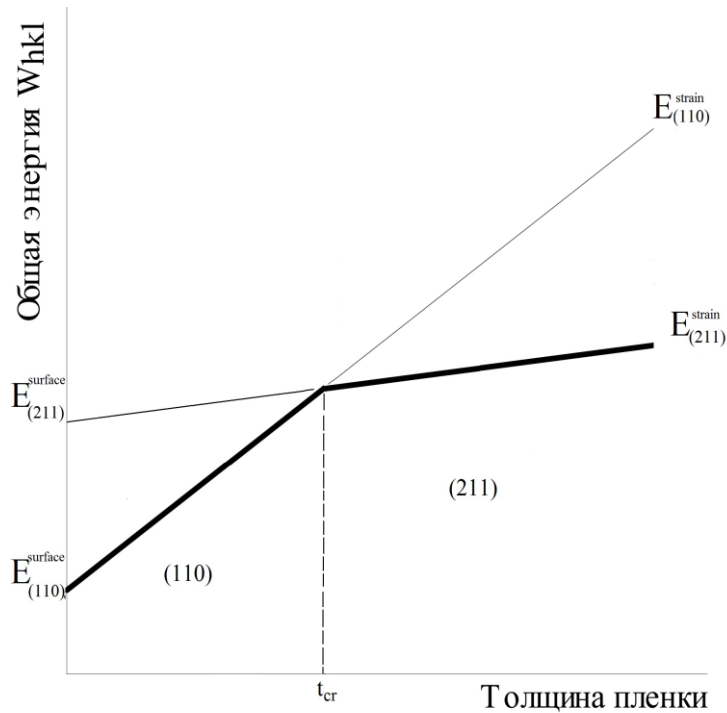


Рисунок 3.12 – Диаграмма изменения общей энергией молибдена с толщиной пленки

### 3.3 Свойства пленок молибдена

#### 3.3.1. Исследование размеров областей когерентного рассеяния и микродеформаций

Результаты определения размера кристаллитов и микроискажений для ориентации (110) представлены на рисунке 3.13. Видно, что с ростом давления рабочего газа происходит снижение микродеформаций решетки. Также при увеличении давления аргона наблюдается уменьшение размеров кристаллитов для образцов, полученных при мощности разряда 100 Вт и 350 Вт, а при мощности 600 Вт отмечается их увеличение.

Как отмечалось ранее, с ростом давления формируется текстура (211), появление которой направлено на снижение энергии деформации, за счет уменьшения микродеформации пленки, что характерно для образцов, полученных при мощности разряда 350 Вт и 600 Вт. Таким образом, смена преимущественной ориентации кристаллитов ведет к снижению уровня микродеформаций.

Увеличение давления рабочего газа приводит к рассеянию распыленных атомов молибдена из-за их столкновения с атомами аргона. Вследствие этого миграционная способность осажденных атомов молибдена снижается, что способствует уменьшению размеров кристаллитов (рис. 3.13).

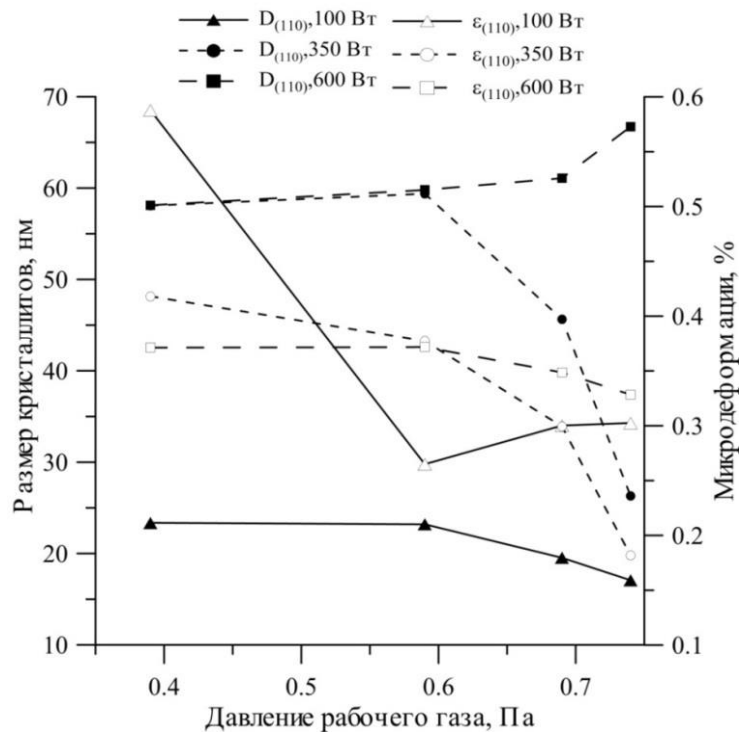


Рисунок 3.13 – Зависимость размера кристаллитов и величины микродеформаций от давления рабочего газа для рефлекса (110)

### 3.3.2. Исследование механических свойств

В работе [101] оценивалась твердость нанокристаллической пленки молибдена толщиной 2 мкм, которая составила 8,5 ГПа, что значительно выше, чем в случае массивных образцов молибдена (твердость  $H=2$  ГПа, модуль упругости  $E=320$  ГПа). Низкий модуль упругости характерен для нанокристаллических пленок и обусловлен высокой долей поверхностей раздела зерен в объеме материала. Как показано в таблице 3.7, твердость осажденных пленок сопоставима с ранее полученными результатами.

Таблица 3.7 – Механические свойства пленок молибдена, полученных при различных параметрах осаждения

Мощность, Вт	Давление, Па	Твердость $H$ , ГПа	Модуль упругости $E$ , ГПа	Упругая деформация разрушения $H/E$
100	0,59	12,3±1,0	107,4±2,5	0,114
100	0,69	8,5±0,5	108,1±2,8	0,078
100	0,74	10,2±0,2	107,2±1,5	0,095
350	0,59	9,2±0,3	137,3±3,0	0,067
350	0,69	8,8±0,2	140,9±2,1	0,062
350	0,74	8,5±0,3	141,3±2,5	0,060
600	0,59	8,7±0,2	153,3±3,0	0,057
600	0,69	9,4±0,4	136,4±3,4	0,069
600	0,74	12,2±1,2	121,5±3,2	0,100

Из данных, приведенных в таблице, следует, что твердость падает по мере снижения размера кристаллитов от 70 нм до 20 нм (см. рис. 3.13). Наблюдается нарушение закона Холла-Петча, которое выполняется для значительной части наноматериалов, но до некоторого критического размера кристаллитов (для ОЦК металлов не менее 80 нм [102]). Нарушение закона Холла-Петча связывают с изменением механизма пластической деформации в наноматериалах по сравнению с крупнозернистыми.

Изменение текстуры пленки не оказывает влияния на наблюдаемую твердость. Следует также указать, что низкое значение модуля упругости для образцов, полученных при 100 Вт, указывает на относительно высокую пористость данных пленок.

Твердость и модуль упругости являются параметрами, определяющими такую характеристику материала, как пластичность  $\delta_H$ , которая в соответствии с [102] определяется уравнением:

$$\delta_H = 1 - \text{const} \frac{H}{E} \quad (3.5)$$

Рост значения твердости и уменьшение модуля упругости свидетельствует о снижении пластичности пленок. Отметим, что снижение пластичности увеличивает склонность пленки к трещинообразованию и даже разрушению, которое может наблюдаться на краю покрытия в области растворения боковой стенки элементов, формируемых на стеклянной подложке в процессе изотропного травления (рис. 3.14).

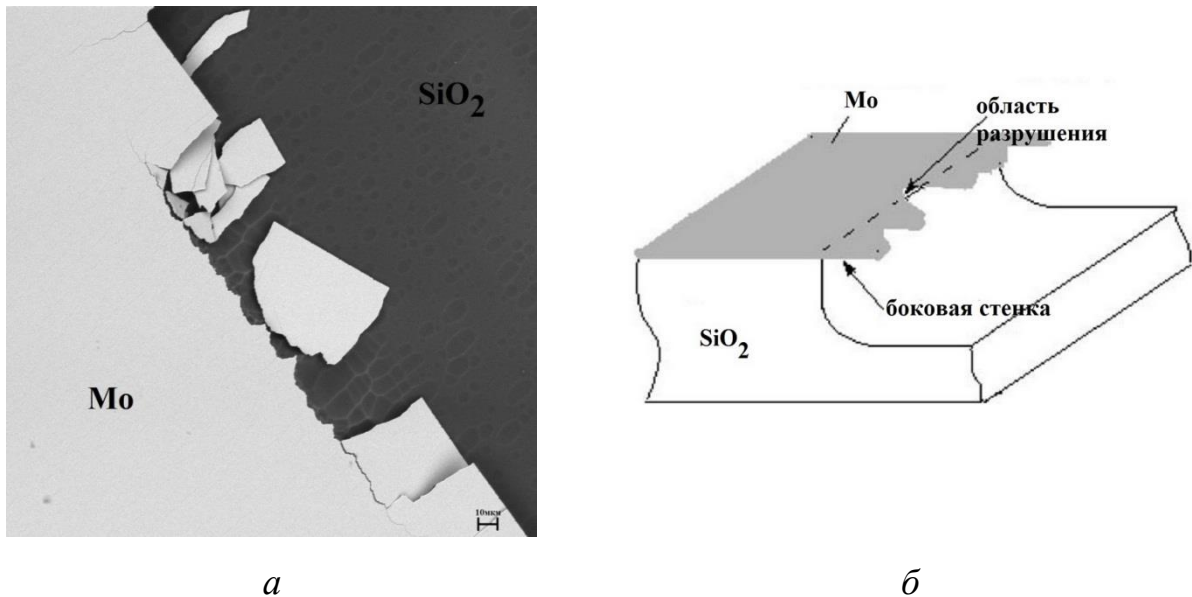


Рисунок 3.14 – Разрушение защитной пленки молибдена при длительном травлении стекла (а) и схематичное изображение области после травления (б)

### ***3.3.3. Исследование процессов образования точечных дефектов на поверхности подложки из кварцевого стекла***

Основной причиной, ограничивающей глубокое травление стекла через защитную маску, являются точечные дефекты или пинхолы (рис. 3.15), которые образуются на поверхности стекла в результате проникновения фтороводородной кислоты по межзеренным границам и микродефектам пленки.

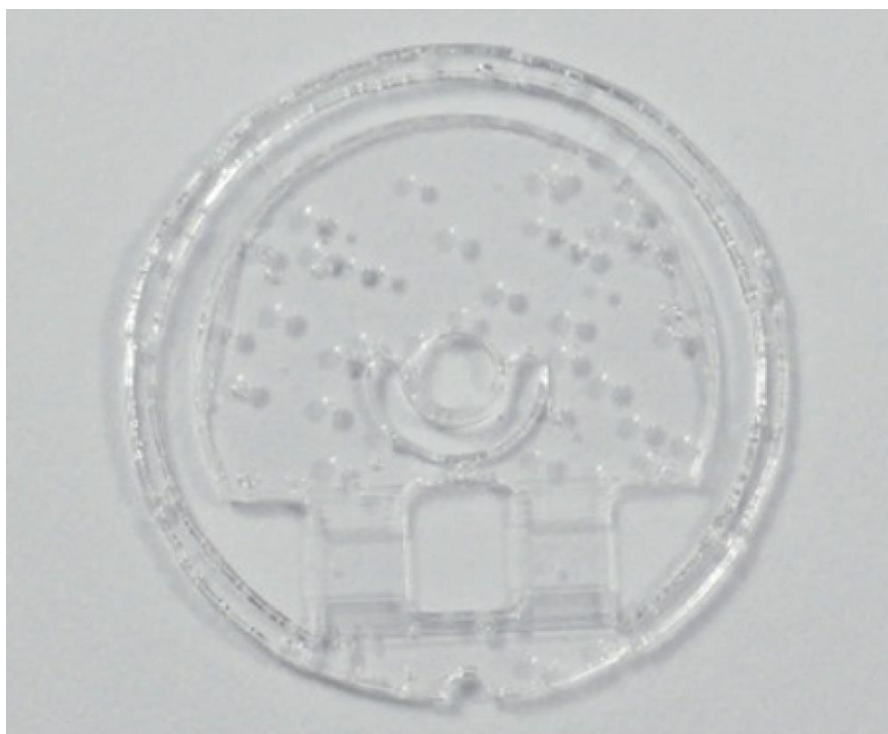


Рисунок 3.15 – Внешний вид кварцевого чувствительного элемента с многочисленными точечными дефектами [6]

Снижение защитных свойств маски травления и появление пинголов обусловлено, как внешними факторами (шероховатость подложки и качество ее очистки), так и свойствами пленки (особенностями микроструктуры и толщины покрытия, внутренними напряжениями).

Чтобы исключить влияние качества полировки подложки на появление точечных дефектов травления, использовались пластины с высоким качеством обработки поверхности и уровнем шероховатости  $Ra < 1$  нм (рис. 3.16).

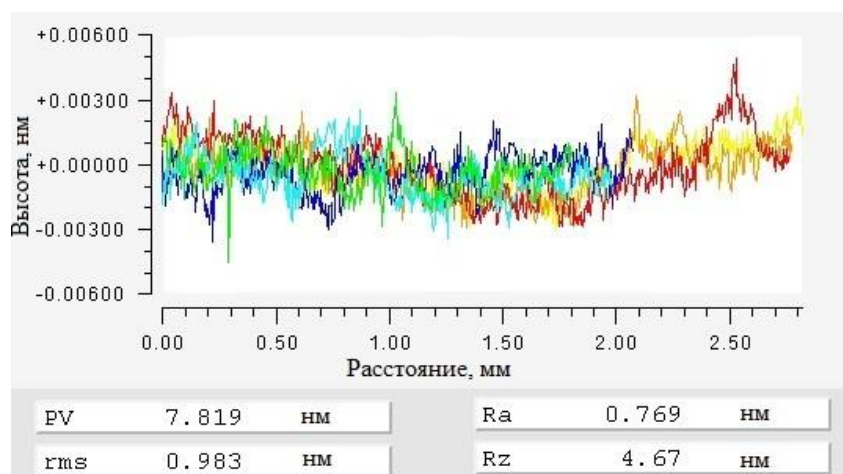


Рисунок 3.16 – Профилограмма поверхности подложки из кварцевого стекла

Наличие на поверхности подложки частиц, которые удерживаются на ней за счет сил Ван-дер-Ваальса или электростатического взаимодействия, приводит к появлению дефектов в покрытии, которые наследуются при дальнейшем травлении. С целью уменьшения загрязнения подложек частицами, в технологических помещениях поддерживался высокий уровень чистоты воздуха, а также проводилась обработка рабочей поверхности подложек струей деионизованной воды с приложением мегазвуковых колебаний после операции химической очистки.

Кроме того, на защитные свойства пленок оказывает влияние их толщина. Согласно результатам расчетов, представленных в работе [103], при воздействии фтороводородной кислоты в течение 1 часа на образец с защитной пленкой толщиной более 1 мкм процессы диффузии раствора по межзеренным границам не должны приводить к образованию пинголов.

Защитные свойства пленок в значительной степени определяются их микроструктурой. В работе [23] рассмотрены свойства маски с точки зрения структурной зонной модели. Поскольку коэффициент теплового расширения пленки и подложки из кварцевого стекла отличается почти на порядок, поэтому нецелесообразно осаждать пленку при высоких температурах, так как это приведет к возрастанию термических напряжений. Качественное покрытие на

стеклянной подложке возможно получить при условиях осаждения, характерных для переходной зоны Т. При этом покрытие будет иметь столбчато-клиновидную структуру с непроницаемой поверхностью.

Также необходимо обеспечить минимальный уровень внутренних напряжений в покрытии. Наличие внутренних напряжений в пленках приводит к увеличению свободной энергии в объеме кристаллитов и, следовательно, к ускоренному протеканию процессов межзеренной диффузии фтороводородной кислоты.

Результаты испытаний защитной пленки молибдена представлены в таблице 3.8. Образцы, осажденные при мощности 100 Вт, которые имеют микроструктуру соответствующую зоне Ic, показывают наибольшее число точечных дефектов на поверхности стекла после воздействия концентрированной фтороводородной кислоты в течение 1 ч.

В пленках, выращенных при 350 Вт и 600 Вт, наблюдается снижение количества пинхолов с увеличением давления рабочего газа. Отметим, что увеличение давления в диапазоне от 0,39 Па до 0,74 Па сопровождается не только снижением уровня микродеформаций в пленках, но и изменением текстуры от (110) к текстуре (211).

Таблица 3.8 – Зависимость относительной площади пинхолов от параметров осаждения пленки молибдена толщиной  $(1,0 \pm 0,2)$  мкм после их обработки фтороводородной кислотой в течение 1 часа.

Мощность, Вт	Давление, Па	$\varepsilon, \%$	$S_{\text{пинхолов}}/S_{\text{поверхности}}, \%$
100	0,59	0,27	$51,91 \pm 8,93$
	0,69	0,30	$67,98 \pm 7,87$
350	0,39	0,42	$23,68 \pm 5,30$
	0,59	0,38	$11,07 \pm 2,18$
	0,64	0,32	$5,81 \pm 0,53$
	0,69	0,29	$2,37 \pm 0,71$
	0,74	0,18	$3,57 \pm 0,48$
600	0,39	0,37	$17,42 \pm 1,67$
	0,69	0,35	$1,87 \pm 0,56$

Из таблицы 3.9 видно, что с увеличением толщины пленки в 2 раза наблюдается практически линейный рост внутренних напряжений. Так пленки, в которых преобладает ориентация (211) имеют низкое значение относительной площади пинголов.

Таблица 3.9 – Свойства пленок молибдена, полученных при параметрах магнетронного разряда 350 Вт

Давление, Па	Толщина, мкм	ТС <sub>(110)</sub>	ТС <sub>(211)</sub>	ε, %	S <sub>пинголов</sub> /S <sub>поверхности</sub> , %
0,39	1,169±0,018	1,92	1,05	0,42	23,68±5,30
	2,112±0,024	0,82	1,71	0,71	9,84±2,04
0,59	1,175±0,009	1,06	1,89	0,38	11,07±2,18
	2,195±0,029	0,07	2,93	0,70	3,25±0,34
0,69	1,185±0,011	0,45	2,51	0,29	2,37±0,71
	2,417±0,032	0,09	2,91	0,46	0,66±0,28

Формирование в пленках текстуры (211) связано с изменением преимущественной ориентации от (110) к (211), которое рассмотрено в разделах 3.2.3 и 3.2.4. Схематично процесс эволюции текстуры представлен на рисунке 3.17, б. В пленках с текстурой (211) образуется протяженная сеть межзеренных границ, простирающихся непрерывно по всей толщине, при этом также происходит сокращение межзеренных границ на поверхности пленки. Для покрытий, сформированных в зоне Ic, количество межзеренных границ не изменяется с ростом пленки (рис. 3.17, а), вероятно, поэтому при увеличении толщины пленки не наблюдается значительного повышения защитных свойств пленки.



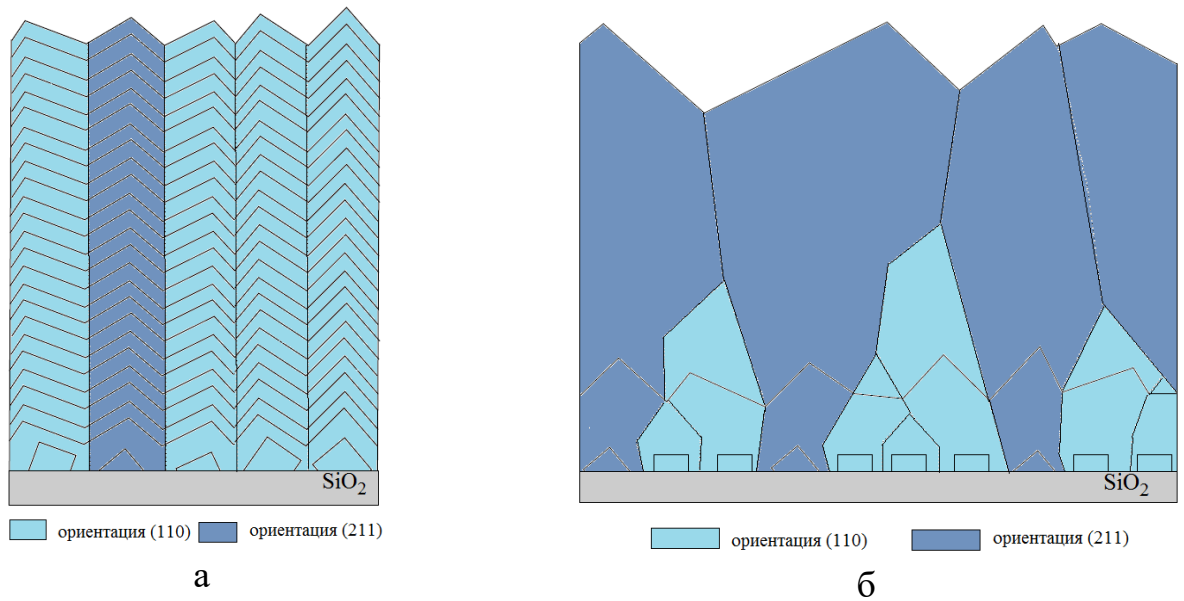


Рисунок 3.17 – Схематичное изображение процесса формирования микроструктуры покрытия в зонах Ic (а) и Т (б).

По результатам исследования установлено, что защитная пленка для травления стекла должна иметь не только микроструктуру, соответствующую зоне Т и минимальный уровень внутренних напряжений, но и текстуру роста, которая отличается от текстуры зарождения. Критическая толщина, при которой наблюдается смена текстуры, соответствует физической границе в пленке, которая показана на рисунке 3.18.

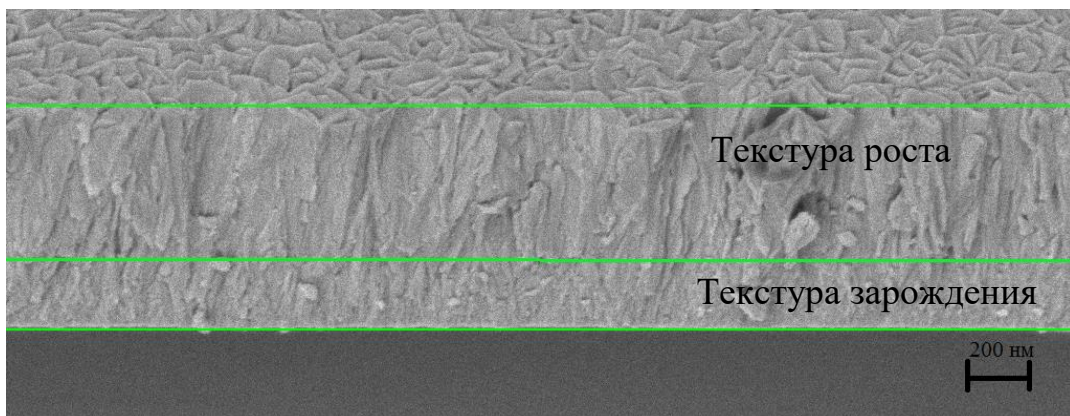


Рисунок 3.18 – Микроструктура пленки молибдена с характерной границей перехода первичной текстуры в текстуру роста

### 3.4. Выводы по главе

Результаты экспериментальных исследований показали, что текстура роста (211) приводит к снижению пинголов, которые могут появиться на поверхности стекла в процессе химического травления из-за проникновения фтороводородной кислоты через пленку молибдена. Формирование текстуры (211) наблюдается в условиях высокой подвижности атомов, которая характерна для пленок, полученных в структурной зоне Т. Установлено, что повышение давления рабочего газа в диапазоне от 0,39 Па до 0,74 Па снижает толщину пленки, при которой происходит смена текстуры.

Проведенный расчет работы  $A_{(hkl)}$  образования зародышей молибдена с преимущественной ориентацией, основанный на представлениях атомистической теории нуклеации, позволил определить, что независимо от условий магнетронного распыления (мощности разряда и давления газа) большая часть зародышей, сформированных на начальной стадии осаждения, будут иметь ориентацию (110). Данный расчет также показал качественное согласие с результатами эксперимента.

В рамках представленной модели образования зародышей с преимущественной ориентацией, были выполнены вычисления энергии адсорбции атомов молибдена к подложке и величины изменения химического потенциала при магнетронном распылении.

Энергия адсорбции молибдена на отрелаксированной и гидроксильной модельной поверхности диоксида кремния, составляет соответственно -3,29 эВ и -2,5 эВ. Также установлено, что молибден может взаимодействовать с гидроксильной модельной поверхностью (001)  $\alpha$ -кварца с образованием комплекса  $\equiv\text{Si-O-Mo}$  и выделением  $1/2\text{H}_2$ .

#### 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР КВАРЦЕВОГО ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

##### 4.1. Групповая технология глубокого объемного травления деталей из стекла

Предложенная технология формообразования структуры кварцевого чувствительного элемента акселерометра основана на базовых технологиях микроэлектроники и включает в себя ряд основных планарных технологических процессов: химическая обработка подложки, фотолитография, нанесение слоев, изотропное травление стекла. Последовательность технологических процессов, которые включают осаждение материала маски, формирование топологического рисунка и удаление материала, определяются конструктивными особенностями данного чувствительного элемента, что в свою очередь приводит к уникальности технологической схемы изготовления.

Внешний вид чувствительного элемента акселерометра представлен на рисунке 4.1. Конструкция детали предусматривает наличие платиков высотой 25 мкм и тонких перемычек толщиной 20 мкм. Исходная толщина заготовки пластины составляла 500 мкм. Особенности конструкции предполагают получение сходной топологии с двух сторон заготовки пластины.

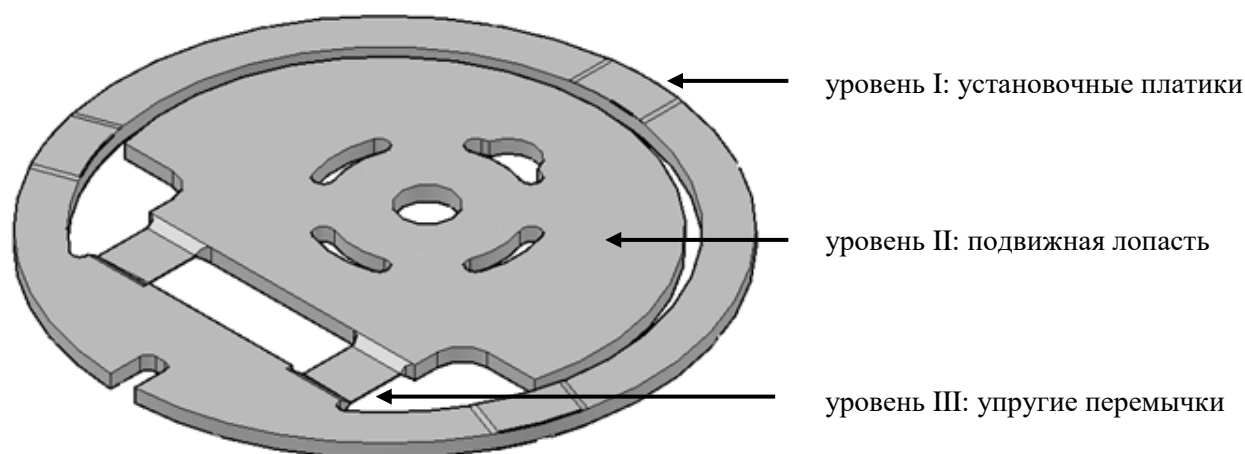


Рисунок 4.1 – Трехуровневая структура чувствительного элемента

Анализ структуры кварцевого чувствительного элемента позволяет выделить три блока топологического рисунка, который будет сформирован на стеклянных фотошаблонах, представленных на рисунке 4.2. Данные фотошаблоны позволяют на заготовке пластины диаметром 100 мм получить одновременно до девяти деталей.

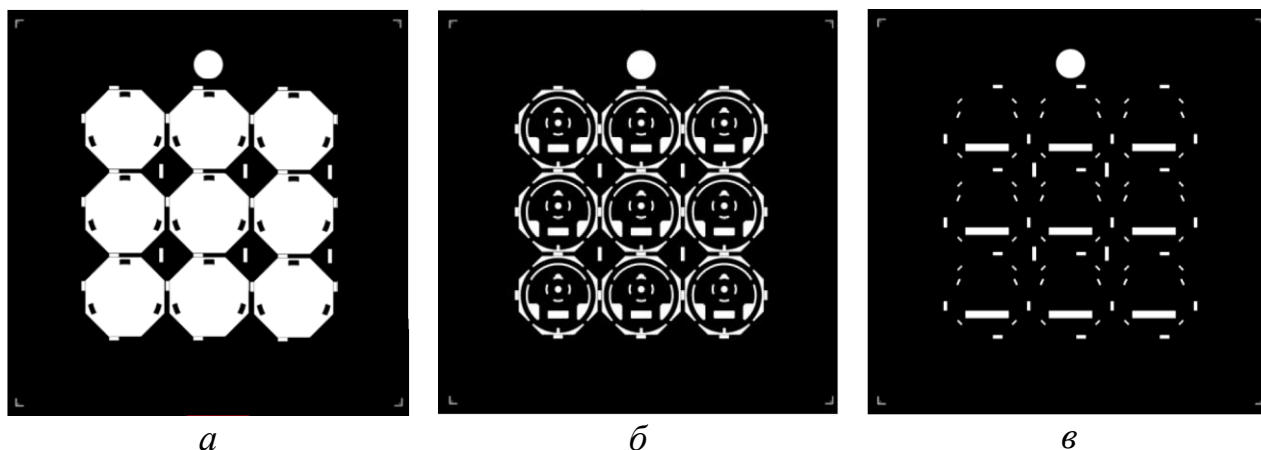


Рисунок 4.2 – Фотошаблоны для формирования структуры чувствительного элемента: топология платиков (*а*), топология контуров (*б*), топология перемычек (*в*)

Важным элементом фотошаблонов являются реперные знаки, которые позволяют совмещать отдельные топологические рисунки между собой с высокой точностью. Реперные знаки представляли собой систему из ромбов с диагональю 90 мкм. В нашей работе в качестве установки для прецизионного совмещения и экспонирования фоторезиста для микроконтактной фотолитографии использовалась установка EVG620. Установка EVG620 позволяет выполнять двухстороннее совмещение пластин размером до 150 мм, при помощи двух верхних и двух нижних объективов цифровых микроскопов и обеспечивает точность совмещения по верхней стороне равную 0,5 мкм (с 20-кратными объективами), а при совмещении относительно нижней - 1 мкм (с 20-кратными объективами).

Экспонирование представляет собой процесс облучения УФ-излучением подложки с нанесенным слоем фоторезиста через маску фотошаблона. УФ-излучение вызывает химические изменения в пленке

фоторезиста, что в зависимости от его типа (позитивный или негативный) обеспечивает удаление участков пленки в проявителе.

Технологические операции нанесения, сушки и проявки фоторезиста выполнялись на автоматизированной установке EVG150. Установка EVG150 обеспечивает автоматическую загрузку из кассеты при помощи высокоточного манипулятора со специальными вакуумными захватами с заданием режимов обработки фоторезиста на модулях нанесения, сушки и проявления. Для нанесения слоя фоторезиста использовался метод центрифугирования с автоматической подачей фоторезиста и возможностью удаления краевого валика. Однако, наилучший результат по формированию пленки однородной по толщине фоторезиста на высокорельефной поверхности подложки может быть достигнут лишь при использовании для нанесения метода распыления. Для завершения формирования пленки фоторезиста выполняется его сушка т.е. удаление остатков растворителя. Операция также проводилась на установке EVG150 при помощи изотермических нагревательных плит на расстоянии 500 мкм от их поверхности.

Операция проявления заключается в удалении растворимых участков фоторезиста после экспонирования и воспроизведении элементов рисунка фотошаблона. Проявление фоторезиста и последующая промывка пластин выполнялись на центрифуге с автоматической подачей проявителя и деионизованной воды в установке EVG150.

Все работы проводились в чистом производственном помещении класса чистоты ИСО 6 (ГОСТ Р ИСО 14644-1-2017), защищенном от воздействия внешнего ультрафиолетового излучения («желтая» комната).

Формообразование структуры кварцевого чувствительного элемента акселерометра методом химического изотропного травления включает набор операций, который представлен на рисунке 4.3.



Рисунок 4.3 – Оригинальная блок-схема изготовления чувствительного элемента из кварцевого стекла

Элементарные технологические операции и режимы приведены ниже:

1. *Подготовка подложки из кварцевого стекла.* Для жидкостной очистки использовалась смесь  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$  в соотношении 3:1. Очистка проводилась в ультразвуковой ванне при  $70\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 мин в режиме Sweep. Используемые реагенты имели квалификацию «ос.ч.». После чего образцы промывались деионизованной водой и высушивались сжатым воздухом. Перед

осаждением покрытия поверхность подложки обрабатывалась в высокочастотной плазме смеси газов Ar:O<sub>2</sub> (1:1) в течение 10 мин. Давление рабочей смеси газов составляло 11 Па, а мощность – 500 Вт.

2. *Напыление пленки молибдена* выполнялось при мощности магнетронного разряда 350 Вт и давлении рабочего газа 0,69 Па. Режим был подобран по результатам проведенной исследовательской работы. Осажденная пленка обеспечивает достаточную пластичность и высокие защитные свойства.

3. *Фотолитография*, включала ряд операций:

- нанесение позитивного фоторезиста ФП-2550 ЭКСТРА на обе стороны пластины методом центрифугирования со скоростью 2000 об/мин в течение 2 мин;

- сушка фоторезиста при температуре 100 °С в течение 7 мин;

- контактное экспонирование фоторезиста дозой излучения 500 мДж/см<sup>2</sup>;

- жидкостная проявка фоторезиста в течение 3,5 мин;

4. *Химическое травление пленки молибдена на открытых участках* выполнялось в смеси кислот H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub>:AcH:H<sub>2</sub>O, в соотношении 20:20:60:25. Для травления использовались концентрированные кислоты квалификации «ос.ч.». Затем образцы промывались деионизованной водой и высушивались сжатым воздухом.

5. *Химическое травление кварцевого стекла* выполнялось при комнатной температуре в концентрированном растворе фтороводородной кислоты (46-49 масс.%) квалификации «х.ч.». Затем образцы промывались деионизованной водой и высушивались сжатым воздухом. Скорость травления кварцевого стекла составляет 1,0 мкм/мин. На этапе формирования перемычек травление выполнялось при температуре 50 °С со скоростью 3,5 мкм/мин.

6. *Удаление фоторезиста* проводилось в диметилсульфоксиде (ДМСО) квалификации «х.ч.» при комнатной температуре. После чего образцы промывались в изопропиловом спирте квалификации «ос.ч.» с дальнейшей промывкой деионизованной водой и высушиванием сжатым воздухом.

Изготовление кварцевого чувствительного элемента по приведенной выше технологии позволяет обеспечить технические требования, предъявляемые к деталям. Изображение чувствительного элемента, изготовленного по данной технологии, приведено на рисунке 4.4, *а*. Отметим, отсутствие точечных дефектов на поверхности детали и наличие минимального бокового подтравливания (равного глубине травления), которое обеспечивается высокой адгезией защитной пленки молибдена.

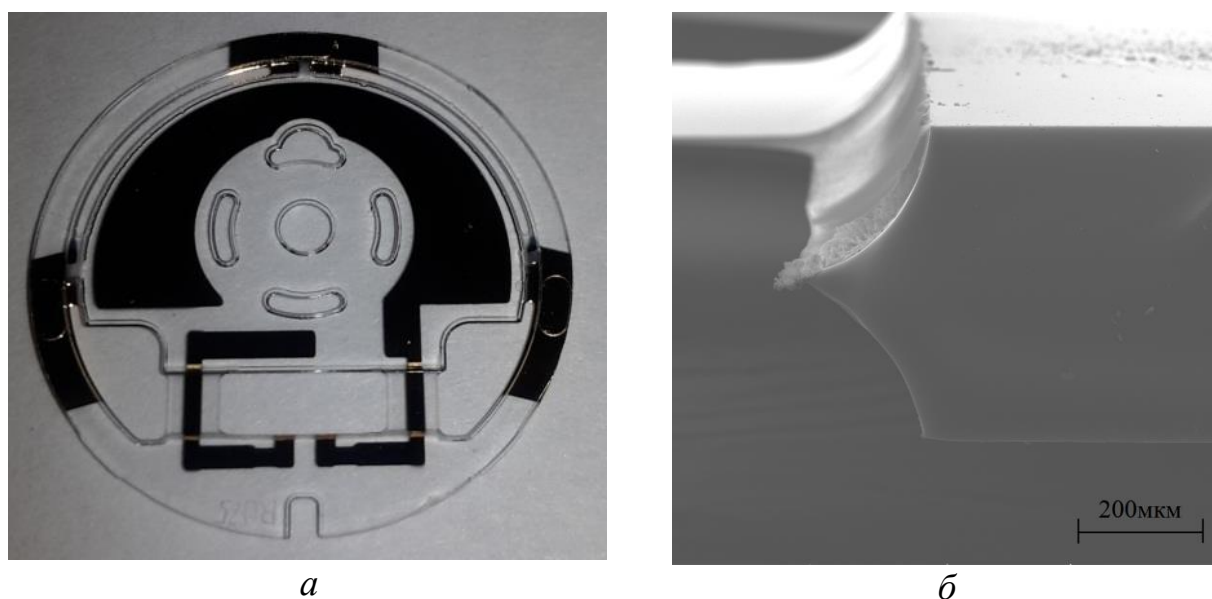


Рисунок 4.4 – Внешний вид изготовленного чувствительного элемента с электродами (*а*) и форма его боковой поверхности (*б*)

Травление стекла является изотропным процессом, поэтому при одновременном травлении подложки с двух сторон формируется V-образный профиль боковой поверхности детали, который представлен на рисунке 4.4, *б*. Подобная форма боковой поверхности затрудняет процесс сборки и использование деталей в акселерометрах. В связи с этим выполняется алмазно-абразивная обработка кромки стекла в сочетании с химическим травлением для удаления нарушенного слоя. Таким образом, удастся обеспечить высокую точность латеральных размеров кварцевого чувствительного элемента.

Разработанная технология позволяет повысить качество упругой перемычки. Получение топологического рисунка методом прецизионной



фотолитографии с точностью 1 мкм и контролируемое минимальное боковое подтравливание (аспектное соотношение 1:1) обеспечивает повышение точности и воспроизводимости геометрии упругих перемычек, а, следовательно, и параметров акселерометра. На рисунке 4.5, б приведено изображение перемычки с характерной широкой областью бокового подтравливания, сформированной по технологии с применением пицеиновой маски.

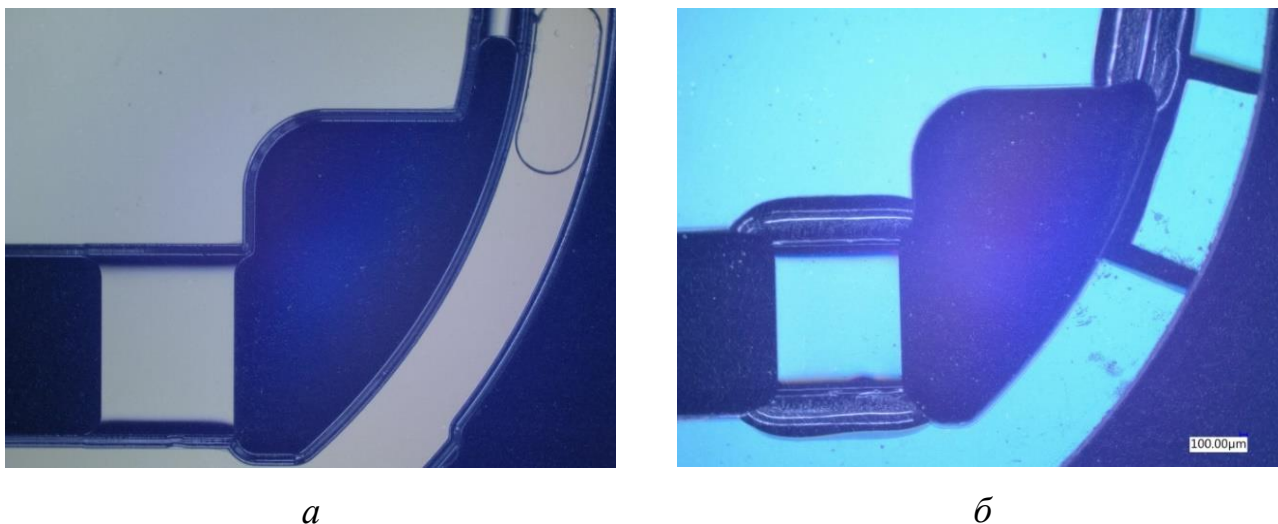


Рисунок 4.5 – Изображение чувствительного элемента, изготовленного по предложенной (а) и традиционной технологии с применением пицеина (б)

Кроме того, исключение ручных операций, направленных на формирование границ упругой перемычки и очистки их поверхности от остатков пицеина, приводит к снижению дефектов (рис. 4.6) и общей шероховатости перемычки. Поверхность пластины до травления имеет шероховатость  $Ra < 1$  нм. Максимальное значение шероховатости  $Ra$  перемычки у чувствительного элемента, изготовленного по традиционной технологии составляет от 70 нм до 100 нм. В случае групповой технологии максимальное значение  $Ra$  перемычки, полученное на партии деталей размером 18 шт., равно  $12 \pm 5$  нм.

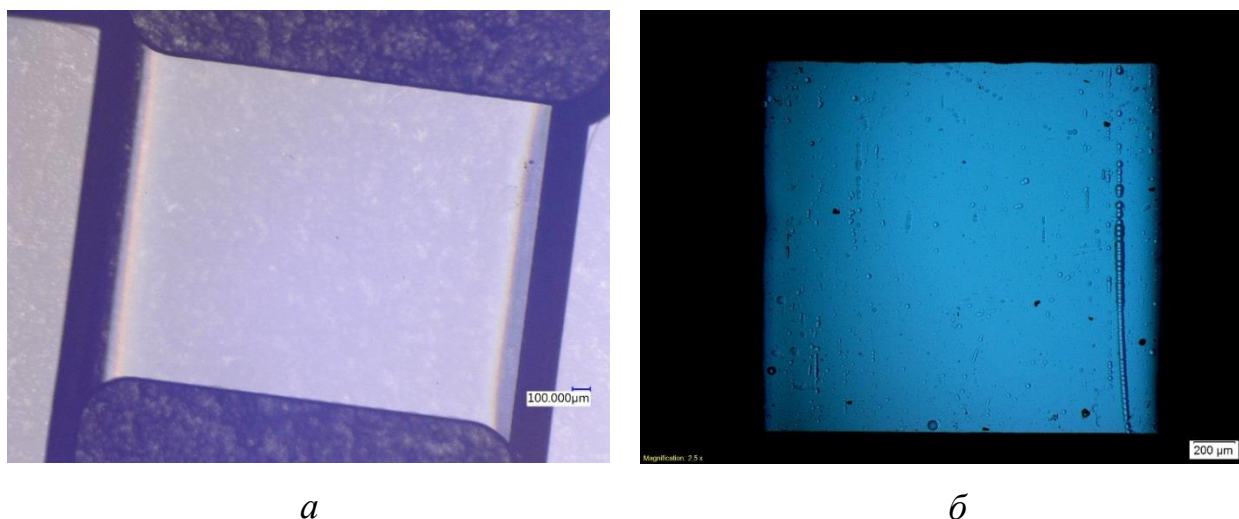


Рисунок 4.6 – Изображение поверхности перемычки чувствительного элемента, изготовленного по предложенной (а) и традиционной технологии (б)

Основные достоинства разработанной технологии по сравнению с традиционным подходом представлены ниже:

- групповая обработка деталей за счет использования заготовок диаметром 100 мм, на которых располагается девять чувствительных элементов;
- автоматизация процесса формирования топологического рисунка в результате применения методов фотолитографии;
- повышение точности и воспроизводимости геометрии упругих перемычек;
- исключение появления царапин на поверхности перемычек от инструмента при формировании пицеиновой маски;
- снижение шероховатости поверхности перемычек после травления за счет отсутствия ручных операций удаления остатков маски с открытых участков;
- обеспечение минимального бокового подтравливания (1:1), характерного для процесса изотропного травления;
- возможность использования химического травления при повышенных температурах и, как следствие, время травления упругих перемычек уменьшается с 4,5 часов до 1,5 часа;

- исключение из технологического процесса токсичного четыреххлористого углерода (класс опасности - 2 по ГОСТ 12.1.005). Отметим, что четыреххлористый углерод может отрицательно воздействовать на озоновый слой стратосферы, поэтому он находится в списке веществ, регулируемых Монреальским соглашением.

#### 4.2. Техничко-экономическая оценка эффективности результатов внедрения групповой технологии получения деталей из стекла

Расчет экономического результата выполнялся по методике [104] с помощью формулы:

$$\mathcal{E} = (Z_1 - Z_2) \cdot A_2 \quad 4.1$$

где  $\mathcal{E}$  - годовой экономический эффект, руб.;  $Z_1$  и  $Z_2$  - приведенные затраты на единицу изделия, по традиционной и разработанной технологиям, руб.;  $A_2$  - годовой объем производства изделий по разработанной технологии.

Приведенные затраты определяются по формуле:

$$Z = C + E_n \cdot K \quad 4.2$$

где  $C$  - себестоимость единицы изделий, руб.;  $K$  - капитальные вложения, которые необходимы для данного варианта технологии, руб.;  $E_n$  - нормативный коэффициент эффективности, показывает, какая часть капитальных вложений должна окупаться за один год, принимался равным 0,15.

Таким образом, получаем формулу для расчета:

$$Z = (C_1 - C_2) \cdot A_2 - E_n \cdot (K_2 - K_1) \quad 4.3$$

В таблице 4.1 приведены исходные данные для расчета и результат вычисления экономического эффекта.

Таблица 4.1 – Годовой экономический эффект от внедрения разработки

№	Показатели	Обозначение	Единица измерения	Традиционная технология	Групповая технология
1	Выпуск продукции	А	шт/год	1260	1260
2	Себестоимость продукции	С	руб/шт	1388,3	831,8
2.1	Сырье и основные материалы:		руб/шт	638	594,9
2.1.1	<i>стеклянная заготовка</i>		руб/шт	493,8	179
2.1.2	<i>защитная маска</i>		руб/шт	50,6	205,4
2.1.3	<i>неорганические кислоты</i>		руб/шт	93,6	105,8
2.1.4	<i>органические растворители</i>		руб/шт	138,1	104,7
2.2	Энергетические затраты		руб/шт	14,5	66,3
2.3	Общепроизводственные расходы		руб/шт	16,1	57,8
2.4	Основная заработная плата		руб/шт	581,6	112,8
3	Капитальные вложения	К	руб	-	650000
3.1	Новое оборудование		руб	-	-
3.2	Проведение НИР		руб	-	650000
4	Экономический эффект	Э	руб/год	-	603690

Снижение себестоимости продукции при внедрении групповой технологии составляет 40 %. Данное снижение достигается преимущественно за счет снижения численности персонала, по причине повышения уровня автоматизации. Все необходимое оборудование на предприятии уже было, однако использовалось для других задач, поэтому потребовались лишь вложения на проведение исследований.

#### 4.4. Выводы по главе

Разработана и практически реализована технология формообразования структуры кварцевого чувствительного элемента акселерометра. Предложенная технология по сравнению с традиционной имеет ряд преимуществ:

- повышение степени автоматизации процесса;
- повышение качества изготавливаемых деталей;
- снижение вредного воздействия на окружающую среду;
- снижение себестоимости продукции до 40 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны основы технологии формообразования элементов в производстве кварцевых изделий сложного пространственного строения. Создана технология, обладающая рядом преимуществ, таких как повышение качества изготавливаемых деталей, увеличение экономической эффективности, сокращение уровня негативного воздействия на окружающую среду.

2. Установлено, что применение молибдена в качестве материала защитной маски позволяет сохранить исходное качество поверхности стекла после выполнения глубокого травления. Кроме того, молибденовая защитная маска для микрообработки стекла должна иметь не только микроструктуру, соответствующую переходной структурной зоне Т и минимальный уровень микродеформаций, но и текстуру роста (211), которая формируется в результате перестройки текстуры зарождения (110) с увеличением толщины пленки.

3. Исследованы особенности образования зародышей молибдена на стеклянной подложке, рассчитаны энергии адсорбции атомов молибдена, отрелаксированной и гидроксильированной модельной поверхности (001)  $\alpha$ -кварца и работы образования трехмерных зародышей с учетом их кристаллографической ориентации. Показано, что независимо от условий магнетронного распыления (мощности разряда и давления газа) большая часть кристаллитов, сформированных на начальной стадии осаждения, будут иметь преимущественную ориентацию (110).

4. Проведено исследование влияния технологических параметров распыления на текстуру, размеры кристаллитов и величину микродеформаций. Выявлены закономерности образования текстуры роста (211) в пленках молибдена со структурой, характерной для переходной структурной зоны Т. Установлено, что повышение давления рабочего газа снижает толщину пленки, при которой происходит смена текстуры роста.

5. Выполнена промышленная апробация технологии на предприятии ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», г. Пермь.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ДМСО – диметилсульфоксид

МЧВП – молибден чистый вакуумной плавки

МЭМС – микроэлектромеханические системы

ОКР – область когерентного рассеяния

ос.ч. – особо чистые (вещества)

отн. ед. – относительные единицы;

ОЦК – объемноцентрированная кубическая

РСЗМ – расширенная структурная зонная модель

УФ – ультрафиолетовый

х.ч. – химически чистые (вещества)

ХОГФ – химическое осаждение из газовой фазы

$\Delta U/\Delta D$  – отношение бокового подтравливания к общей глубине травления

AcH – уксусная кислота

a-Si – аморфный кремний (amorphous silicon)

ВОЕ – буферный раствор для травления диоксида кремния (buffered oxide etch)

CVD – химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition)

DFT – теория функционала плотности (density functional theory)

h,k,l – индексы Миллера

LPCVD – химическое осаждение из газовой фазы при низком давлении (low-pressure chemical vapor deposition)

Q-flex – акселерометр с упругим подвесом из кварцевого стекла (quartz-flexure accelerometer)

Si-flex – акселерометр с упругим подвесом из монокристаллического кремния (silicon-flexure accelerometer)

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Урманов, Д. М. Концепция развития производства МЭМС-изделий в России на период до 2017 года / Д. М. Урманов // Датчики и системы. – 2012. – № 9. – С. 65-70.

2. Синев, Л.С. Особенности применения электростатического соединения кремния со стеклом в микросистемной технике [Электронный ресурс] / Л.С. Синев // Инженерный вестник. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. – 2014. – № 5. – С. 501-509. – Режим доступа: <http://engbul.bmstu.ru/doc/722572.html> (дата обращения 04.12.2017).

3. Лысенко, И.Е. Критерии равенства собственных частот колебаний чувствительных элементов микромеханических гироскопов-акселерометров [Электронный ресурс] / И.Е. Лысенко, О.А. Ежова // Инженерный вестник Дона. Электрон. журн. – 2014. – № 2. – С. 121-129. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2475> (дата обращения 05.12.2017)

4. Критерии выбора акселерометров для инерциального измерительного блока / Ю.Д. Голяев, Ю.Ю. Колбас, С. Ф. Коновалов, Т.И. Соловьева, А.В. Томилин // Системотехника: системные проблемы надежности, качества и информационных технологий. – 2012. – № 10. – С. 16-23.

5. Шишлов, А. В. Технологическое обеспечение равномерности покрытий для деталей гироскопических приборов на установках магнетронного распыления: дис... канд. техн. наук: 05.11.14 / Шишлов Андрей Владимирович. – Москва, 2016. – 205 с.

6. Особенности создания чувствительных элементов кремниевых и кварцевых маятниковых акселерометров / Е.В. Ветрова, И.П. Смирнов, Д.В. Козлов, В.М. Запетляев // Ракетно-космическое приборостроение и информационные системы. – 2017. – Т.4, вып.2. – С. 95-102.

7. Опальницкий, А. И. Перспективные физико-химические методы обработки стекла концентрированными потоками энергии / Опальницкий А. И., Петров К. В. // Известия МГТУ «МАМИ». – 2014. – Т.2, №1(19). – С. 65-69.

8. Iliescu, C. Wet etching of glass / C. Iliescu, F.E.H. Tay // CAS 2005 Proceedings. 2005 International Semiconductor Conference (Sinaia, Romania, 3-5 Oct. 2005). – 2005. – Vol. 1. – P.35-44. DOI:10.1109/SMICND.2005.1558704.

9. Hof, L.A. Micro-hole drilling on glass substrates – A Review / L.A. Hof, J.A. Ziki // Micromachines. – 2017. – Vol. 8, Iss. 53. – 23 pp. DOI:10.3390/mi8020053.

10. Toan, N.V. An Investigation of Processes for Glass Micromachining / N.V. Toan, M. Toda, T. Ono // Micromachines. – 2016. – Vol. 7, Iss. 51. – 12 pp. DOI:10.3390/mi7030051.

11. Iliescu, C. Deep wet etching-through 1mm pyrex glass wafer for microfluidic applications / C. Iliescu, B. Chen, J. Miao // 2007 IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Hyogo, Japan, 21-25 Jan. 2007) . – 2007. – P.393-396. DOI:10.1109/MEMSYS.2007.4433150.

12. Deep wet etching of borosilicate glass and fused silica with dehydrated AZ4330 and a Cr/Au mask / J.Y. Jin, S. Yoo, J.S. Bae, Y.K. Kim // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2014. – Vol. 24, Iss. 1. – 16 pp. DOI:10.1088/0960-1317/24/1/015003.

13. Spierings, G. A. C. M. Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions / G. A. C. M. Spierings // Journal of Materials Science. – 1993. – Vol. 28. – P. 6261-6273. DOI:10.1007/BF01352182.

14. Steingoetter, I. Very deep fused silica etching / I. Steingoetter, A. Grosse, H. Fouckhardt // Proceedings SPIE 4984, Micromachining Technology for Micro-Optics and Nano-Optics (San Jose, United States, 17 Jan. 2003). – 2003. – P.234-243. DOI:10.1117/12.477833.

15. Knotter, D.M. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF based solutions / D.M. Knotter // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – Vol. 122, Iss. 18. – P. 4345-4351. DOI:10.1021/ja993803z.

16. Kolasinski, K.W. The Composition of Fluoride Solutions / K.W. Kolasinski // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152, Iss. 9. – P. J99-J104. DOI:10.1149/1.1952787.



17. Ohmi, T. Scientific Wet Process Technology for Innovative LSI/FPD Manufacturing. – Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2005. – 400 p.
18. A Review of Wet Chemical Etching of Glasses in Hydrofluoric Acid based Solution for Thin Film Silicon Solar Cell Application / H. Park, J.H. Cho, J.H. Jung, P.P. Duy, A.H.T. Le, J. Yi // Current Photovoltaic Research. – 2017. – Vol. 5, Iss. 3. – P. 75-82. DOI:10.21218/CPR.2017.5.3.075.
19. Characterization of deep wet etching of fused silica glass for single cell and optical sensor deposition / H. Zhu, M. Holl, T. Ray, S. Bhushan, D.R. Meldrum // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2009. – Vol. 19, Iss. 6. – 8 pp. DOI:10.1088/0960-1317/19/6/065013.
20. Imprint template fabrication based on glass wet etching using a soft etching mask / Q. Wang, Y. Duan, B. Lu, Y. Ding, Y. Tang // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2006. – Vol. 16, №3. – P.564-570. DOI:10.1088/0960-1317/16/3/012.
21. Nagarah, J.M. Ultradeep fused silica glass etching with an HF-resistant photosensitive resist for optical imaging applications / J.M. Nagarah, D.A. Wagenaar // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2012. – Vol.22, №3. – 7pp. DOI:10.1088/0960-1317/22/3/035011.
22. Willeke, G. Crystalline silicon etching in quiescent concentrated aqueous HF solutions / G. Willeke, K. Kellermann // Semiconductor Science and Technology. – 1996. – Vol. 11, №3. – P.415–421. DOI:10.1088/0268-1242/11/3/022.
23. Steingoetter, I. Deep fused silica wet etching using an Au-free and stress-reduced sputter-deposited Cr hard mask / I. Steingoetter, H. Fouckhardt // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2005. – Vol. 15, №11. – P. 2130-2135. DOI:10.1088/0960-1317/15/11/019.
24. McKenzie, T.G. Thin Film Resistance to Hydrofluoric Acid Etch with Applications in Monolithic Microelectronic/MEMS Integration [Электронный ресурс] / T.G. McKenzie // Atlanta, 2003. – 70 p. – Режим доступа:

<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.507.7610&rep=rep1&type=pdf> (дата обращения 20.09.2019).

25. Benjamin, P. The Adhesion of Evaporated Metal Films on Glass / P. Benjamin, C. Weaver // *Proceedings of The Royal Society A*. – 1961. – Vol. 261, Iss. 1307. – P. 516-531. DOI:10.1098/rspa.1961.0093.

26. Smith, T. The hydrophilic nature of a clean gold surface / T. Smith // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1980. – Vol. 75, Iss. 1. – P.51-55. DOI:10.1016/0021-9797(80)90348-3.

27. Морфология и смачиваемость поверхности структур пленка Mo, Al, Al+1ат.%Cr/стекло, сформированных ионно-ассистированным осаждением / О.М. Михалкович. И.И. Ташлыкова-Бушкевич. Ю.С. Яковенко. В.С. Куликаускас. С.М. Барайшук. О.Г. Бобрович. И.С. Ташлыков // 11-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Беларусь, 23-25 сентября 2015 г.) . –.2015. – С.248-250.

28. The preparation of a strawberry-like super-hydrophilic surface on the molybdenum substrate / Y. Liu, B. Wang, E. Li, X. Song, H. Yan, X. Zhang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – Vol.404. – P.52-55. DOI:10.1016/j.colsurfa.2012.04.008.

29. Ceysens, F. Deep etching of glass wafers using sputtered molybdenum masks / F. Ceysens, R. Puers // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2009. – Vol. 19. – 6 pp. DOI:10.1088/0960-1317/19/6/067001.

30. Thermoelastic equation of state of molybdenum / Y. Zhao, A.C. Lawson, J. Zhang, B.I. Bennett, R.B. Von Dreele // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2000. – Vol. 62, Iss. 13. – P. 8766-8776. DOI:10.1103/PhysRevB.62.8766.

31. Powder Diffraction File. Card № 42-1120. JCPDS; International Center for Diffraction Data. 1601 Park Ln., Swartmore. PA 19081.

32. Denbigh, P.N. Structure of Very Thin Tantalum and Molybdenum Films. / P.N. Denbigh, R.B. Marcus // *Journal of Applied Physics*. – 1966. – Vol. 37, Iss. 12. – P. 4325-4330. DOI:10.1063/1.1708037.

33. Некоторые особенности фазовых превращений, обусловленные селективным удалением атомов кислорода из оксидов металлов под действием протонного облучения / Б.А. Гурович, А.Г. Домантовский, К.И. Маслаков, К.Е. Приходько // Поверхность. Рентгеновские. синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 5. – С. 25-29.

34. Григорович, В.К. Металлическая связь и структура металлов. – М.:Наука, 1988. – 296 с.

35. Зеликман, А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 438 с.

36. Wallace, D. C. Statistical Physics of Crystals and Liquids: A Guide to Highly Accurate Equations of State. – Singapore: World Scientific Publishing Company, 2003. – 328 p.

37. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications / O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, G. Dowson Eds. – United Kingdom: Elsevier Science, 2009. – 634.

38. Elwell, W.T. Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten: Including the Analysis of the Metals and Their Alloys / W.T. Elwell, D.F. Wood. – New York: Pergamon Press, 1971. – 277 p.

39. Desai, P. D. Thermodynamic Properties of Manganese and Molybdenum / P. D. Desai // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1987. – Vol. 16, Iss. 1. – P. 91-108. DOI:10.1063/1.555794.

40. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th edition, Mo Molybdenum: Physical Properties. Part 2. Electrochemistry / G. Czack, W.-D. Fleischmann, D. Gras, V. Haase, G.Kirschstein. – Berlin: Springer, 1987. – 355 p.

41. Гемпел, К.А. Справочник по редким металлам. – М.: Мир, 1965. – 945 с.

42. Скудин, В.В. Получение мембран методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе с "холодными" стенками. / В.В. Скудин, С.Г. Стрельцов // Критические технологии. Мембраны. – 2007. – № 2. – С.22-33.

43. Анализ структуры селективного слоя композиционных молибден-керамических мембран / В.С. Бобров, О.Е. Гадалова, Н.В. Жалыбина, В.В. Скудин // Критические технологии. Мембраны. – 2002. – № 16. – С.17-20.

44. Deposition of molybdenum thin films by an alternate supply of MoCl<sub>5</sub> and Zn / M. Juppo, M. Vehkamaki, M. Ritala, M. Leskela // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1998. – Vol. 16, Iss. 5. – P.2845-2850. DOI:10.1116/1.581430.

45. Yoshikawa, N. Growth Rate and Microstructure of Mo Film by Chemical-Vapour-Deposition / N. Yoshikawa, A. Kikuchi // Materials Transactions. JIM. – 1994. – Vol. 35, Iss. 3. – P.283-288. DOI:110.2320/matertrans1989.37.283.

46. Selective molybdenum deposition by LPCVD / N. Lifshitz, D.S. Williams, C.D. Capio, J.M. Brown // Journal of the Electrochemical Society. – 1987. – Vol. 134, №8. – P. 2061-2067. DOI:10.1149/1.2100820.

47. Рысс, И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с.

48. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. – М.:Наука, 2000. – 496 с.

49. Дорогань, Т. Е. Анализ состава неравновесных фаз в бинарных сплавах молибдена и вольфрама на основе представлений о межатомном взаимодействии компонентов / Т.Е. Дорогань // Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта. – 2010. – Вып. 34. – С. 199-205.

50. Иванов, Н. Д. Электроосаждение металлического молибдена из электролитов, содержащих фтороводородную кислоту / Н. Д. Иванов, С. В. Иванов, Е. И. Болдырев // ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 388-392.

51. Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte / R. Syed, S.K. Ghosh, P.U. Sastry, G. Sharma, R.C. Hubli, J.K. Chakravartty // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol.261. – P.15-20. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.073.

52. Nemla, F. Metallic Amorphous Electrodeposited Molybdenum Coating from Aqueous Electrolyte: Structural, Electrical and Morphological Properties under Current Density / F. Nemla, D. Cherrad // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 375. – P.1-8. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.01.012.

53. Гречанюк, Н.И. Новое электронно-лучевое оборудование и технологии получения современных материалов и покрытий / Н.И. Гречанюк, П.П. Кучеренко, И.Н. Гречанюк // Автоматическая сварка. – 2007. – № 5, вып. 649. – С. 36-41.

54. Свойства магнетронного разряда на постоянном токе. Ч.1. Механизм распыления мишени / В.В. Жуков, В.П. Кривобоков, В.В. Пацевич, С.Н. Янин // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, №6. – С.69-74.

55. Смирнов, Б.М. Ступенчатая ионизация в катодном слое тлеющего разряда в аргоне / Б.М. Смирнов, Д.В. Терешонок // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52, № 6. – С.809-814.

56. Жуков, В.В. Распыление мишени при ассистировании магнетронного разряда ионным пучком / В.В. Жуков, В.П. Кривобоков, С.Н. Янин // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, №7. – С.40-45.

57. Дьяконов, А.Г. Магнитные поля в перенастраиваемой магнетронной распылительной системе / А.Г. Дьяконов // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. – 2013. – №8. – С.185-190.

58. Использование планарного магнетрона для напыления ферромагнитных пленок микронной и нанометровой толщины / А.Н. Юрков, Т.В. Власова, Г.А. Крикунов, М.А. Кононов // Журнал прикладной физики. – 2010. – №3. – С.103-108.

59. Studying Target Erosion in Sputtering Magnetrons Using a Discrete Numerical Model [Электронный ресурс] / С. Feist, A. Plankensteiner, C. Linke, T. Kuniya, J. Winkler // 18th Plansee Seminar 2013. – Режим доступа: [https://www.plansee.com/fileadmin/user\\_upload/RM12\\_Studying\\_Target\\_Erosion\\_in\\_Sputtering\\_Magnetrons\\_Using\\_a\\_Discrete\\_Numerical\\_Model.pdf](https://www.plansee.com/fileadmin/user_upload/RM12_Studying_Target_Erosion_in_Sputtering_Magnetrons_Using_a_Discrete_Numerical_Model.pdf) (дата обращения 15.07.2018).

60. Барченко, В.Т. Моделирование характеристик разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях: основные физические процессы и простейшие аналитические модели / В.Т. Барченко, Е.А. Петрова, В.Г. Залесский // Вестник

Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. – 2012. – № 12. – С.57-63.

61. In situ and Ex situ Studies of Molybdenum Thin Films Deposited by rf and dc Magnetron Sputtering as a Back Contact for CIGS Solar Cells / K. Aryal, H. Khatri, R.W. Collins, S. Marsillac // International Journal of Photoenergy. – 2012. – Vol. 2012. – 7 p. DOI: 10.1155/2012/723714

62. Effect of Substrate Temperature on Sputtered Molybdenum Film as a Back Contact for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells / T. Ashrafee, K. Aryal, G. Rajan, S. Karki, V. Ranjan // 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (New Orleans, LA, USA, 14-19 Jun. 2015). – 2015. – P.1-5. DOI: 10.1109/PVSC.2015.7355907.

63. Fiber texture of sputter deposited molybdenum films and structural zone model / L. Chen, P. Shimpi, T.M. Lu, G.C. Wang // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – Vol. 145. № 3. – P. 288-296. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.02.010.

64. Thornton, J.A. Deposition technologies for films and coatings. Development and applications / R.F. Bunchah Ed. // Noyes Publications: New Jersey, 1982. – 585 p.

65. Biaxial alignment in sputter deposited thin films / S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515, Iss. 4. – P.1229-1249. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.06.027.

66. Anders, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching / A. Anders // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518, Iss. 15. – P.4087-4090. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.145.

67. Chena, L. Incident flux angle induced crystal texture transformation in nanostructured molybdenum films / L. Chena, T.M. Lu, G.C. Wang // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112, Iss. 2. – 8 p. DOI: 10.1063/1.4737403.

68. The influence of argon pressure on the structure of sputtered molybdenum: From porous amorphous to a new type of highly textured film / F. Klabunde, M. Löhmann, J. Bläsing, T. Drüsedau // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 80, Iss. 11. – P. 6266-6273. DOI: 10.1063/1.363702.

69. Sputtered molybdenum films: Structure and property evolution with film thickness / A.M. Hofer, J. Schlacher, J. Keckes, J. Winkler, C. Mitterer // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 99. – P.149-152. DOI: 10.1016/j.vacuum.2013.05.018.

70. Annealing effect in structural and electrical properties of sputtered Mo thin film / P. Chelvanathan, Z. Zakaria, Y. Yusoff, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, M.A. Alghoul, K. Sopian, N. Amin // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 334. – P.129-137. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.154.

71. Iliescu, C. Strategies in deep wet etching of Pyrex glass / C. Iliescu, F.E.H. Tay, J. Miaoc // *Sensors and Actuators A Physical*. – 2007. – Vol. 133, Iss. 2. – P.395–400 DOI: 10.1016/j.sna.2006.06.044

72. Dirks, A.G. Columnar microstructures in magnetron-sputtered refractory metal thin films of tungsten, molybdenum and W-Ti(N) / A.G. Dirks, R.A.M. Wolters, A.E.M. De Veirman // *Thin Solid Films*. – 1992. – Vol.208, Iss. 2. – P.181-188. DOI: 10.1016/0040-6090(92)90640-W.

73. Andritschky, M. Residual stress and adhesion of molybdenum coatings produced by magnetron sputtering / M. Andritschky, V. Teixeira // *Vacuum*. – 1992. – Vol. 43, Iss. 5-7. – P.455-458. DOI: 10.1016/0042-207X(92)90055-2.

74. Vink, T.J. Stress in sputtered Mo thin films: The effect of the discharge voltage / T.J. Vink, J.B.A.D. van Zon // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1991. – Vol. 9, Iss. 1. – P.124-127. DOI: 10.1116/1.577111.

75. Ahn, H. Substrate Temperature Effects on DC Sputtered Mo thin film / H. Ahn, D. Lee, Y. Um // *Applied Science and Convergence Technology*. – 2017. – Vol. 26, Iss.1. – P.11-15. DOI: 10.5757/ASCT.2017.26.1.11.

76. Oikawa, H. Effect of heat treatment after deposition on internal stress in molybdenum films on SiO<sub>2</sub>/Si substrates / H. Oikawa, Y. Nakajima // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – 1977. – Vol. 14, Iss. 5. – P.1153-1156. DOI: 10.1116/1.569348.

77. Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indntation experiments / W.C. Oliver,

G.M. Pharr // *Journal of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7, Iss. 6. – P. 1564-1583. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.

78. Kozlov, V.M. Texture formation of electrodeposited fcc metals / V.M. Kozlov, L. Peraldo Bicelli // *Materials Chemistry and Physics*. – 2002. – Vol. 77, Iss. 1. – P.289-293. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00004-4.

79. Thurnay, K. *Thermal Properties of Transition Metals*. – Karlsruhe: FZKA, 1998. – 126 p.

80. Quesnel, E. Modeling metallic nanoparticle synthesis in a magnetron-based nanocluster source by gas condensation of a sputtered vapor / E. Quesnel, E. Pauliac-Vaujour, V. Muffato // *Journal of applied physics*. – 2010. – Vol. 107, Iss. 5. – 8 p. DOI: 10.1063/1.3310420.

81. Drüsedau, T. P. Gas heating and throw distance for the sputter deposition of aluminum and tungsten / T. P. Drüsedau // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2002. – Vol. 20, Iss. 2. – P.459-466. DOI: 10.1116/1.1450586.

82. Nakano, T. Estimation of the pressure–distance product for thermalization in sputtering for some selected metal atoms by Monte Carlo simulation / T. Nakano, S. Baba // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 53, №. 3. – 3 p. DOI: 10.7567/JJAP.53.038002.

83. Falcone, G. Sputtering transport theory: The mean energy / G. Falcone // *Physical review B*. – 1988. – Vol. 38, Iss. 10. – P.6398-6401. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.6398.

84. Bohdansky, J. An analytical formula and important parameters for low-energy ion sputtering / J. Bohdansky, J. Roth, H. L. Bay // *Journal of Applied Physics*. – 1980. – Vol. 51, Iss. 5. – P.2861-2865 DOI: 10.1063/1.327954.

85. Некрашевич, С.С. Электронная структура оксида кремния / С.С. Некрашевич, В.А. Гриценко // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, вып. 2. – С. 209-223.

86. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 41, Iss. 11. – P.7892-7895. DOI:10.1103/PhysRevB.41.7892.



87. Dal Corso, A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. / A. Dal Corso // Computational Materials Science. – 2014. – Vol. 95. – P.337-350. DOI:10.1016/j.commatsci.2014.07.043.

88. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77, Iss. 18. – P.3865-3868. DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865.

89. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21, №39. – P.395502-395521. DOI:10.1088/0953-8984/21/39/395502.

90. Lee, C. Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO<sub>2</sub>  $\alpha$ -quartz and stishovite / C. Lee, X. Gonze // Physical Review B. – 1995. – Vol. 51, Iss. 13. – P.8610-8613. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.8610.

91. Structure and stability of the (001)  $\alpha$ -quartz surface / T.P. Goumans, A. Wander, W.A. Brown, C.R. Catlow // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – Vol. 9, Iss. 17. – P.2146-2152. DOI:10.1039/B701176H.

92. Structure and Elastic Properties of Quartz at Pressure / L. Levien, C. T. Prewitt, D. J. Weidner // American Mineralogist. – 1980. – Vol. 65, № 9-10. – P.920-930.

93. Chen, Y.-W. Finding stable  $\alpha$ -quartz (0001) surface structures via simulations / Y.-W. Chen, C. Cao, H.-P. Cheng // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93, Iss. 18. – P.181911-181914. DOI:10.1063/1.3021398.

94. Malyi, O. I. In search of new reconstructions of (001)  $\alpha$ -quartz surface: a first principles study / O. I. Malyi, V. V. Kulish, C. Persson // The Royal Society of Chemistry. – 2014. – Vol. 4. – P.55599–55603. DOI:10.1039/C4RA10726H.

95. Modeling the Interface of Platinum and  $\alpha$ -Quartz(001): Implications for Sintering / P. N. Plessow, R. S. Sánchez-Carrera, L. Li, M. Rieger, S. Sauer, A.

Schaefer, F. Abild-Pedersen // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120, Iss. 19. – P.10340-10350. DOI:10.1021/acs.jpcc.6b01403.

96. Schlexer, P. Adsorption and Dimerization of Late Transition Metal Atoms on the Regular and Defective Quartz (001) Surface / P. Schlexer, G. Pacchioni // *Topics in Catalysis*. – 2017. – Vol. 60. – P.459-470. DOI:10.1007/s11244-016-0712-x.

97. Surface atomic structures, surface energies, and equilibrium crystal shape of molybdenum / J.G. Che, C.T. Chan, W-E. Jian, T.C. Leung // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57, № 3. – P. 1875-1880. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1875.

98. Perekrestov, V.I. Formation of chromium layers under Volmer-Weber conditions at critically small supersaturations / V.I. Perekrestov, A.S. Kornushchenko, V.V. Natalich // *Solid State Sciences*. – 2014. – Vol.33. – P.12-18. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.001.

99. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition / J.P. Zhao, X. Wang, Z.Y. Chen, S.Q. Yang, T.S. Shi, X.H. Liu // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1997. – Vol. 30, № 1. – P.5-12. DOI: 10.1088/0022-3727/30/1/002.

100. Zhang, J.-M. Anisotropy analysis of the thermal stresses and strain energies in BCC metal films / J.-M. Zhang, Y. Zhang, K.-W. Xu // *Physica B: Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 368, Iss. 1-4. – P.215–222. DOI: 10.1016/j.physb.2005.07.017.

101. Structure, mechanical behavior and nanohardness of chromium and molybdenum produced by magnetron sputtering / S.A. Firstov, T.G. Rogul, S.N. Dub, V.L. Svetchnikov, H.W. Zandbergen // *Metallic Materials with High Structural Efficiency. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. – 2004. – Vol. 146. – P.341-346. DOI: 10.1007/1-4020-2112-7\_34.

102. Механические свойства наноструктурного железа, полученного интенсивной пластической деформацией трением / А. И. Юркова, А. В. Белоцкий, А. В. Бякова, Ю. В. Мильман // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2009. – Т. 7, № 2. – С.619-632.

103. Механизмы образования точечных дефектов на поверхности кварцевого стекла при воздействии плавиковой кислоты на защитное молибденовое покрытие

/ А. М. Минкин, Д.Д. Ларионов, Т.Д. Ратманов, А.А. Кетов, Я.И. Вайсман // Перспективные материалы. – 2017. – №6. – С. 41-49.

104. Методика определения экономической эффективности использования в народном хозяйстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений. – М.: Экономика, 1977. – 45 с.

## Акт внедрения

Публичное акционерное общество  
**«Пермская научно-производственная  
 приборостроительная компания»**  
 Россия, 614990, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106  
 Тел.: +7 (342) 240 05 28; факс: +7 (342) 280 97 19  
 Приемная: +7 (342) 240 05 02  
 Справочная: +7 (342) 240 05 12  
 ИНН 5904000395, КПП 590401001  
 E-mail: root@pnppk.ru  
 www.pnppk.ru



Public Joint Stock  
**«Perm Scientific-Industrial  
 Instrument Making Company»**  
 Russia, 614990, Perm, 25th October St., 106  
 Phone: +7 (342) 240 05 02, Fax: +7 (342) 280 97 19  
 E-mail: root@pnppk.ru www.pnppk.ru



от 17.02.2020 № 66/61-30-а

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Утверждаю  
 Генеральный директор ПАО ПНППК  
 А.Г. Андреев

2020 г.

## АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы  
 на соискание ученой степени кандидата технических наук  
 Минкину Александру Михайловичу

Комиссия в составе: председателя - исполнительного директора - 1-ого заместителя генерального директора - главного конструктора, к.т.н. Ермакова В.С., и членов комиссии: заместителя генерального директора по науке - директора научно-технического центра Субботина А.В., заместителя директора научно-технического центра - начальника управления волоконно-оптических компонентов - главного конструктора волоконно-оптических компонентов, к.ф.-м.н. Шевцова Д.И., заместителя директора научно-технического центра по базовым элементам Яборова Д.В., составила настоящий акт о том, что новая технология изготовления чувствительного элемента из кварцевого стекла для акселерометра, а также результаты научных исследований, изложенные в диссертационной работе Минкина А.М. «технологические основы формообразования чувствительного элемента из кварцевого стекла методом химического травления через текстурированное молибденовое покрытие» внедрены в ПАО «ПНППК» для изготовления кварцевых чувствительных элементов акселерометров типа КА-1.

Применение внедренных разработок, в совокупности с другими техническими мероприятиями, позволили повысить качество и снизить расходы при изготовлении чувствительных элементов, за счет рационального использования пластины-заготовки из кварцевого стекла.

Председатель комиссии

Исполнительный директор-  
 1-й заместитель генерального директора-  
 главный конструктор

( В.С. Ермаков )

Члены комиссии

Заместитель генерального директора  
 по науке – директор научно-технического центра

( А.В. Субботин )

Заместитель директора научно-технического  
 центра – начальник управления волоконно-оптических  
 компонентов –главный конструктор  
 волоконно-оптических компонентов

( Д.И. Шевцов )

Заместитель директора научно-технического  
 центра по базовым элементам

( Д.В. Яборов )

исп. Минкин А.М.  
 тел: 89091196331