

Chương 1: PHẢN ỨNG PHA RẮN – HƠI

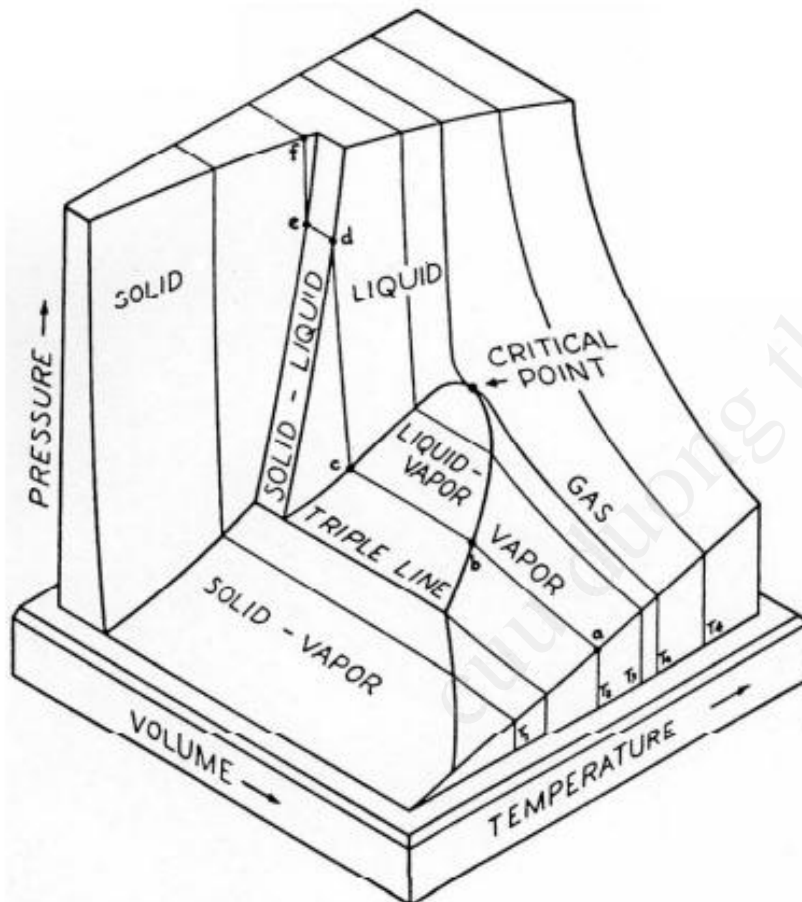
2.1. Kỹ thuật chân không

2.2. Lắng đọng hơi vật lý (PVD)

- Bốc bay
- Phún xạ

2.1. Kỹ thuật chân không

p - V - T phase diagram



Ở một nhiệt độ cố định T , hơi có thể chuyển thành pha lỏng hay pha rắn nếu lực nén đủ lớn (còn khí thì không).

Xét trạng thái hơi thay đổi theo giản đồ pV tại một nhiệt độ cố định:

- Tại điểm a?
- Tại điểm b?
- Khoảng b-c?
- Tại điểm c?

....

2.1. Kỹ thuật chân không

Phân bố Maxwell Boltzmann

Các phân tử khí va chạm ngẫu nhiên liên tục với nhau và với thành bình chứa. Trong quá trình va chạm sẽ trao đổi năng lượng làm cho vận tốc các phân tử phân bố cân bằng theo phương trình Maxwell Boltzmann:

$$\frac{dN/dv}{N} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right)$$

N: tổng số phân tử trong hệ

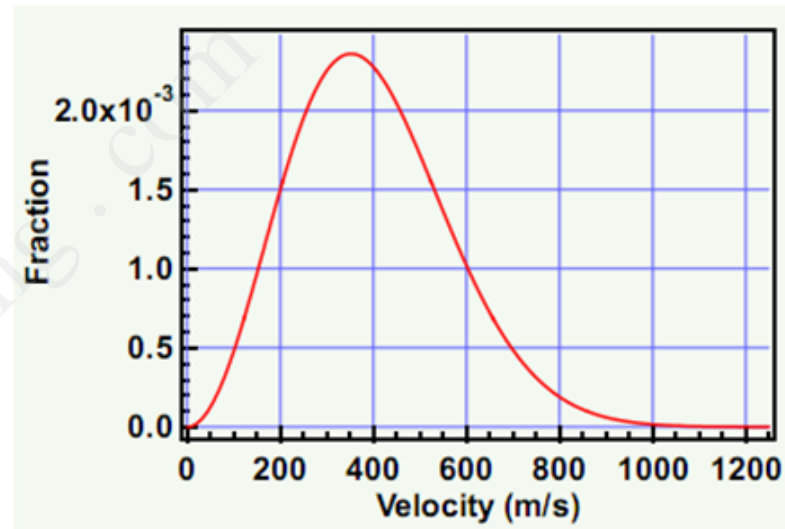
v: vận tốc phân tử, m/s

dN/dv: số phân tử dN với độ biến thiên vận tốc dv tại v

m: phân tử lượng, kg

k_B: hệ số Boltzmann, 1.38x10⁻²³ J/K

T: nhiệt độ tuyệt đối, K



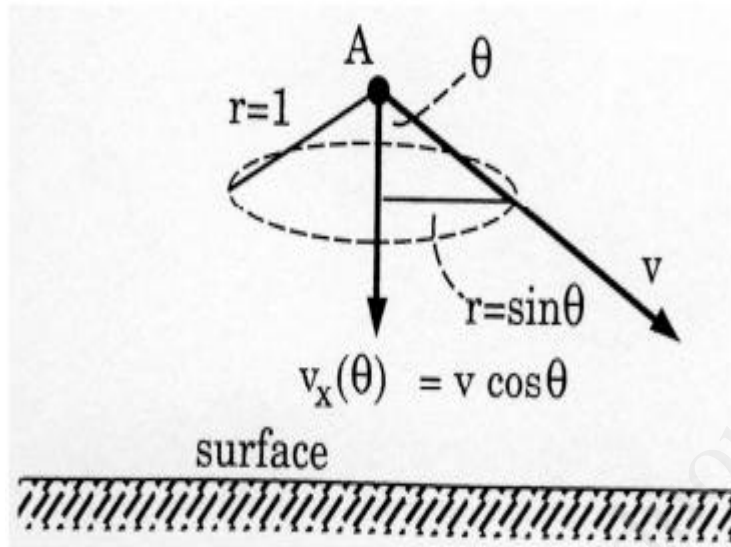
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 397 \text{ m/s}$$

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 431 \text{ m/s}$$

2.1. Kỹ thuật chân không

Thông lượng phân tử va chạm

(phân tử $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) là một thông số cơ bản để xác định tốc độ lắng đọng màng mỏng.



$$J_i = n v_x$$

n : number density of molecules

$$\bar{v}_x = \frac{1}{2} \bar{v}$$

$$\frac{dn_x/dv_x}{n} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2} m v_x^2}{k_B T} \right)$$



$$J_i = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

2.1. Kỹ thuật chân không

Định luật khí lý tưởng

- Là một phương trình trạng thái mô tả mối quan hệ giữa áp suất, thể tích và nhiệt độ trong vùng khí và hơi có thể tích lớn.

Theo Newton, lực tương tác F trong quá trình va chạm giữa phân tử và bề mặt cân bằng với tốc độ trao đổi moment động lượng. Với diện tích bề mặt A :

$$p = F / A = \frac{1}{2} (nv_x)(2mv_x) = nmv_x^2 = \frac{1}{3} nm\overline{v^2}$$
$$p = nk_B T = n_m RT = \frac{N_m RT}{V} = \frac{RT}{V_m}$$

p : áp suất, N/m^2

$n = N/V$: mật độ phân tử, molecules/ m^3

$n_m = n/N_A$: nồng độ mol, mol/ m^3

$N_m = N/N_A$: số mol khí

V_m : thể tích mol, m^3/mol

Định luật khí lý tưởng được áp dụng khi tổng thể tích các phân tử khí nhỏ hơn rất nhiều so với thể tích khí và bỏ qua lực kết dính giữa chúng

2.1. Kỹ thuật chân không

Đơn vị đo áp suất

Pressure Units						
	pascal (Pa)	bar (bar)	atmosphere (atm)	torr (torr)	pound-force per square inch (psi)	kilogram-force per square centimeter (kgf/cm ²)
1 Pa	$\equiv 1 \text{ N/m}^2$	10^{-5}	9.8692×10^{-6}	7.5006×10^{-3}	145.04×10^{-6}	1.01972×10^{-5}
1 bar	100,000	$\equiv 10^6 \text{ dyn/cm}^2$	0.98692	750.06	14.504	1.01972
1 atm	101,325	1.01325	$\equiv 1 \text{ atm}$	760	14.696	1.03323
1 torr	133.322	1.3332×10^{-3}	1.3158×10^{-3}	$\equiv 1 \text{ torr}$ $\approx 1 \text{ mmHg}$	19.337×10^{-3}	1.35951×10^{-3}
1 psi	6,894.76	68.948×10^{-3}	68.046×10^{-3}	51.715	$\equiv 1 \text{ lbf/in}^2$	7.03059×10^{-2}
1 kgf/cm²	98,066.5	0.980665	0.967838	735.5576	14.22357	$\equiv 1 \text{ kgf/cm}^2$
Example reading: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 10^{-5} \text{ bar} = 9.8692 \times 10^{-6} \text{ atm} = 7.5006 \times 10^{-3} \text{ torr}$, etc.						
Note: mmHg is an abbreviation for millimetre of mercury						

2.1. Kỹ thuật chân không

Phương trình Knudsen

$$J_i = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

Xét $M = 40 \text{ g mol}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0.001 \text{ Pa}$, $J_i = 2.4 \times 10^{15} \text{ phân tử cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Với đường kính phân tử là 0.3 nm , có 1×10^{15} phân tử cm^{-2} trên một đơn lớp (ML).
Giả sử tất cả các phân tử va chạm trên bề mặt đều dính lên trên bề mặt trong quá trình lắng đọng màng mỏng thì tốc độ lắng đọng là $1.7 \text{ ML/s} = 1.8 \text{ } \mu\text{m/h}$.

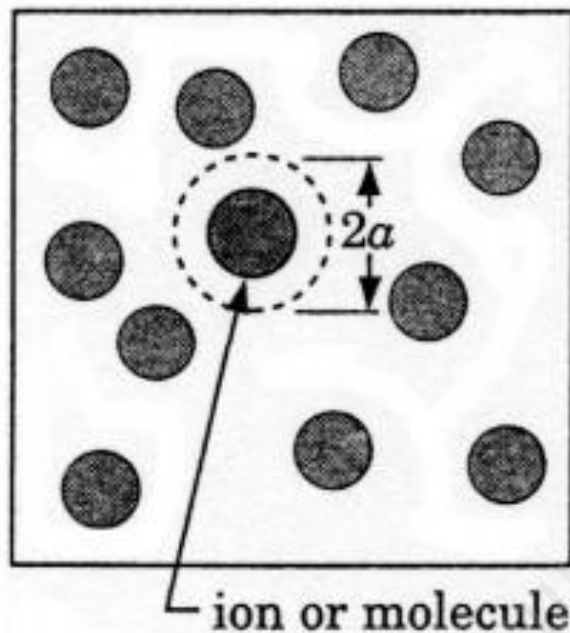
Nếu khí trong buồng tạo mẫu là khí tạp chất thì màng mỏng sẽ có chứa lượng tạp chất rất lớn. Để lắng đọng được màng mỏng có độ tinh khiết 99.9% với tốc độ $1.8 \text{ } \mu\text{m/h}$, áp suất p of khí tạp chất phải nhỏ hơn $10^{-6} \text{ Pa} = 10^{-11} \text{ atm}$ (UHV).

Độ tinh khiết bộ phim có thể được cải thiện bằng cách tăng thông lượng va chạm các phân tử tạo màng hoặc giảm giá trị áp suất riêng phần p của tạp chất.

2.1. Kỹ thuật chân không

Quãng đường tự do trung bình

Quãng đường tự do trung bình, l , là khoảng cách trung bình di chuyển của khí trước khi va chạm với các phân tử khí khác.



- Đường kính phân tử khí a
- Đường kính va chạm hiệu dụng $2a$
- Trong 1 s, phân tử chuyển động trong thể tích $\pi a^2 v$
- Nếu nồng độ khí là n , số va chạm mà phân tử khí này phải chịu là $n\pi a^2 v$.

→ Quãng đường tự do trung bình:

$$l = \frac{v}{n\pi a^2 v} = \frac{1}{n\pi a^2}$$

Trong trường hợp va chạm phân tử - phân tử đôi khi phân tử va chạm trực diện hay va chạm bên hông. Tính trung bình, chúng va chạm theo 90° . Vì vậy, vận tốc trung bình là $\sqrt{2}v$

→ Quãng đường tự do trung bình:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi a^2 n}$$

2.1. Kỹ thuật chân không

Quãng đường tự do trung bình

Hệ số Knudsen

$$Kn = \frac{l}{L}$$

L: kích thước của quá trình lắng đọng (k/c nguồn lắng đọng – đế)

Với $Kn > 1$, quá trình thực hiện trong chân không cao. Đây là chế độ dòng chảy phân tử, nghĩa là các phân tử chuyển động một cách độc lập nhau và chỉ có va chạm với thành buồng.

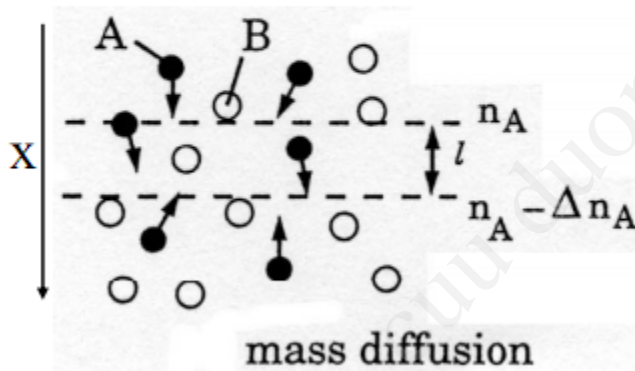
Ngược lại, với $Kn < 0.01$, quá trình tuân theo dòng chảy chất lỏng.

2.1. Kỹ thuật chân không

Đặc điểm truyền

Bao gồm tốc độ truyền khối (khuếch tán), moment động lượng (độ nhớt), năng lượng (dẫn nhiệt) thông qua dòng khí. Quá trình truyền diễn ra bởi các phân tử chuyển động ngẫu nhiên trong pha khí.

A general form: (flux of A) = (proportionality factor) × (gradient in A)



$$J_A(\text{net}) = J(\text{down})|_x - J(\text{up})|_{x+l}$$

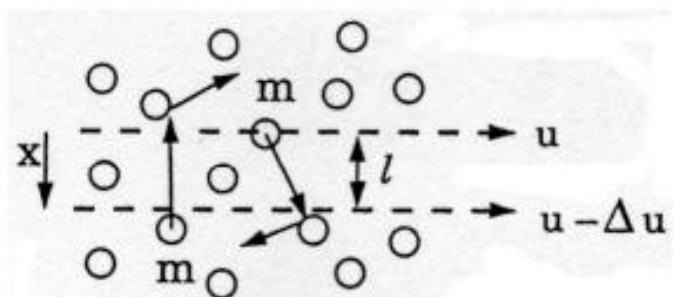
$$J_A(\text{net}) = \frac{1}{4} \Delta n_A \bar{v} = - \left(\frac{1}{4} \bar{v} l \right) \frac{dn_A}{dx}$$

$$J_A(\text{net}) = -D_{AB} \frac{dn_A}{dx}$$

2.1. Kỹ thuật chân không

Đặc điểm truyền

Bao gồm tốc độ truyền khối (khuếch tán), moment động lượng (độ nhớt), năng lượng (dẫn nhiệt) thông qua dòng khí. Quá trình truyền diễn ra bởi các phân tử chuyển động ngẫu nhiên trong pha khí.

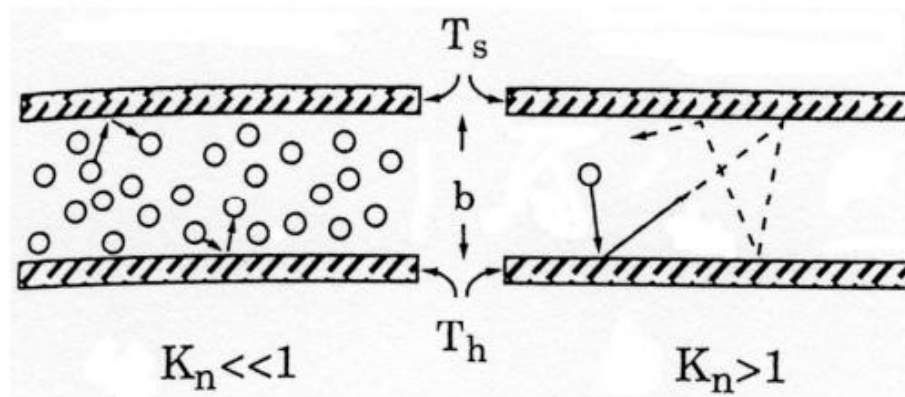


momentum transfer

$$\tau = J(m\Delta u) = -\frac{1}{4} n v m l \frac{du}{dx}$$

$$\tau = -\eta \frac{du}{dx}$$

$$\Phi = -K_T \frac{dT}{dx}$$

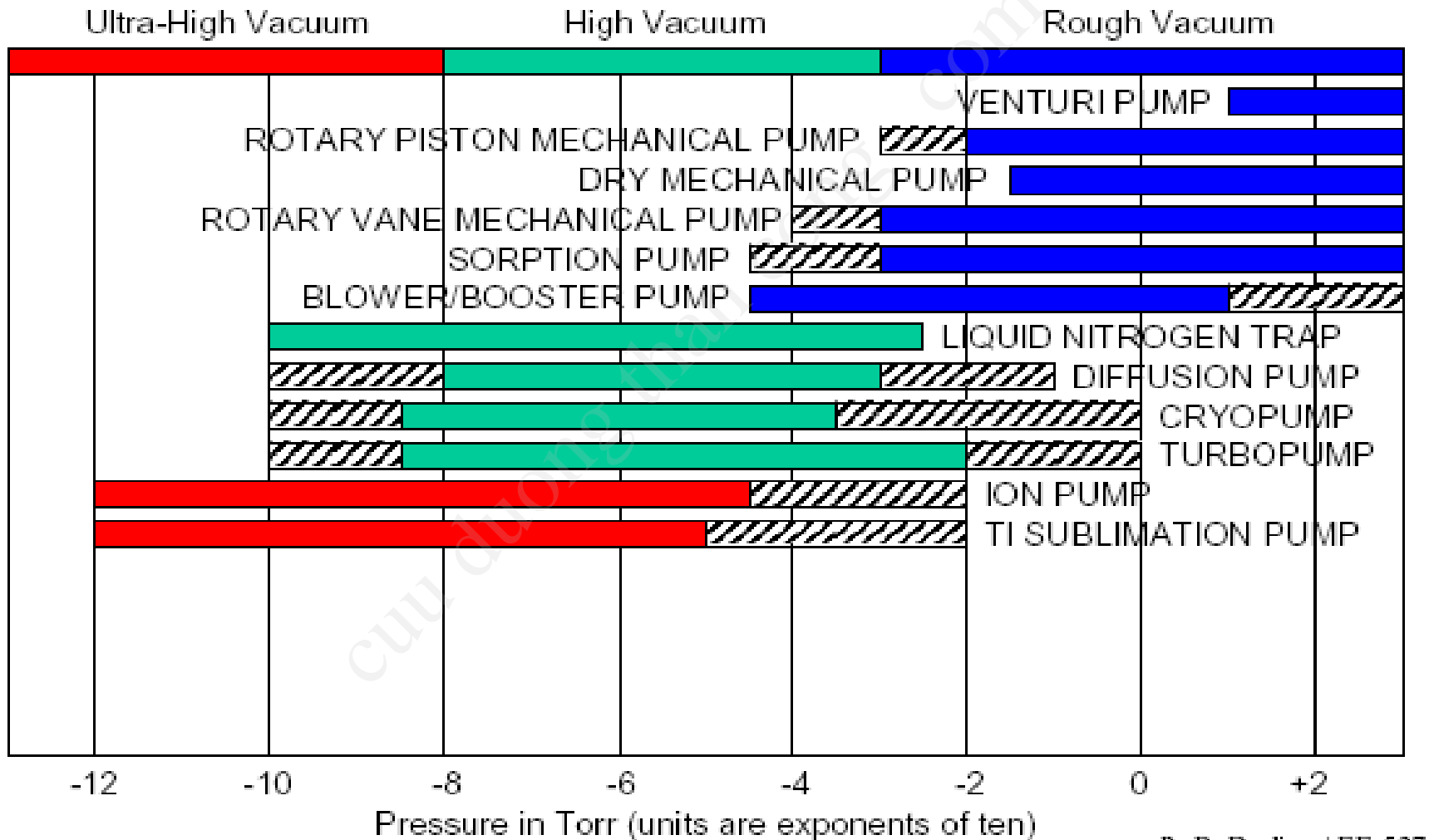


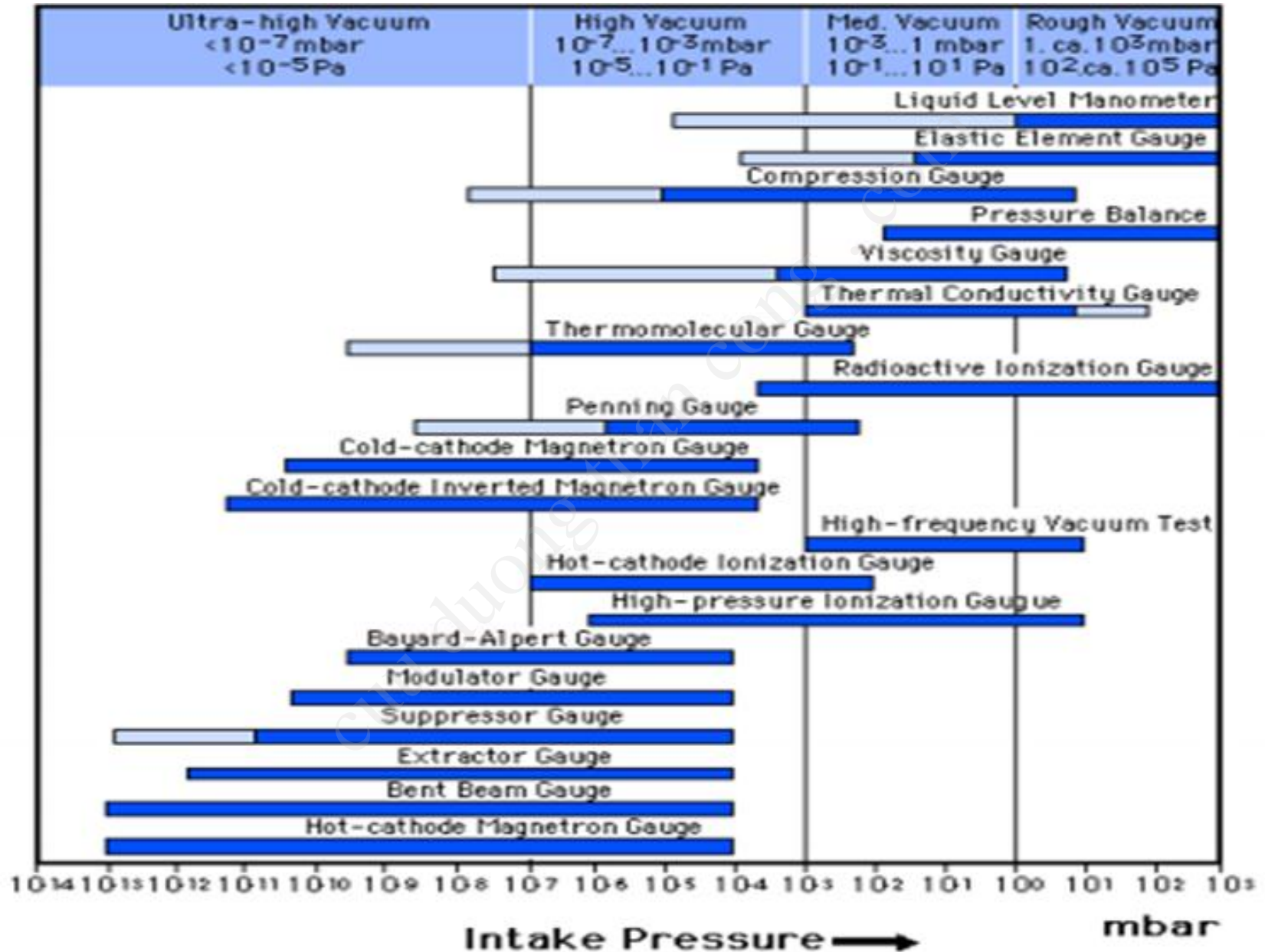
2.1. Kỹ thuật chân không

Mức chân không

Classification	Vacuum Level ^{[a], [b], [c], [d]}	
	Pa	Torr
Low or "Rough" Vacuum	133.3 to 1.33×10^{-1}	1 to 1×10^{-3}
Intermediate or "Soft" Vacuum	$< 1.33 \times 10^{-1}$ to 1.33×10^{-3}	$< 1 \times 10^{-3}$ to 10^{-5}
High or "HV" Vacuum	$< 1.33 \times 10^{-3}$ to 1.33×10^{-6}	$< 1 \times 10^{-5}$ to 10^{-8}
Ultrahigh or "UHV" Vacuum	$< 1 \times 10^{-7}$ to 1×10^{-8}	7.5×10^{-10} to 7.5×10^{-11}
Extreme Ultrahigh Vacuum	$< 1 \times 10^{-10}$	$< 7.5 \times 10^{-13}$
Interstellar Space	10^{-17}	7.5×10^{-20}

2.1. Kỹ thuật chân không

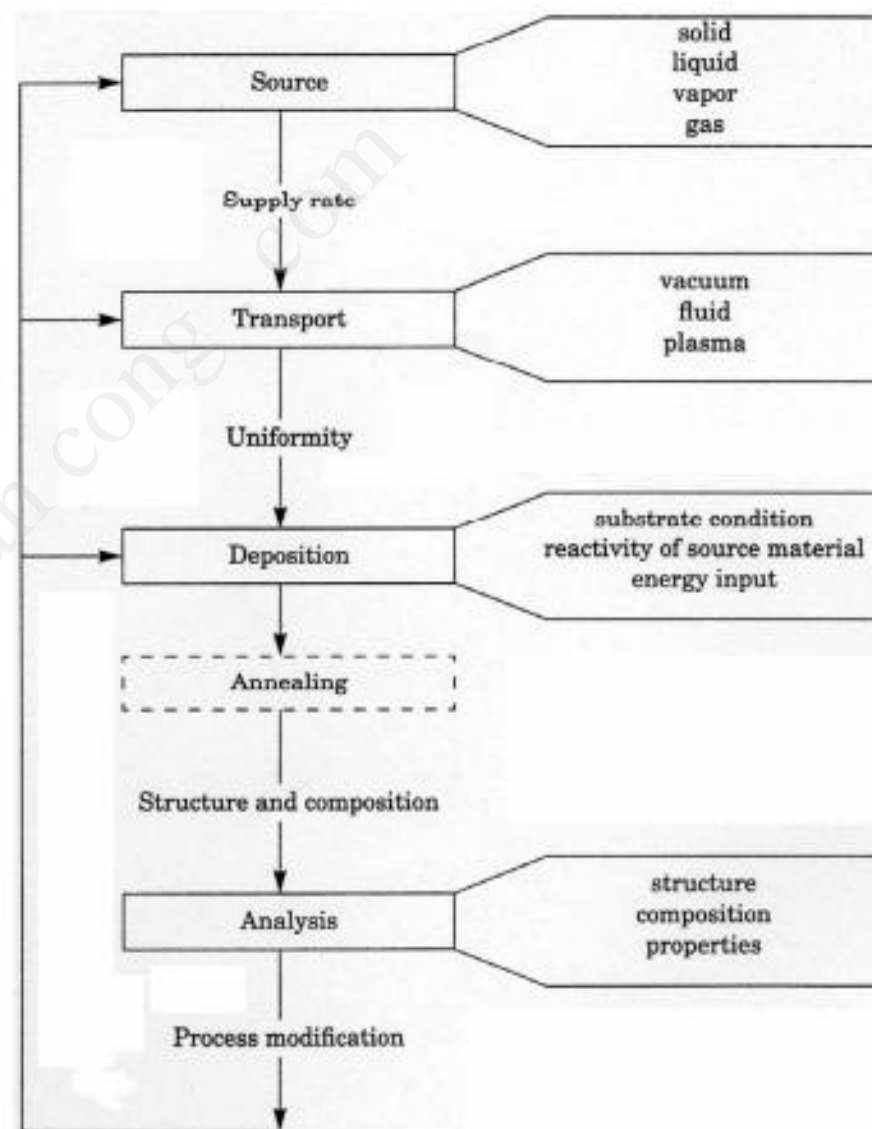




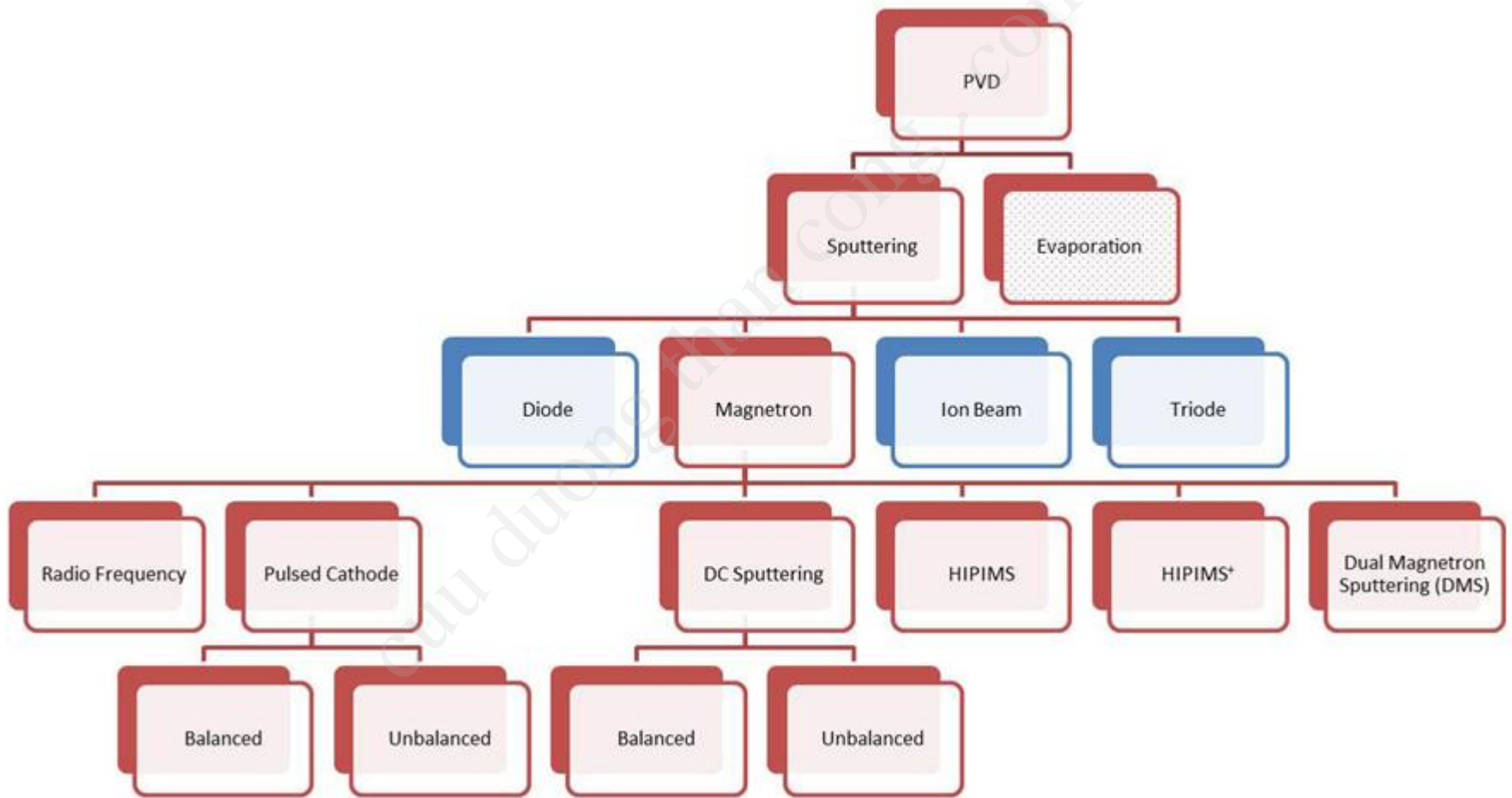
Quá trình tạo màng mỏng

PVD: Vật liệu rắn được hóa hơi bởi nhiệt hoặc năng lượng của các điện tử, photons hay các ion dương để vận chuyển hạt tới đế.

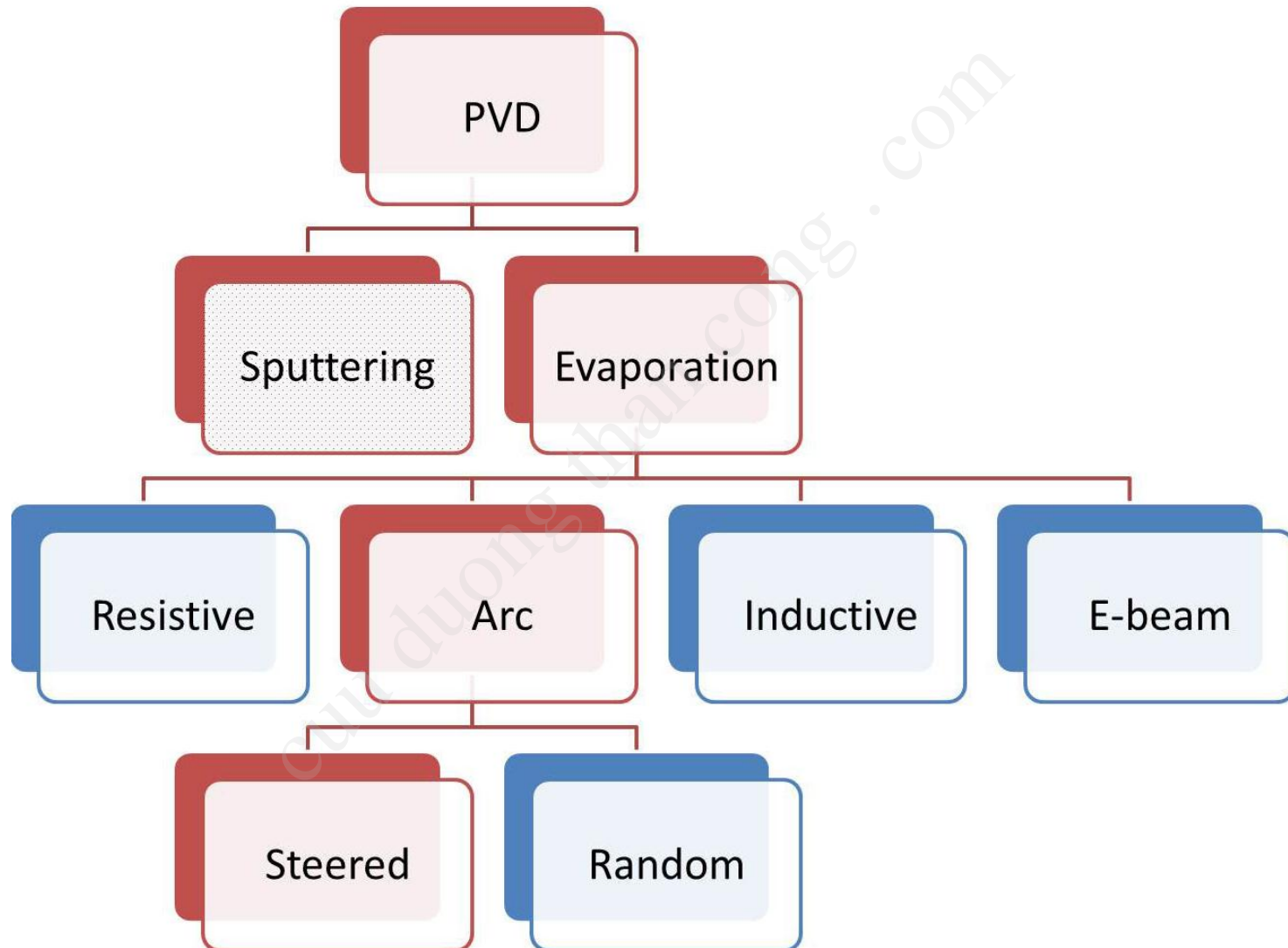
CVD: Các vật liệu nguồn từ pha khí, hơi chất lỏng, chất rắn dạng khí hóa học...



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

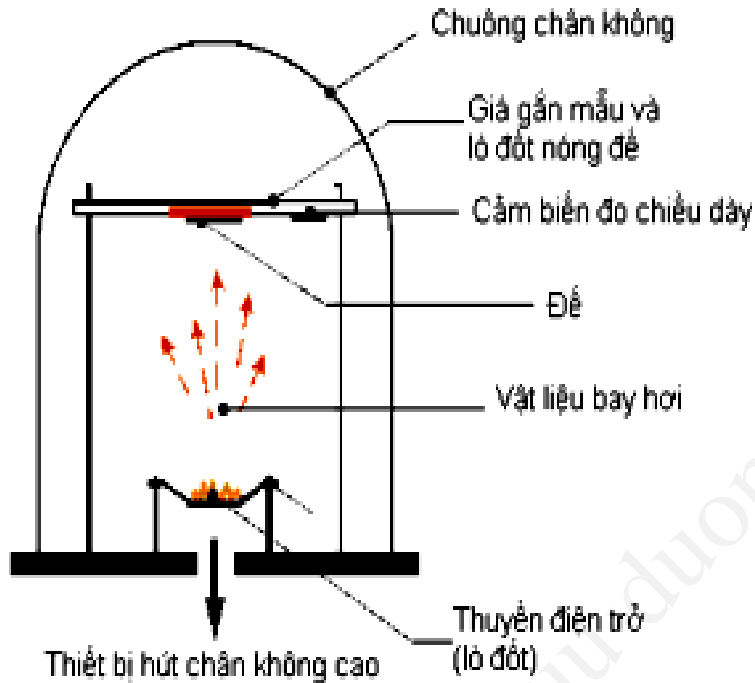


2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Bốc bay nhiệt điện trở



Kỹ thuật phủ màng bằng phương pháp nhiệt chân không bao gồm việc đun nóng trong chân không cho đến khi có sự bay hơi của vật liệu để phủ màng.

Hơi vật liệu cuối cùng sẽ ngưng tụ dưới dạng màng mỏng trên bề mặt lạnh của đế (và trên thành buồng chân không).

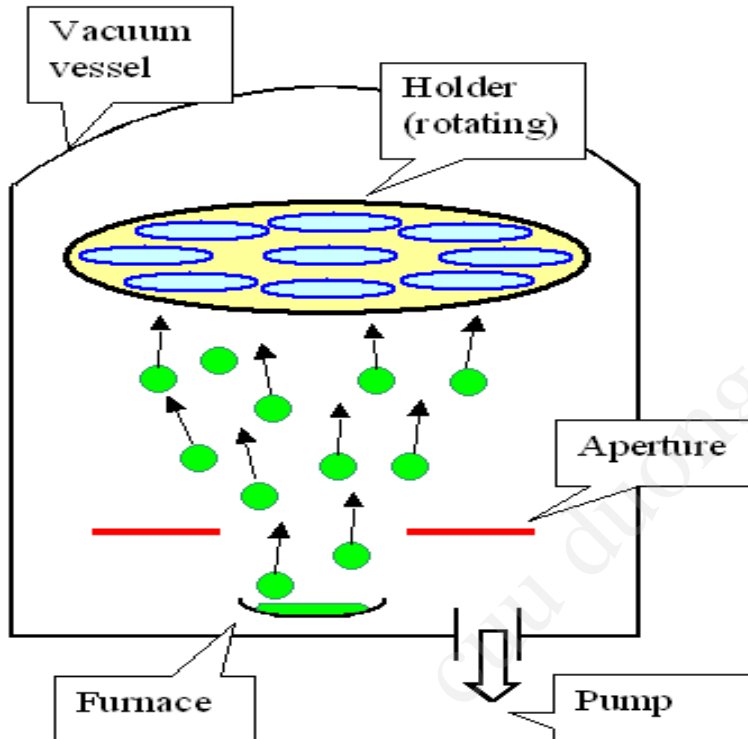
$P = 10^{-6}$ hoặc 10^{-5} torr



tránh phản ứng giữa
hơi vật liệu và không khí

2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

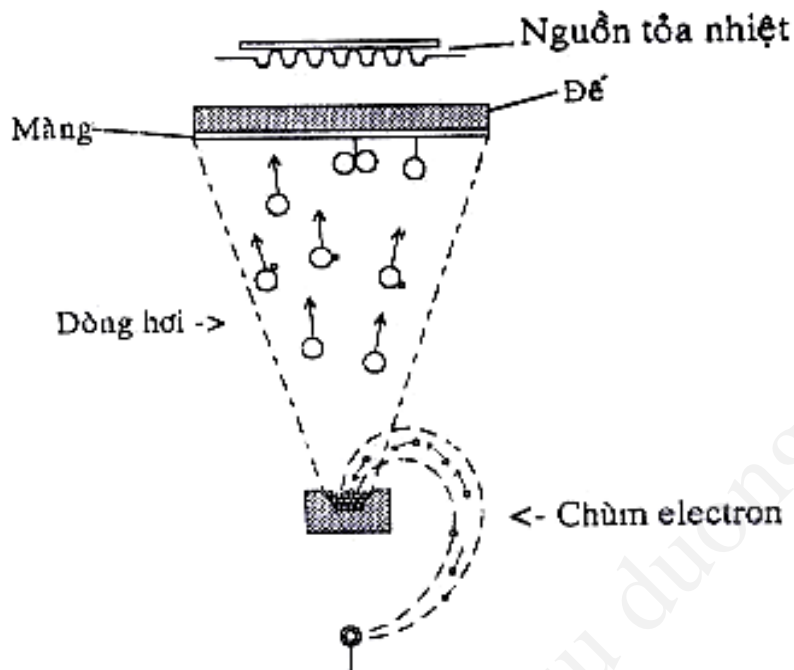
Bốc bay nhiệt điện trở



Bốc bay chân không là quá trình vật liệu nguồn được hóa hơi bay đến đế mà không xảy ra va chạm với phân tử khí trong không gian giữa nguồn và đế.

2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Bốc bay nhiệt điện trở

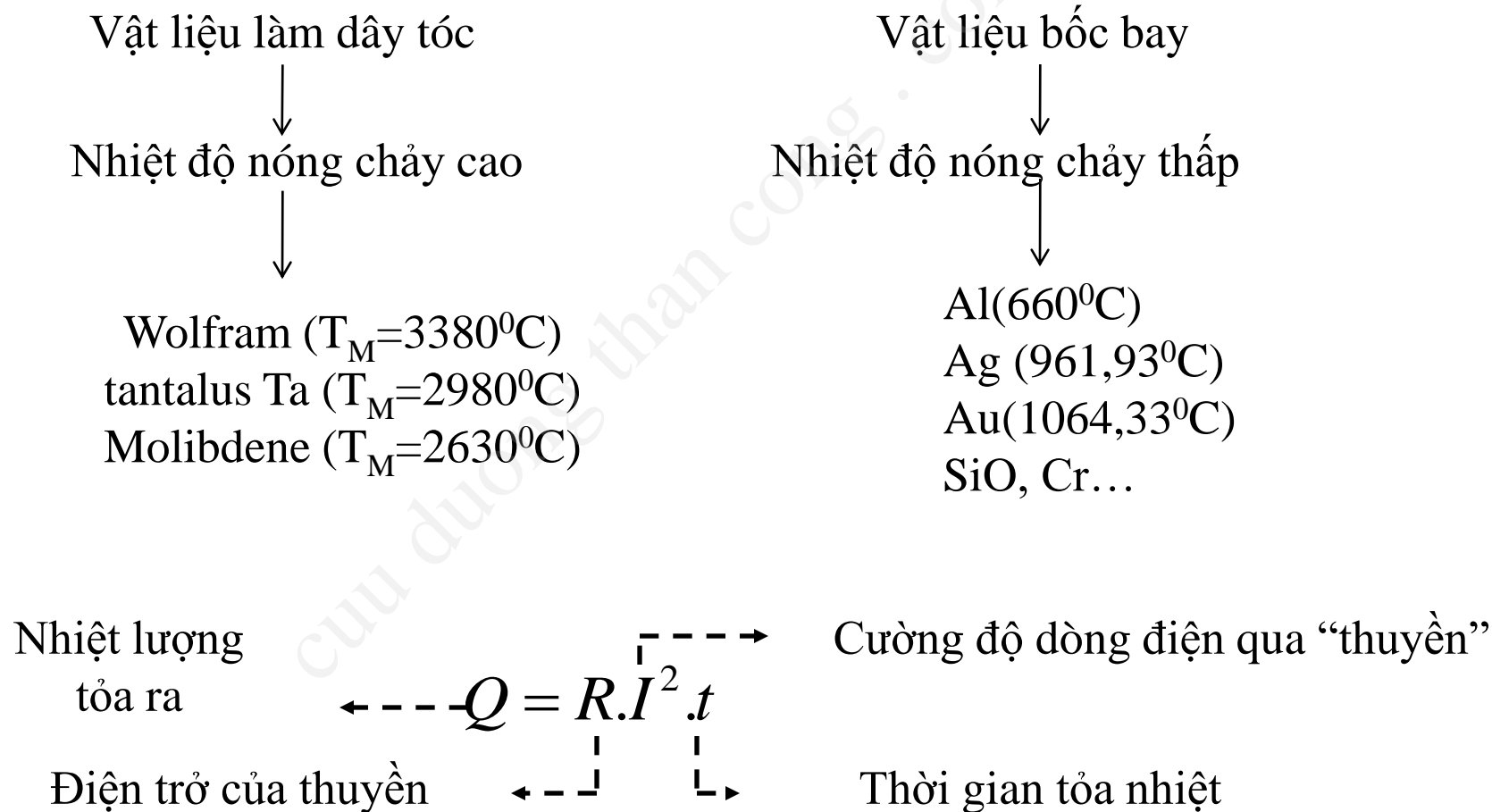


Bay hơi trực tiếp

- Tạo các màng từ đơn kim loại (Au, Ag, Al, Cr...) hoặc các hợp chất bay hơi không bị phân li (SiO , TiO , MgF_2 , Al_2O_3 ...)
- Thành phần hợp thức của lớp phủ phụ thuộc các thông số của quá trình.
- Có thể dùng Plasma để tăng năng lượng thực hiện cho quá trình phản ứng của các hạt vật liệu.
- Phương pháp này không áp dụng được cho vật liệu có độ nóng chảy cao và các hợp chất trong đó các chất thành phần có độ bay hơi khác nhau.

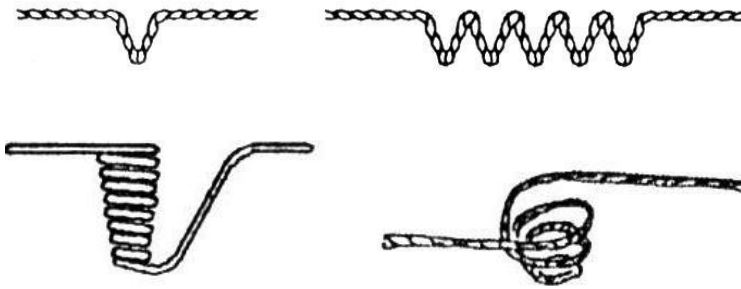
2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Bốc bay nhiệt điện trở



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Vòng dây điện trở



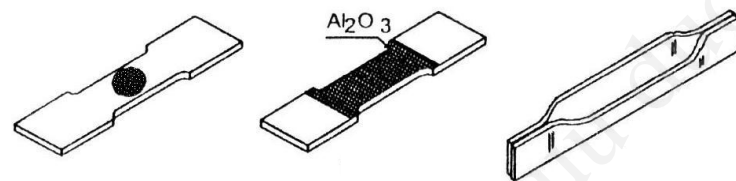
→ 1 hay nhiều vòng dây

→ Làm bằng



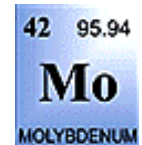
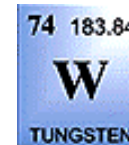
→ Vật liệu cần bốc bay được quấn trong các vòng dây

Thuyền điện trở

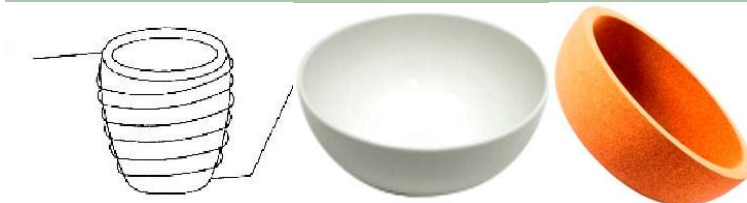


→ Tấm kim loại dạng thuyền để chứa vật liệu

→ Làm bằng



Chén điện trở

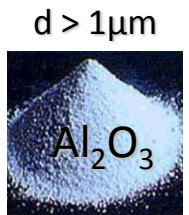


→ Chén được đốt nóng bằng các sợi điện trở quấn quanh nôi

→ Làm bằng



phủ



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Tốc độ bay hơi⁽¹⁾:

Phương trình Hertz-Knudsen

$$\frac{dN_e}{A_e \cdot dt} = \alpha_e \cdot \frac{p^* - p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_B T}}$$

Số nguyên tử bốc bay trong 1 đơn vị thời gian

Diện tích bề mặt của nguồn bốc bay.

Áp suất hơi cân bằng của chất bay hơi

Áp suất của chất bay hơi trong buồng chân không

Nhiệt độ tuyệt đối (K)

Hệ số bốc bay⁽²⁾

Khối lượng nguyên tử

Hằng số Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$)

Trong đó, **áp suất hơi cân bằng** là 1 hàm theo nhiệt độ:

$$p^* = p_0 \cdot e^{-\frac{L_0}{k_B T}}$$

Hằng số

Nhiệt ẩn bốc bay của 1 nguyên tử hay phân tử

(1) Tốc độ bay hơi: Số nguyên tử bốc bay đi qua 1 đơn vị diện tích trong 1 đơn vị thời gian.

(2) Hệ số bốc bay (Evaporation Coefficient): Hệ số dính chặt của nguyên tử bay hơi trên bề mặt.

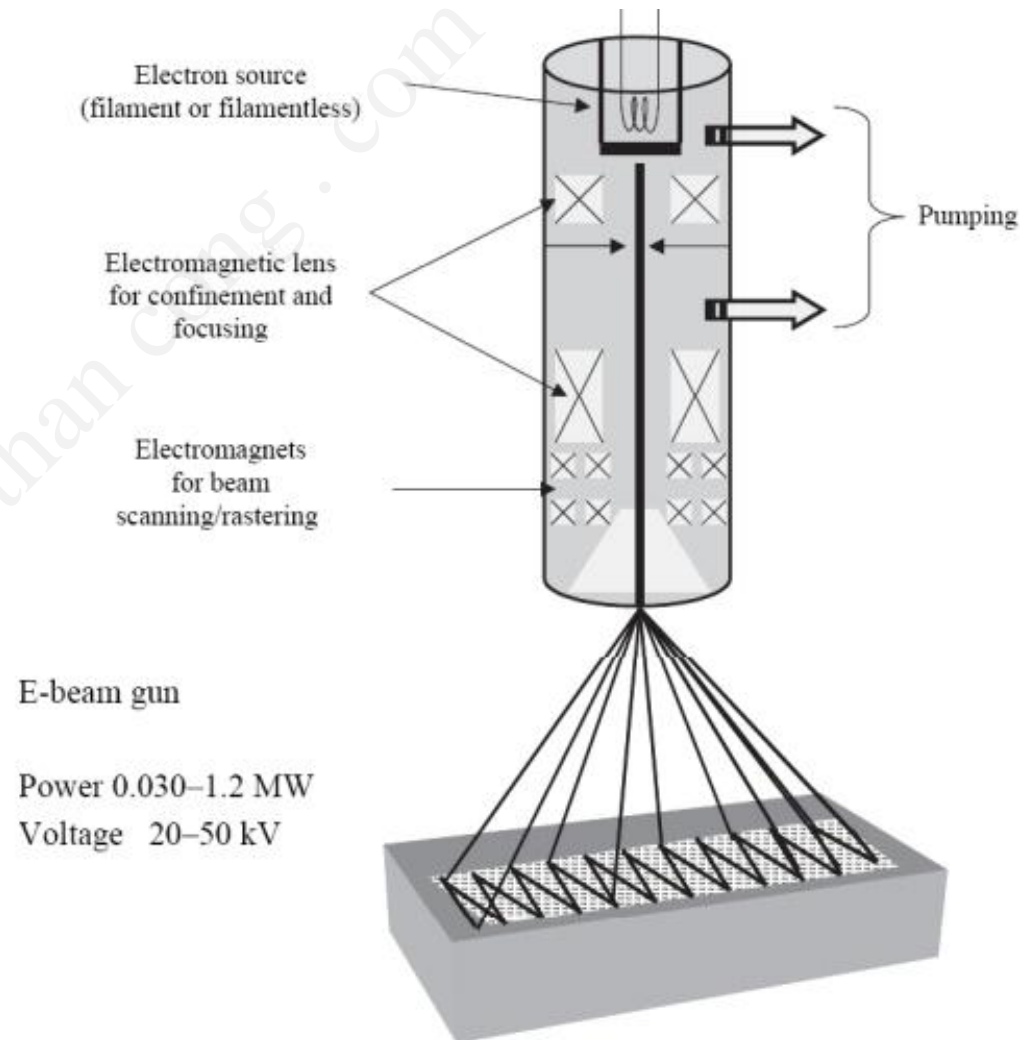
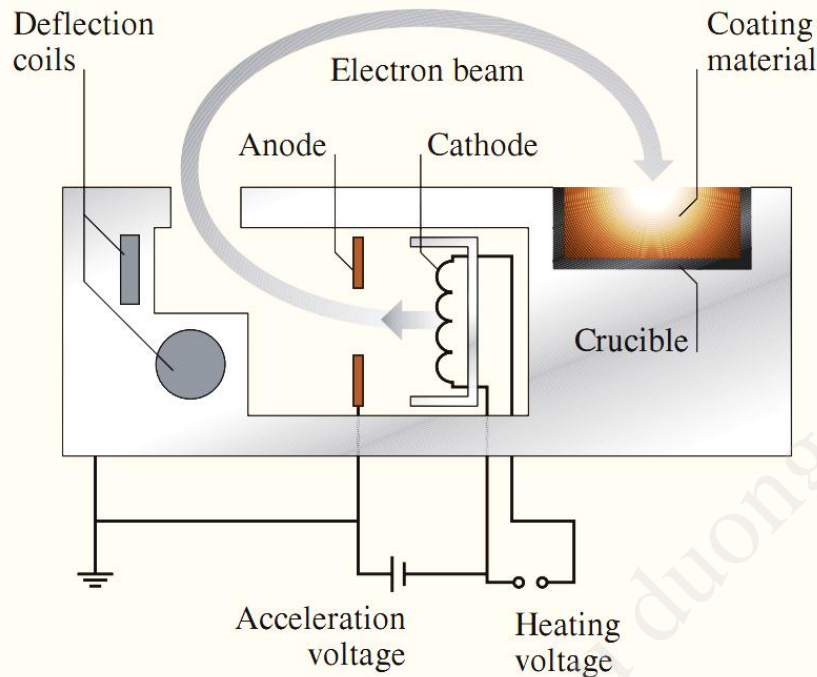
2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Thermal evaporation system



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

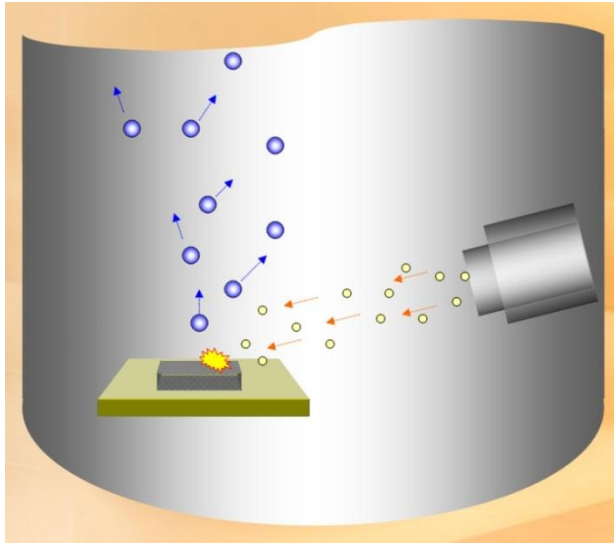
Bốc bay bằng chùm điện tử (EB)



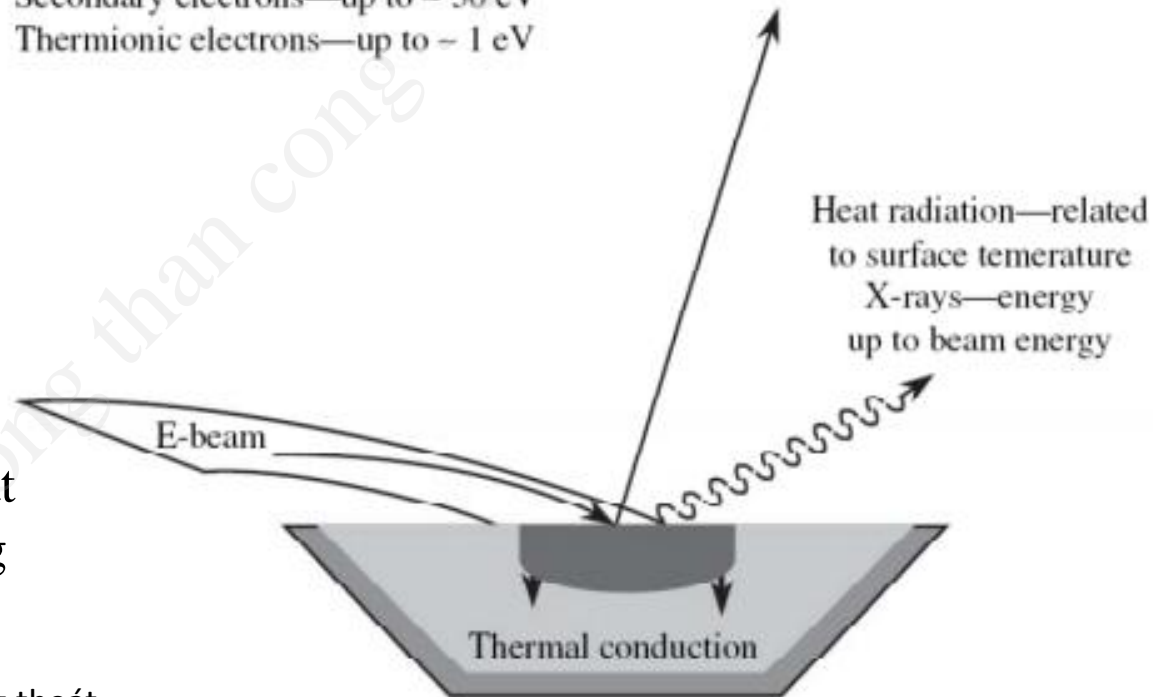
Mẫu được cung cấp *năng lượng để hóa hơi từ sự va chạm* với **chùm điện tử có động năng lớn**.

2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Bốc bay bằng chùm điện tử (EB)



Backscattered electrons—energy up to the beam energy
 Secondary electrons—up to ~ 50 eV
 Thermionic electrons—up to ~ 1 eV



☛ Cathode được đốt nóng \Rightarrow Phát xạ nhiệt điện tử, tuân theo phương trình Richardson:

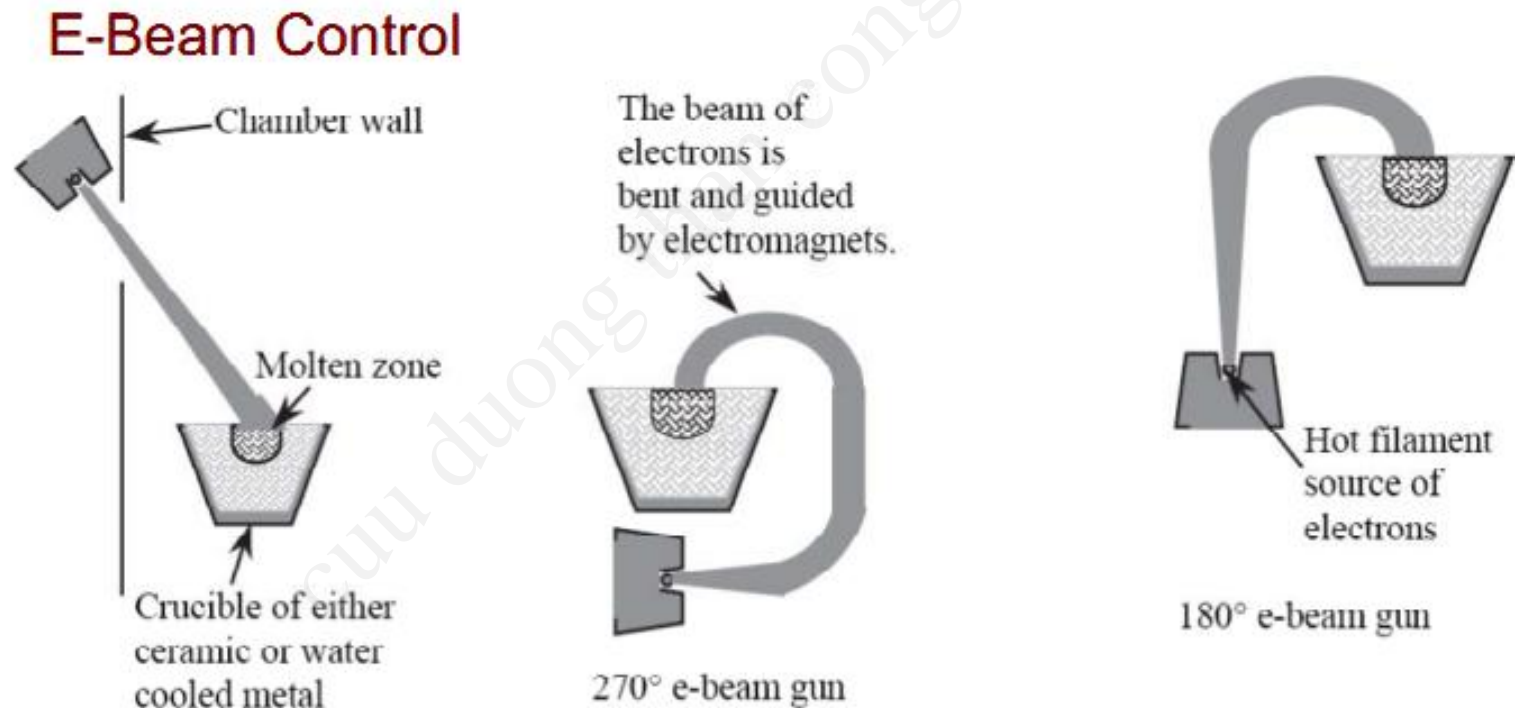
$$j = A_0 \bar{D} T^2 e^{-\frac{\phi_0}{k_B T}}$$

Mật độ dòng phát xạ nhiệt điện tử \swarrow
 Hằng số kim loại \swarrow
 Nhiệt độ kim loại \swarrow
 Hệ số truyền qua trung bình \swarrow
 Công thoát của e ra khỏi kim loại \swarrow
 Hằng số Boltzmann \swarrow

2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Bốc bay bằng chùm điện tử (EB)

Có nhiều loại súng điện tử khác nhau: chùm e truyền thẳng đến vật liệu cần bốc bay hoặc đi theo 1 góc nào đó.



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Nguồn dạng hình cầu, J_θ phụ thuộc θ . Với tốc độ bốc bay tổng cộng là Q (phân tử/s) ta có:

$$J_\theta = J_0 = Q / 4\pi r_0^2$$

J_0 : thông lượng bốc bay theo hướng vuông góc

Nguồn dạng đĩa:

$$J_\theta = J_0 \cos \theta$$

Tốc độ bốc bay tổng cộng từ nguồn đĩa:

$$Q = \int_0^{\pi/2} J_0 \cos \theta 2\pi r_0 \sin \theta d\theta = \pi r_0^2 J_0$$

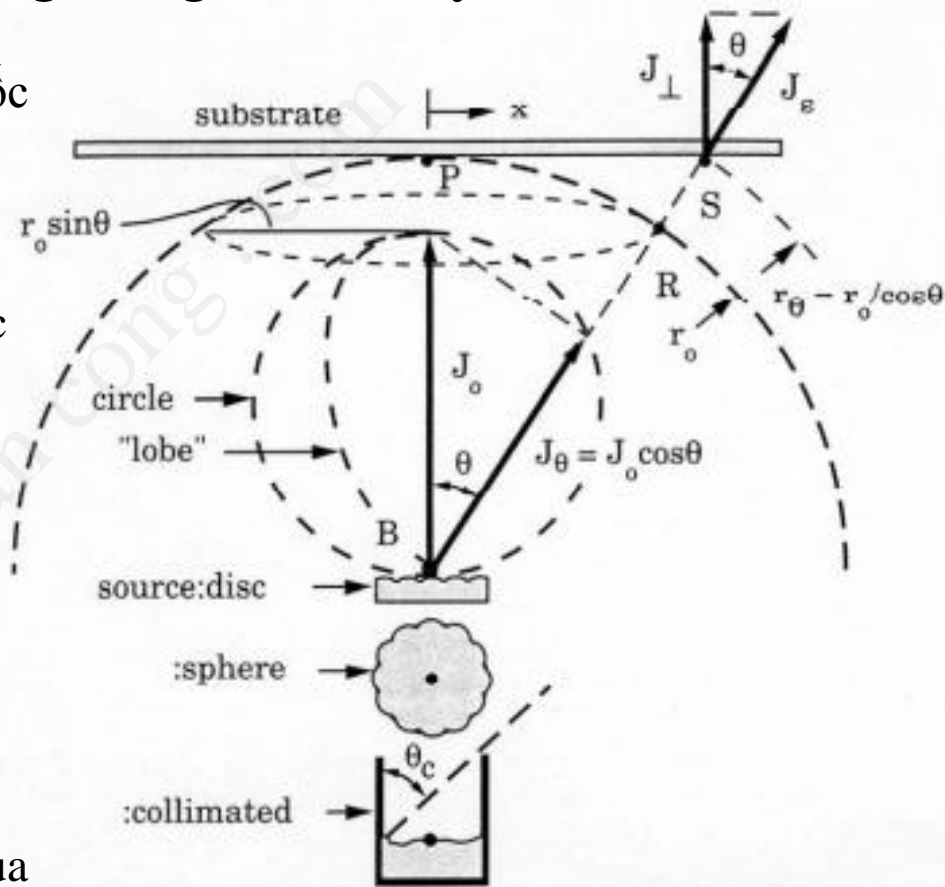
$$J_0 = \frac{Q}{\pi r_0^2}$$

Vì J tỷ lệ nghịch với r^2 , nên thông lượng qua mặt cầu r_θ tại vị trí đế S:

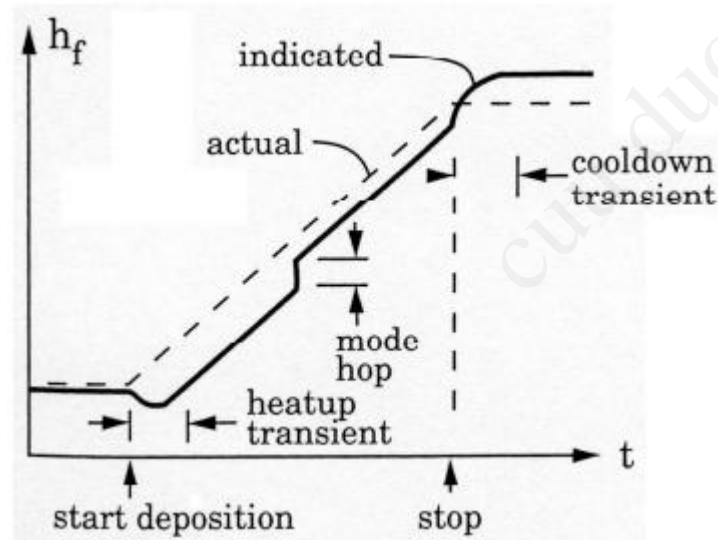
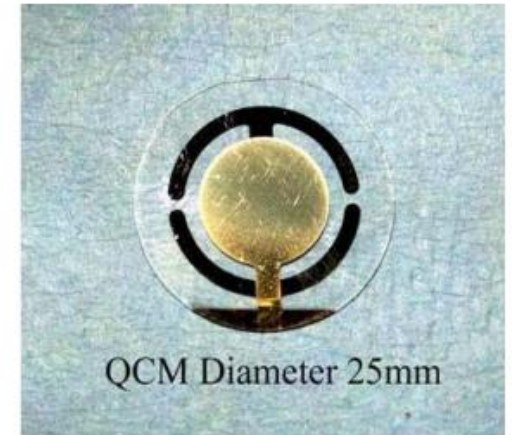
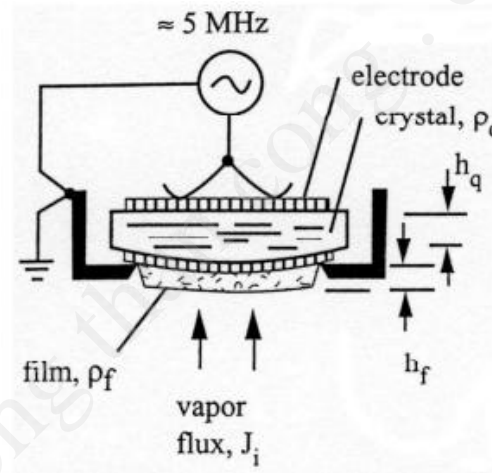
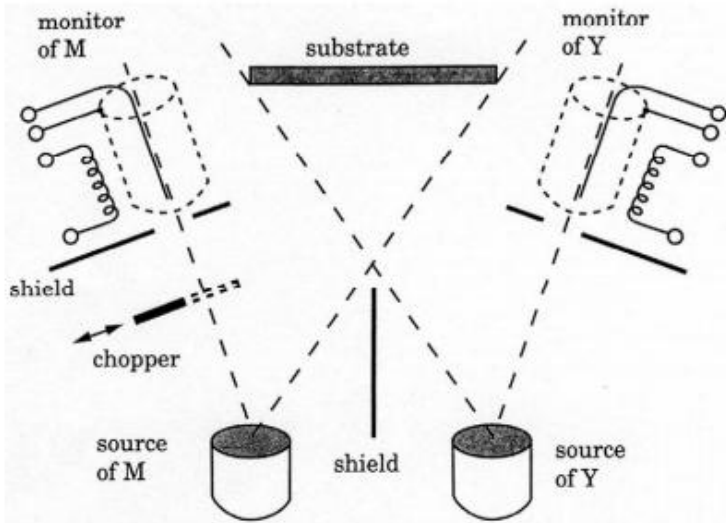
$$J_s = J_\theta \cos^2 \theta$$

Tốc độ lắng đọng tại điểm S, vuông góc với đế, J_\perp ,

$$J_\perp = J_0 \cos^4 \theta = \frac{Q \cos^4 \theta}{\pi r_0^2}$$



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

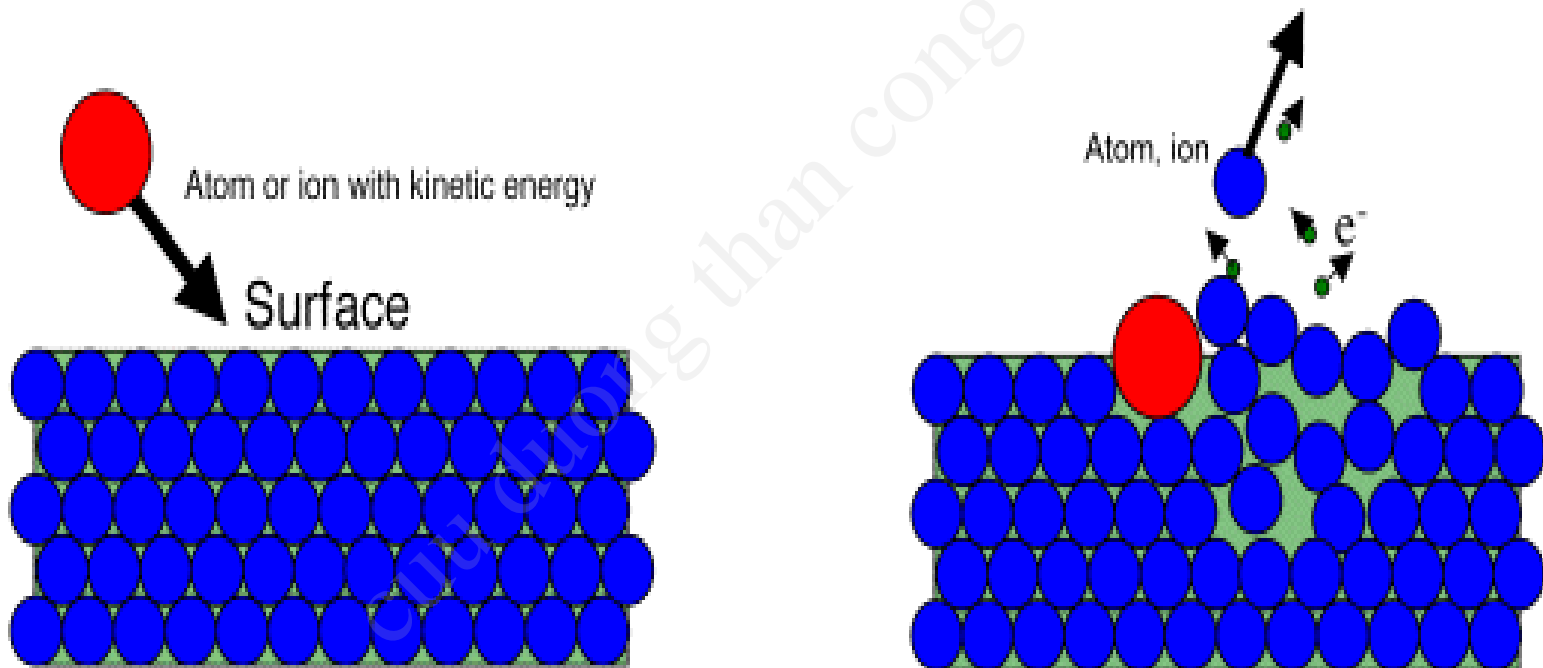


$$\nu_r = \frac{1}{T_v} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

ν_r : resonant frequency, Hz
 T_v : vibrational period, s
 k : spring constant (stiffness), N/m
 m : mass, kg

2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Phún xạ (sputtering)



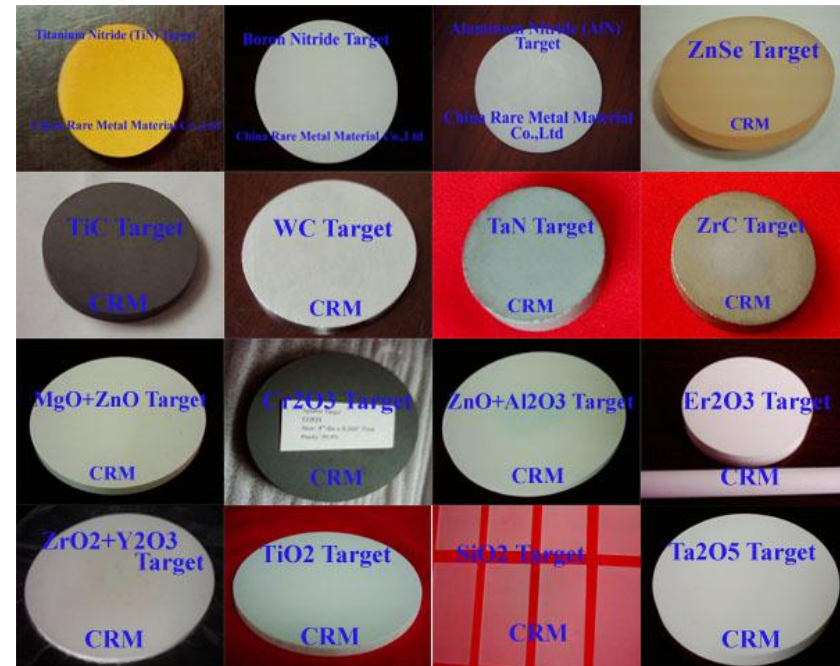
2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Phún xạ (sputtering)

**Kim loại/
Hợp kim**

Bia

Gốm
(dẫn điện/
điện môi)

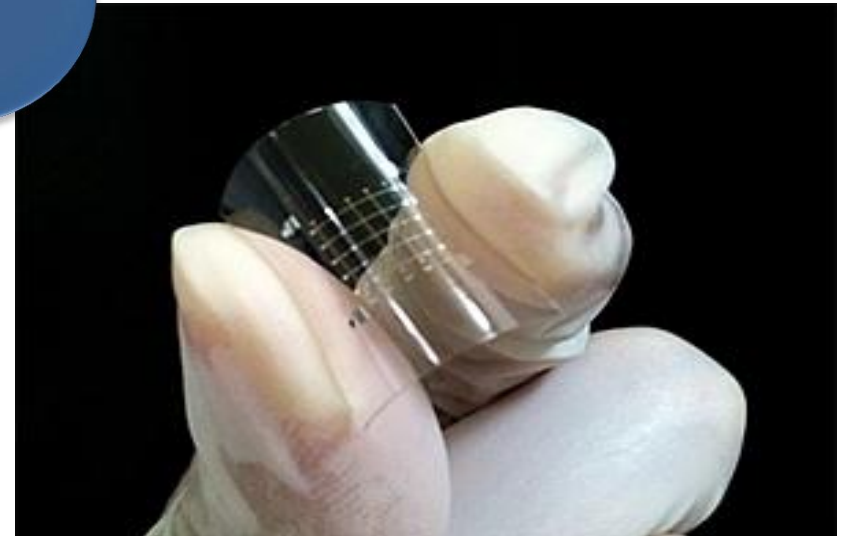


2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

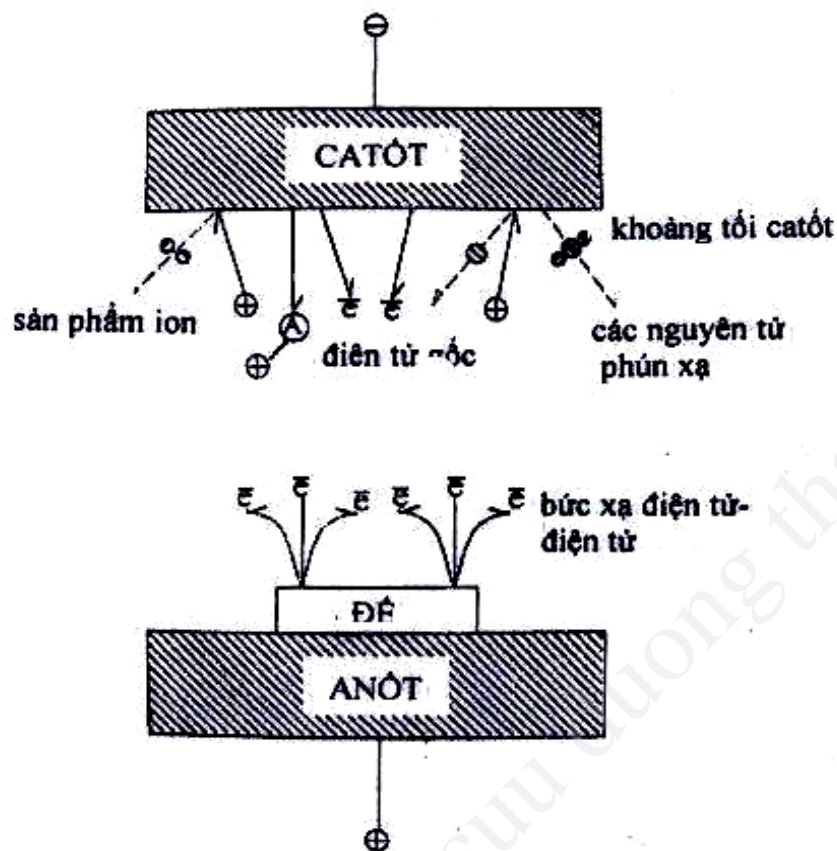
Phún xạ (sputtering)



Để



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

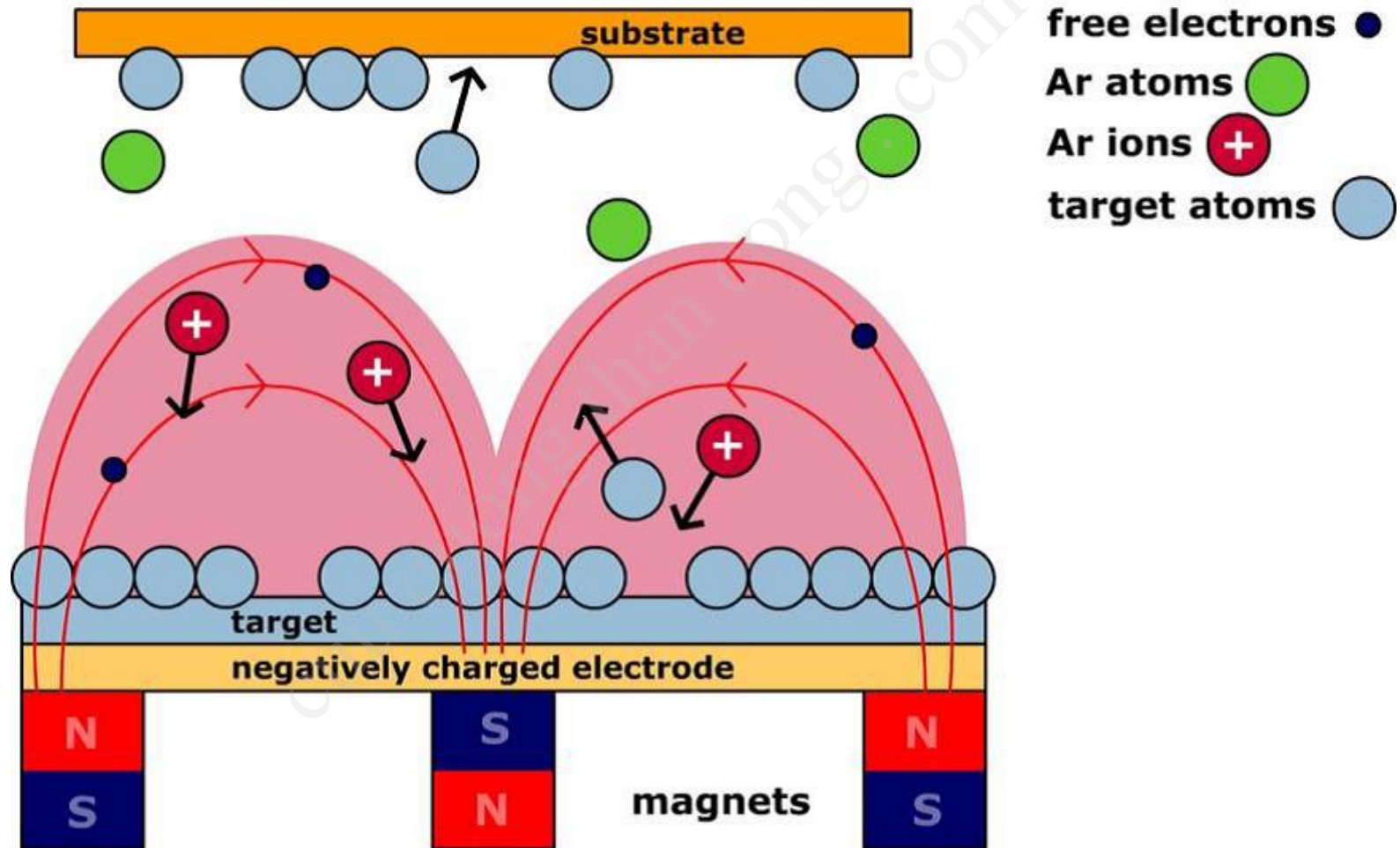


- Phún xạ diod phẳng là phương pháp phủ màng bằng phún xạ trong plasma. Tạo plasma từ dòng khí Ar, N₂, C₂H₂ hay O₂...
- Màng tạo thành là các hợp chất oxid Al₂O₃, SnO₂, SiO₂, InO₃..., nitride TaN, TiN, Si₃N₄..., carbide TiC, WC, SC..., sulfide CaS, CuS, ZnS...

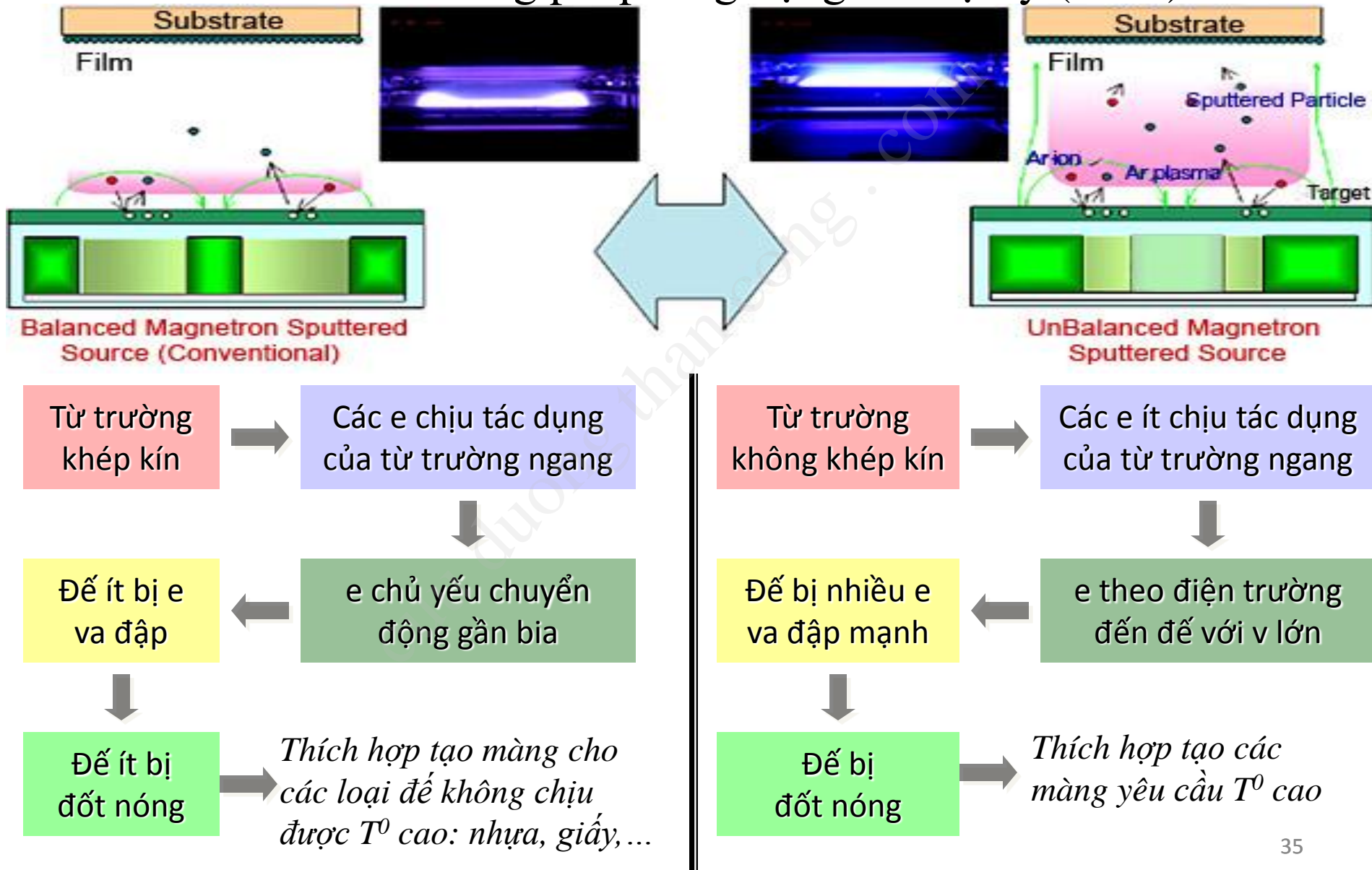
- Hiệu điện thế DC có cực (+) đặt vào đế, cực (-) vào bia. Các ion khi được gia tốc bởi điện trường giữa hai điện cực bắn phá bề mặt bia, làm bật các nguyên tử bia, phún xạ về phía đế và lắng đọng thành màng.

2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Phún xạ magnetron

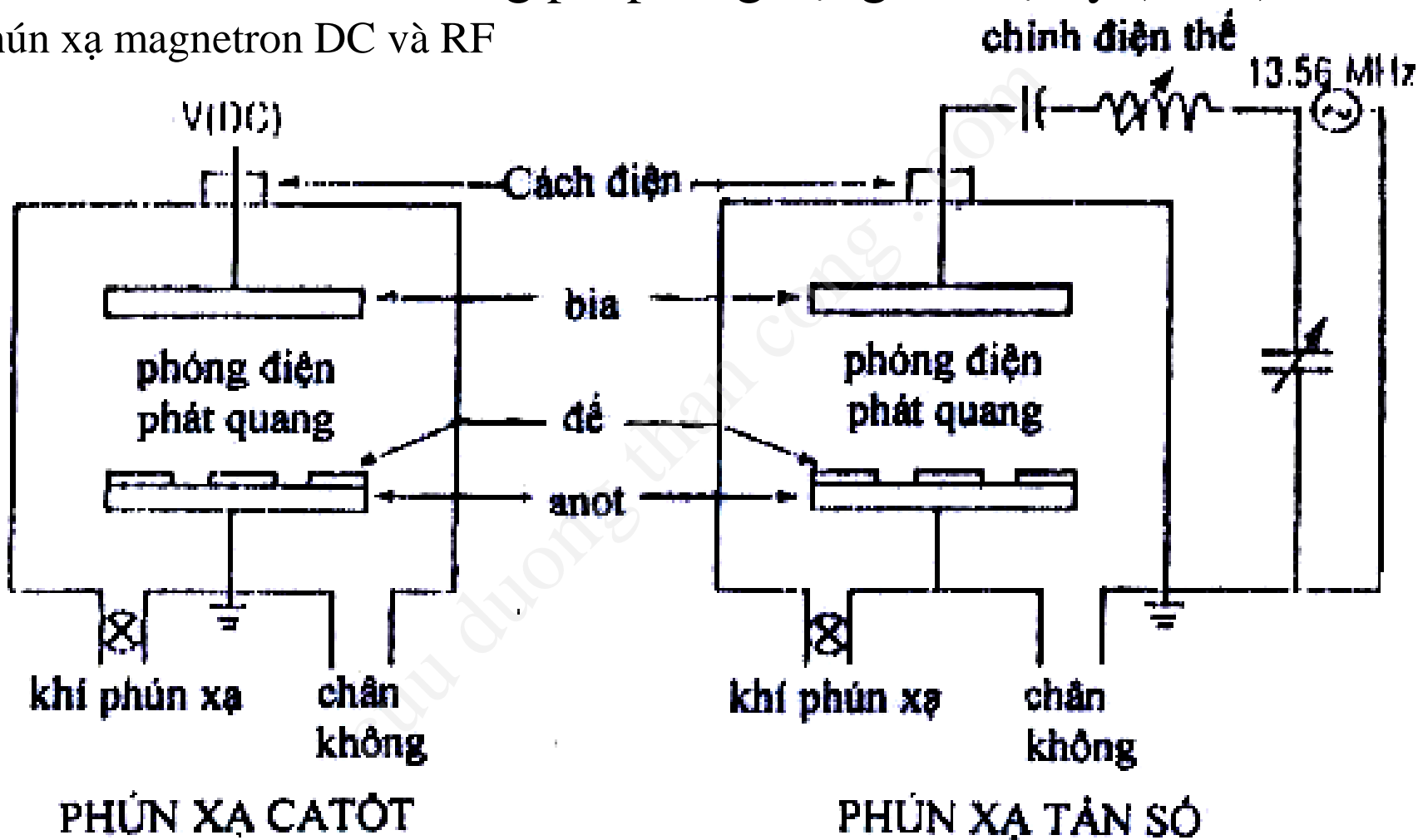


2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)



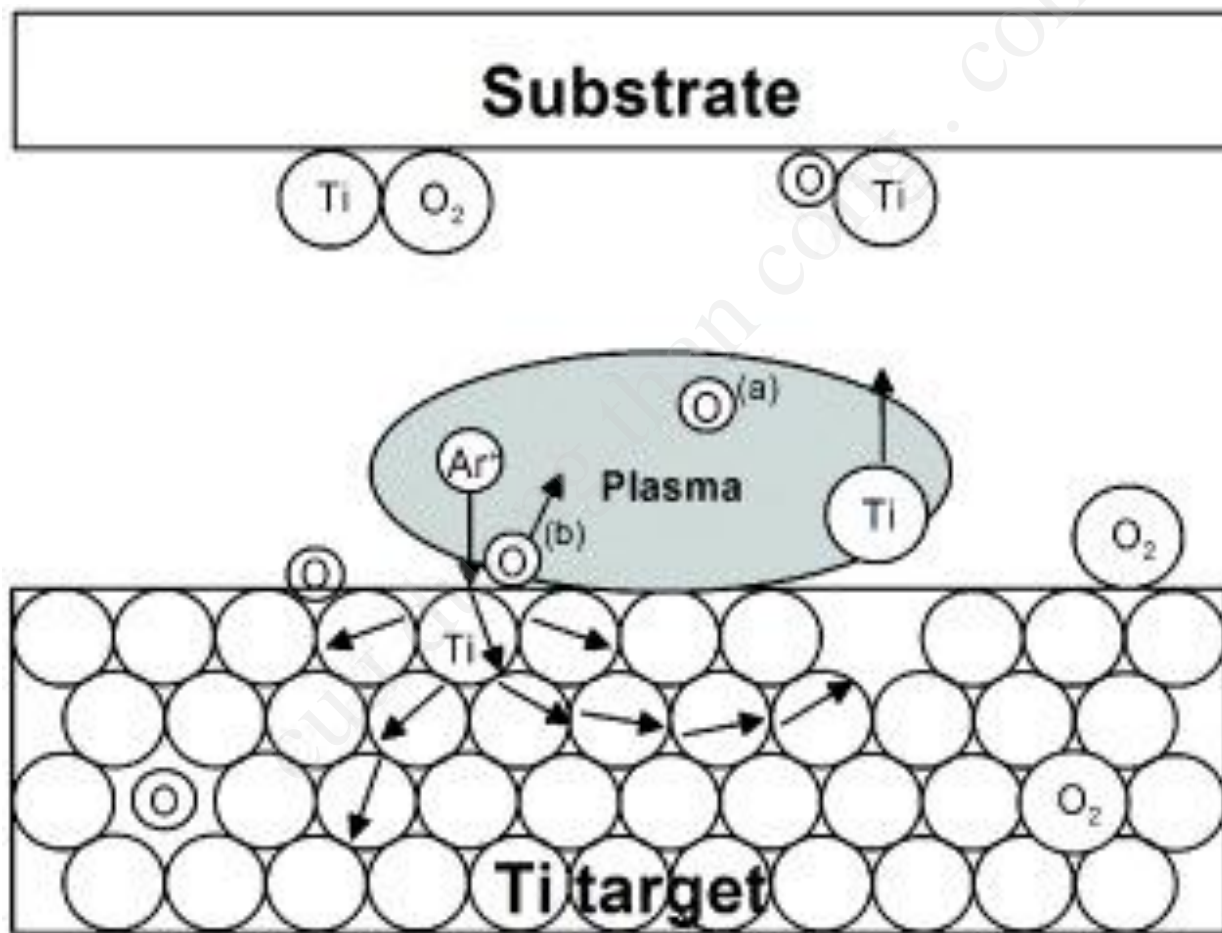
2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Phún xạ magnetron DC và RF



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Phún xạ phản ứng



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Các thông số phún xạ

1. Ngưỡng phún xạ

- Để xảy ra phún xạ, các ion đập vào cathode phải có một năng lượng tối thiểu nào đó – gọi là năng lượng ngưỡng E_0 của quá trình phún xạ. Nếu năng lượng của ion bắn phá nhỏ hơn E_0 thì phún xạ không xảy ra.
- Ngưỡng phún xạ phụ thuộc ít vào khối lượng ion nhưng phụ thuộc lớn vào bản chất của từng loại bia.
- Ngưỡng phún xạ thường nằm trong khoảng 10 – 30 eV.

2. Hệ số phún xạ

$$S = \frac{n_a}{n_i}$$

Hệ số phún xạ S phụ thuộc vào :

- ✓ Bản chất của vật liệu phún xạ
- ✓ Loại ion và năng lượng của ion bắn phá lên bia
- ✓ Góc đập của ion lên bề mặt cathode
- ✓ Phụ thuộc vào áp suất khí làm việc

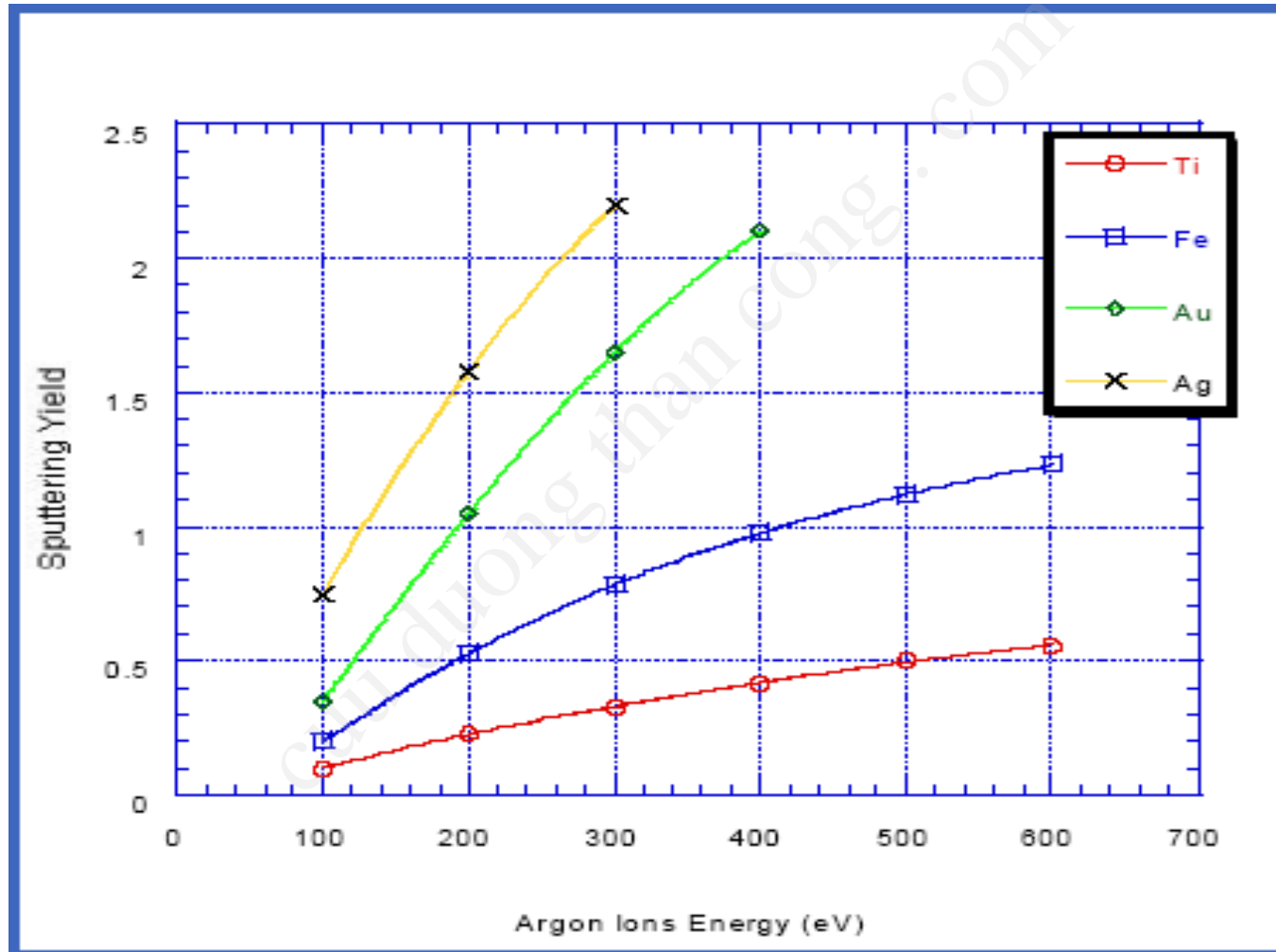
s là hệ số phún xạ

n_a là số nguyên tử bị phún xạ

n_i là số ion đập vào bề mặt cathode

2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Các thông số phun xạ



2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

Các thông số phún xạ

3. Sự phân bố theo góc của các hạt phún xạ

- Tùy theo năng lượng bắn phá của các ion mà các hạt phún xạ sẽ phân bố theo các góc khác nhau.
- Khi năng lượng ion càng lớn thì sự phân bố góc của các hạt phún xạ càng gần với định luật cosin.

4. Năng lượng hạt phún xạ

Hàm phân bố theo năng lượng của các hạt phún xạ có cực đại trong khoảng từ 1 – 2 eV và trải rộng đến hàng trăm eV.

5. Vận tốc phún xạ (NL của ion thấp và trung bình)

$$\frac{dN}{Adt} = S \frac{I}{e}$$

$$S = \frac{3}{4\pi^2} \gamma \frac{4m_1m_2}{(m_1m_2)^2} \frac{E}{E_0} = \beta V$$

2.2. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD)

EVAPORATION	SPUTTERING
low energy atoms	higher energy atoms
high vacuum path <ul style="list-style-type: none"> • few collisions • line of sight deposition • little gas in film 	low vacuum, plasma path <ul style="list-style-type: none"> • many collisions • less line of sight deposition • gas in film
larger grain size	smaller grain size
fewer grain orientations	many grain orientations
poorer adhesion	better adhesion

Câu hỏi gợi ý

1. Vai trò của chân không trong quá trình chế tạo vật liệu?
2. Liệt kê các phương pháp tạo màng bằng PVD?
3. So sánh bốc bay nhiệt điện trở và bốc bay bằng chùm điện tử
4. Nguyên lý của quá trình phún xạ
5. Vai trò của hệ magnetron trong quá trình phún xạ