

Синтез и исследование тонкоплёночного нераспыляемого геттерного покрытия Ti-Zr-V с низкой температурой активации для микроэлектронных устройств

А.С. Набоко¹, В.И. Полозов¹, А.П. Шматков², А.В. Дорофеенко *¹, А.М. Мерзликін¹,
И.А. Рыжиков¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, Москва, Россия

² Московский энергетический институт, Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 12.12.2025

Одобрена после рецензирования 24.12.2025

Принята к публикации 25.12.2025

Аннотация

В статье представлены результаты разработки и экспериментального исследования тонкоплёночного нераспыляемого газопоглотителя (NEG) на основе трёхкомпонентной системы Ti-Zr-V. Методом магнетронного распыления с использованием трёх независимых источников получено покрытие со стехиометрией, близкой к целевому составу $Ti_{31}Zr_{18}V_{51}$. Специально разработанный вакуумный стенд позволил подтвердить возможность активации покрытия при температуре 200°C в течение 24 часов. Динамические кривые остаточного давления продемонстрировали эффективность активированного геттера в поддержании вакуума в изолированной камере в течение нескольких часов, в отличие от неактивированного или насыщенного состояния. Полученные результаты подтверждают перспективность применения синтезированного покрытия в устройствах, содержащих чувствительные к перегреву микроэлектронные компоненты, и соответствуют современным тенденциям снижения температуры активации NEG-материалов. Для полной характеристики сорбционных свойств покрытия в отношении ключевых газов (CO, H₂) требуется дальнейшая разработка специализированной экспериментальной установки.

Ключевые слова: нераспыляемый геттер, Ti-Zr-V покрытие, низкотемпературная активация, микроэлектронные устройства

EDN: SOIWDA

doi:10.24412/2949-0553-2025-620-19-25

Synthesis and study of a thin-film non-evaporable getter Ti-Zr-V coating with low activation temperature for microelectronic devices

A.S. Naboko¹, V.I. Polozov¹, A.P. Shmatkov², A.V. Dorofeenko*¹, A.M. Merzlikin¹, I.A. Ryzhikov¹

¹ Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics of RAS, Moscow, Russia

² Moscow Power Engineering Institute, Moscow, Russia

* adorofeenko@itae.ru

* Автор, ответственный за переписку: Александр Викторович Дорофеенко, adorofeenko@itae.ru

Abstract

We report a development and experimental study of a thin-film non-evaporable getter (NEG) based on the three-component Ti-Zr-V system. A coating with a stoichiometry close to the target $\text{Ti}_{31}\text{Zr}_{18}\text{V}_{51}$ composition was obtained using magnetron sputtering with three independent sources. A specially designed vacuum test bench confirmed the possibility of activating the coating at a temperature of 200°C for 24 hours. Dynamic residual pressure curves demonstrated the effectiveness of the activated getter in maintaining vacuum in an isolated chamber for several hours, unlike the non-activated or saturated state. The obtained results confirm the promise of applying the synthesized coating in devices containing microelectronic components sensitive to overheating and align with current trends in lowering the activation temperature of NEG materials. For a complete characterization of the coating's sorption properties regarding key gases (CO , H_2), further development of a specialized experimental setup is required.

Key words: non-evaporable getter, Ti-Zr-V coating, low-temperature activation, microelectronic devices

Введение

Нераспыляемые газопоглотители (Non-Evaporable Getters, NEG) представляют собой металлические сплавы, преимущественно на основе элементов IV группы (Ti, Zr, Hf), способные после специальной термической активации хемосорбировать активные газы. Это свойство делает их незаменимыми для создания и поддержания сверхвысокого вакуума (СВВ) в замкнутых объемах, где надежность и долговечность являются важными параметрами. Классическая область применения NEG — вакуумные системы ускорителей элементарных частиц и синхротронного излучения, где они обеспечивают распределенную откачку вдоль протяженных камер, подавляя газовыделение под воздействием излучения [1, 2]. В последние десятилетия благодаря развитию технологий тонкопленочного напыления наблюдается переход от объемных геттерных полос к тонкопленочным NEG-покрытиям. Это позволило интегрировать NEG-покрытия в современные миниатюрные устройства, требующие поддержания заданной газовой среды или высокого вакуума в герметичной камере на протяжении всего срока эксплуатации. К таким приборам относятся монолитные СВЧ интегральные схемы [3, 4], гироскопы, резонаторы, миниатюрные ИК-сенсоры, а также разнообразные микроэлектромеханические системы (МЭМС) [5, 6].

NEG-покрытие представляет собой металлический слой толщиной от долей до десятков микрон, обладающий однокомпонентным или многокомпонентным составом и нанокристаллической или столбчатой наноструктурой [7]. Его основное свойство — способность после активации хемосорбировать активные газы (O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O и др.), кроме инертных газов и большинства углеводородов. Это позволяет компенсировать газовый поток, поступающий в камеру вследствие натекания извне, диффузионной десорбции из материалов и газовыделения при работе устройства. Термическая десорбция с участков, покрытых активированным NEG, эффективно подавляется хемосорбцией на активной поверхности. Активация покрытия — это процесс диффузии газов (прежде всего кислорода) из поверхностного пассивирующего слоя в объем материала при нагреве в вакууме. Успешная активация приводит к очистке поверхности и восстановлению ее химической активности [8]. Важнейшими параметрами при разработке состава и микроструктуры геттерного покрытия являются температура активации, сорбционная емкость и скорость сорбции. Если конструкцией прибора предусмотрена возможность нагрева без разгерметизации, также важен параметр количества циклов реактивации.

Для большинства газов, таких как O_2 , N_2 , CO , CO_2 , характерна поверхностная сорбция. В этом режиме сорбционная емкость ограничена количеством хемоактивных центров на поверхности. Исследования показывают, что увеличение шероховатости поверхности, а также создание пористой, столбчатой наноструктуры покрытия позволяет увеличить эффективную площадь поверхности и, соответственно, емкость на 1–2 порядка [6, 7, 9]. Как правило, в качестве маркерного газа для характеристики поверхностной емкости выбирают CO , поскольку он отражает типичный механизм и кинетику поверхностной реакции, не диффундирует глубоко в пленку при комнатной температуре и дает четкий сигнал насыщения поверхности [8].

Диффузионная сорбция, характерная прежде всего для водорода (H_2), отличается значительно большей емкостью, поскольку газ распределяется по всему объему геттерного материала. Однако этот процесс сильнее зависит от температуры и может быть обратимым (например, с выделением H_2 при нагреве) [1, 10]. Именно H_2 выступает маркерным газом для исследования диффузионных свойств NEG-покрытий.

Процесс активации подразумевает нагрев покрытия в высоком вакууме (порядка 10^{-6} Па и ниже) до температуры, при которой становится возможной быстрая диффузия сорбированных на поверхности газов вглубь материала. При этом реализуется модель диффузии из ограниченного источника, и

поверхность освобождается для последующей сорбции [1,8]. Количество возможных циклов реактивации (после кратковременных контактов с атмосферой) определяется степенью «отравления» объема геттера примесями. Чем меньше отношение площади поверхности к объему материала, тем больше циклов можно выполнить. Однако накопление примесей от цикла к циклу постепенно повышает температуру, необходимую для последующей активации [8].

Современные исследования в области NEG-технологий сосредоточены на трех главных направлениях.

1. Снижение температуры активации для совместимости с температурными ограничениями материалов камер (например, алюминиевых сплавов, выдерживающих нагрев не более 200 °С) и технологическими процессами сборки МЭМС-устройств. Прорывом стало открытие тройного сплава Ti-Zr-V, который активируется при 180 °С в течение 24 часов [8,11]. Дальнейшее снижение до 160–150 °С было достигнуто в четверных сплавах Ti-Zr-Hf-V и за счет оптимизации морфологии покрытия [12]. Исследуется даже возможность использования одноэлементных покрытий, таких как цирконий с колончатой структурой, активирующихся при 160 °С [12].

2. Увеличение сорбционной емкости и скорости за счет управления микроструктурой. Применение методов напыления под большим углом (GLAD – Glancing Angle Deposition) позволяет создавать высокопористые, столбчатые наноструктуры с огромной удельной поверхностью, что напрямую повышает поверхностную емкость и скорость сорбции [7,9].

3. Расширение функциональности и областей применения. Помимо традиционной вакуумной техники, NEG-материалы рассматриваются для решения специфических задач, таких как очистка теплоносителя первого контура (гелия) от трития в перспективных термоядерных реакторах типа DEMO [10]. В этом контексте изучаются коммерческие сплавы ST707, ST101 и перспективный ЗАО, способные эффективно сорбировать водород и его изотопы.

В данной работе предложены методы получения и оценки эффективности тонкоплёночного NEG-покрытия для чувствительных к нагреву микроэлектронных устройств. Активация полученного покрытия возможна при температуре 200 °С, а длительность активации не превышает 24 часов.

Методы и экспериментальная часть

Среди NEG-покрытий трехкомпонентный нераспыляемый геттер элементного состава TiZrV обладает одной из наиболее низких температур активации [13], что критично при интеграции его в корпус с чувствительными к нагреву микроэлектронными компонентами. Цель работы заключалась в получении тонкоплёночного геттера состава TiZrV заданной стехиометрии с температурой активации менее 200 °С, а также в проверке параметров (температуры и времени) его активации на разработанном стенде. В качестве целевого состава на основе литературных данных [2,14] был выбран состав $Ti_{31}Zr_{18}V_{51}$ с ожидаемой температурой активации менее 200 °С и временем активации до 24 часов. В качестве метода нанесения геттера применялось DC магнетронное распыление в среде Ar в высокопроизводительной установке барабанного типа, подходящей для массового изготовления устройств с NEG-покрытием. Свойства NEG-покрытий, полученных магнетронным распылением в установках такого типа, ранее не освещались. Известно, что при распылении трехкомпонентной мишени и осаждении материала на подложку стехиометрия будет неконтролируемо отличаться от исходного состава мишени, что связано с разницей в коэффициентах распыления компонентов сплава. Для обеспечения поддержания стехиометрии, а также для её контроля в широких пределах был применен метод магнетронного нанесения с трех независимых источников, на каждый из которых была установлена мишень из чистого Ti, Zr или V. Управление составом NEG-покрытия осуществлялось путём варьирования мощности каждого из магнетронных источников.

Состав полученного геттера контролировался методом локального рентгеноспектрального анализа (EDX) и показал стехиометрическое соотношение $Ti/Zr/V = 31:18:51$, что оказалось близко к целевому соотношению. Для проверки температуры активации полученного геттера был разработан стенд (см. рис. 1).

Стенд состоит из нескольких элементов: кассета с геттерным покрытием, вакуумная камера с внешним нагревателем, вакуумная система, включающая в себя криогенный вакуумный насос и клапан, а также датчик. Кассета собиралась из отдельных дисков толщиной 0,5 мм и диаметром 40 мм (равным внутреннему диаметру камеры), выполненных из бескислородной меди, для обеспечения равномерного нагрева NEG-покрытия и хорошего термического контакта с нагреваемыми стенками камеры. Нанесение геттера производилось на обе стороны дисков, закрепленных на вращающемся барабане с целью обеспечения однородности слоя. Во избежание загрязнения слоя геттера примесями

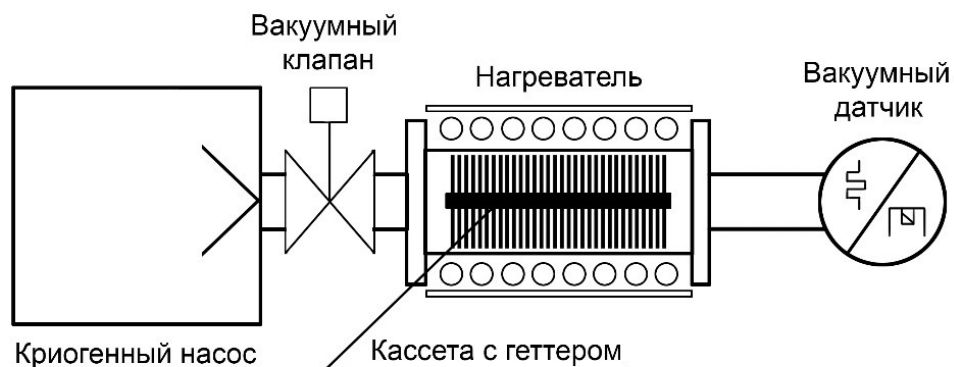


Рисунок 1 – Схема вакуумного стенда

со стороны подложки в процессе активации диски предварительно, в одном процессе с осаждением NEG, покрывались слоем титана толщиной 100 нм. Коэффициент диффузии в Ti при температуре 200 °C составляет порядка $10\text{-}23 \text{ см}^2/\text{с}$, что делает титан стоп-слоем для примесей. Далее 80 дисков с нанесенным на них геттером собирались в кассету с зазором 0,5 мм между дисками, которая затем помещалась в вакуумный стенд (см. рис. 2). Толщина слоя NEG на каждой стороне диска составила 1,2 мкм.

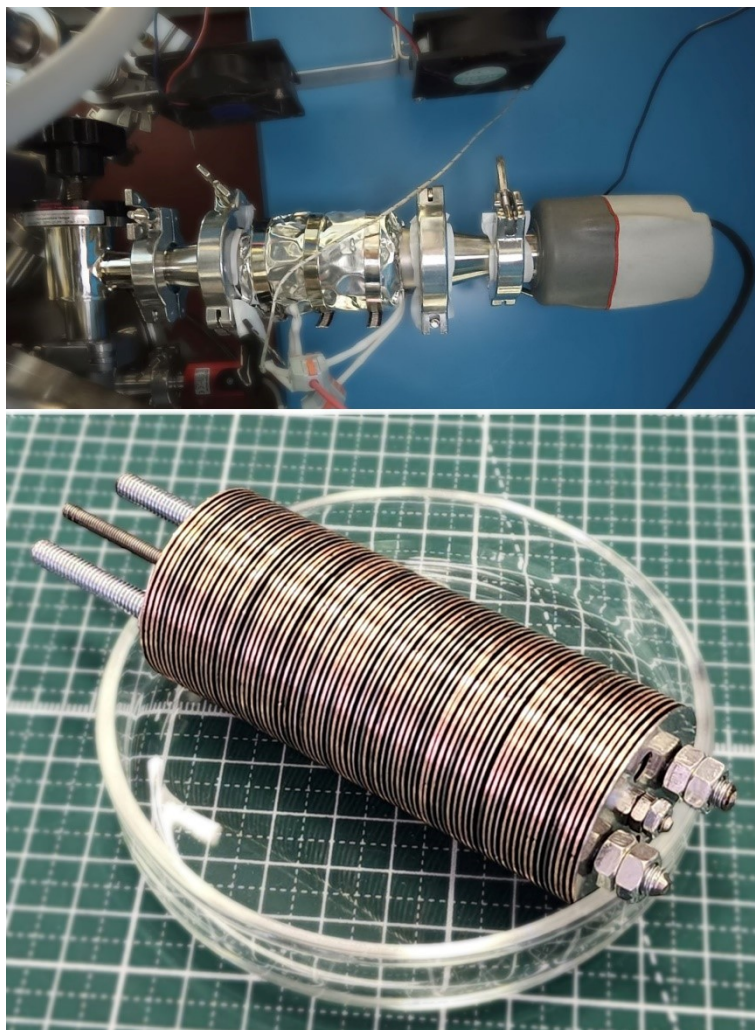


Рисунок 2 – Фотография измерительного стенда и кассеты с медными пластинами, покрытыми геттером

Такая конструкция кассеты позволила увеличить площадь поверхности геттера относительно внутренней поверхности камеры в соотношении 5,8 к 1. Стенд подключался к вакуумной системе с криогенным насосом в составе и откачивался до предельного давления 10^{-6} Торр. Для контроля вакуума применялся двухдиапазонный вакуумный датчик Edwards (пирани/холодный катод). Отсекание стенда от вакуумного насоса осуществлялось высоковакуумным клапаном.

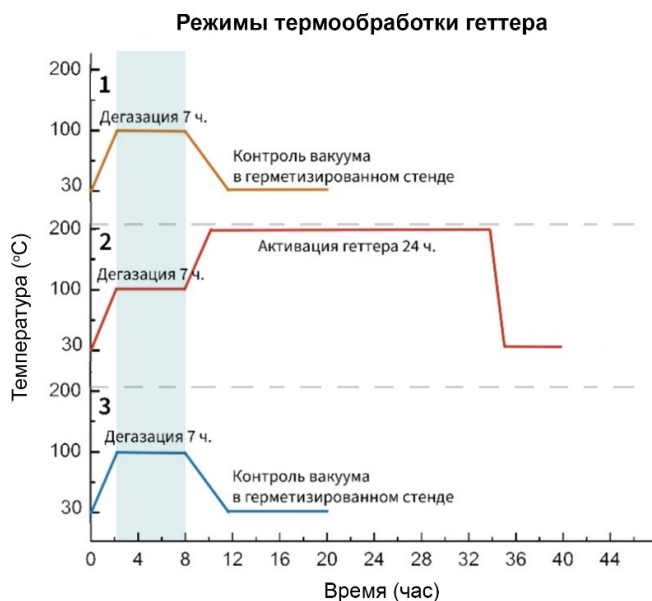


Рисунок 3 – Режимы термообработки геттера: 1) термограмма без активации, 2) термограмма с активацией, 3) термограмма без активации после насыщения

Динамические кривые остаточного давления в камере стенда

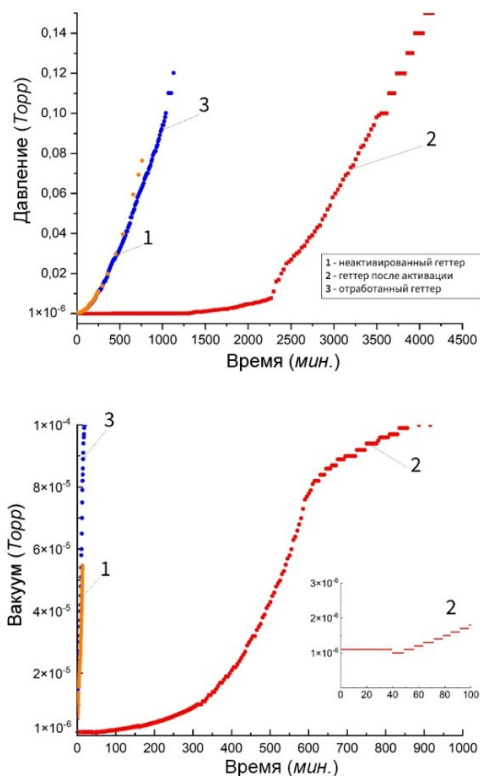


Рисунок 4 – Динамические кривые остаточного давления в камере стенда в линейном и логарифмическом масштабах

Процесс проверки геттера происходил в три этапа. На первом этапе неактивированный геттер

откачивался до предельного вакуума 10^{-6} Торр, после чего камера прогревалась до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 7 часов (рис. 3), чтобы обеспечить первичную дегазацию и удаление остаточных молекул H_2O со стенок камеры. Затем стенд отсекался от вакуумной системы, и записывалась зависимость давления в камере от времени. Рост давления в данном случае происходил за счет натеканий и дегазации.

На втором этапе стенд открывался на атмосферу и снова затем откачивался до предельного вакуума, но после 7 ч. процесса дегазации происходил нагрев до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и активация в течение 24 ч., затем камера снова отсекалась с последующим измерением зависимости давления в ней от времени. На третьем этапе повторялась термограмма первого этапа для изучения свойств геттера в насыщенном состоянии.

Обсуждение результатов

Как видно из графиков, кривые 1 и 3 совпадают, то есть геттер до активации ведет себя аналогично геттеру после полного насыщения, что говорит о надежности метода контроля по остаточному давлению. Динамическая кривая 2 показывает значительное отличие, на ней можно выделить несколько участков, отличающихся друг от друга скоростью роста давления газа в камере с образцом. Такое изменение давления связано с постепенным насыщением геттера, что приводит к уменьшению скорости его сорбции. В области среднего и низкого вакуума угол наклона кривой 2 становится равным углу наклона кривых 1 и 3. Это говорит о полном насыщении геттера, который больше не компенсирует натекания в камеру и дегазацию её элементов. Стоит отметить, что в камере с неактивированным или насыщенным геттером после отсечения от вакуумного насоса давление растет более чем на два порядка менее, чем за 2 минуты, а активированный геттер устойчиво поддерживает вакуум в первые 5 часов.

Полученная зависимость показывает, что выдержка при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов достаточны для активации геттера состава $\text{Ti}_{31}\text{Zr}_{18}\text{V}_{51}$. Выдержка при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ при этом не приводит к активации поверхности, что даёт возможность использовать такой геттер при операциях пайки в вакууме без деградации его свойств. Данный геттер удовлетворяет требованиям применения его в комплексе с чувствительными микроэлектронными устройствами без риска их повреждения в процессе активации. Другие параметры, такие как сорбционная емкость и скорость сорбции по компоненту газовой среды (СО) определить на данном стенде не представляется возможным, поскольку не предусмотрен способ контроля атмосферы, натекающей в камеру. Разные компоненты атмосферы существенно отличаются по своей сорбционной способности, и одни ингибируют сорбцию других, например, СО подавляет сорбцию N_2 и O_2 . Для определения селективных параметров NEG требуется разработка более совершенного стенда, работы над которым в настоящий момент ведутся.

Заключение

В результате проведенной работы был успешно синтезирован трёхкомпонентный нераспыляемый геттерный сплав на основе системы Ti-Zr-V с целевой стехиометрией $\text{Ti}_{31}\text{Zr}_{18}\text{V}_{51}$. Метод магнетронного распыления с использованием трёх независимых источников позволил обеспечить воспроизводимое получение покрытий с составом, близким к расчётному.

С помощью специально разработанного вакуумного стенда экспериментально подтверждена возможность активации полученного геттерного покрытия при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов. Динамические кривые остаточного давления, зарегистрированные для трёх состояний геттера (неактивированного, активированного и насыщенного), продемонстрировали принципиальное различие в его газопоглотительных свойствах. Активированное покрытие эффективно поддерживало вакуум в изолированной камере в течение нескольких часов, в то время как неактивированное или насыщенное покрытие не оказывало существенного влияния на рост давления. Эти данные подтвердили работоспособность использованной методики контроля и достижение основной цели — получения геттера с температурой активации, не превышающей $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Проведённое исследование подтвердило перспективность применения трёхкомпонентного магнетронного распыления для создания тонкопленочных NEG-покрытий с заданными свойствами. Полученный результат соответствует требованиям интеграции геттерных элементов в конструкции, содержащих чувствительные к перегреву микроэлектронные компоненты.

Для полной характеристики синтезированного материала, в частности определения его селективной сорбционной ёмкости и скорости поглощения по отношению к таким ключевым газам, как СО и H_2 , необходима дальнейшая разработка более специализированной экспериментальной установки, позволяющей контролировать состав вводимой газовой смеси и минимизировать влияние натеканий.

Список литературы

- [1] Benvenuti C. Non-evaporable getters: From pumping strips to thin film coatings // Proceedings of EPAC 1998. 1998. P. 1-3.
- [2] Benvenuti C. A novel route to extreme vacua: the non-evaporable getter thin film coatings // Vacuum. 1999. V. 53. N 1-2. P. 219-225. doi: [10.1016/S0042-207X\(98\)00377-7](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00377-7) EDN: [LFOAEZ](#)
- [3] Camp W. O., Lasater R., Genova V., Hume R. Hydrogen effects on reliability of GaAs MMICs // 11th Annual Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symposium - IEEE, 1989. С. 203-206.
- [4] Saito Y. Пат. РФ, МПК7 Hydrogen getter for integrated microelectronic assembly. № заявл. опубл.
- [5] Boffito C. A new generation of porous non-evaporable getters // Vacuum. 1985. V. 35. N 1. P. 13-17.
- [6] Kim Y. Development and Characterization of Non-Evaporable Getter Thin Films with Ru Seeding Layer for MEMS Applications // Micromachines. - 2018. V. 9. N 10. P. 490.
- [7] Li C., Huang J., Lin R., Chang H., Ting J. Fabrication and characterization of non-evaporable porous getter films // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 200. N 5-6. P. 1351-1355. doi: [10.1016/j.surfcoat.2005.08.076](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.076) EDN: [KJLEQT](#)
- [8] Benvenuti C. Vacuum properties of TiZrV non-evaporable getter films // Vacuum. 2001. V. 60. N 1-2. P. 57-65.
- [9] Malyshev O. B. Single metal zirconium non-evaporable getter coating // Vacuum. 2020. V. 179. P. 109510. doi: [10.1016/j.vacuum.2020.109510](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109510) EDN: [STZIQB](#)
- [10] Santucci A. Novel Non-Evaporable Getter Materials and Their Possible Use in Fusion Application for Tritium Recovery // Molecules. 2020. V. 25. N 23. P. 5675. doi: [10.3390/molecules25235675](https://doi.org/10.3390/molecules25235675) EDN: [OISBKQ](#)
- [11] Chiggiato P., Pinto P. C. Ti-Zr-V non-evaporable getter films: From development to large scale production for the Large Hadron Collider // Thin Solid Films. 2006. V. 515. N 2. P. 382-388. doi: [10.1016/j.tsf.2005.12.218](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.218) EDN: [MJFQTD](#)
- [12] Malyshev O. B. Effect of coating morphology on the electron stimulated desorption from Ti-Zr-Hf-V nonevaporable-getter-coated stainless steel // Vacuum. 2012. V. 86. N 7. P. 1030-1033. doi: [10.1016/j.vacuum.2012.04.033](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.04.033) EDN: [RMSNGX](#)
- [13] Fraxedas J., Sauthier G., Tran L., Carlino V. Lowering the activation temperature of Ti-Zr-V non-evaporable getter films by removing surface carbon contamination: An in situ XPS study // Vacuum. 2025. V. 234. P. 114063. doi: [10.1016/j.vacuum.2025.114063](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2025.114063) EDN: [QYTAFT](#)
- [14] Valizadeh R., Malyshev O., Colligon J., Hannah A., Vishnyakov V. Comparison of Ti-Zr-V nonevaporable getter films deposited using alloy or twisted wire sputter-targets // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2010. V. 28. N 6. P. 1404-1412. doi: [10.1116/1.3504600](https://doi.org/10.1116/1.3504600) EDN: [OKVFHH](#)

Ссылка для цитирования:

Набоко А.С., Полозов В.И., Шматков А.П., Дорофеев А.В., Мерзликін А.М., Рыжиков И.А. Синтез и исследование тонкоплёночного нераспыляемого геттерного покрытия Ti-Zr-V с низкой температурой активации для микроэлектронных устройств // Современная электродинамика. 2025. Т. 4, № 6(20). С. 19-25. EDN [SOIWDA](#), doi: [10.24412/2949-0553-2025-620-19-25](https://doi.org/10.24412/2949-0553-2025-620-19-25)

Citation link:

Naboko A.S., Polozov V.I., Shmatkov A.P., Dorofeev A.V., Merzlikin A.M., Ryzhikov I.A. Synthesis and study of a thin-film non-evaporable getter Ti-Zr-V coating with low activation temperature for microelectronic devices // Modern Electrodynamics. 2025. Vol. 4, No. 6(20). P. 19-25. EDN [SOIWDA](#), doi: [10.24412/2949-0553-2025-620-19-25](https://doi.org/10.24412/2949-0553-2025-620-19-25)