

Синтез углеродных пленок в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда

© Е.Г. Шустин, Н.В. Исаев, И.Л. Клыков, В.В. Песков, В.И. Поляков,
А.И. Руковишников, М.П. Темиряева

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, фрязинский филиал,
141190 Фрязино, Московская обл., Россия
e-mail: shustin@ms.ire.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 28 февраля 2012 г.)

Разработана модификация плазмохимического реактора на основе пучково-плазменного разряда для осаждения углеродных, в том числе алмазоподобных (DLC) пленок, отличающаяся от известных методов простотой управления энергетическими характеристиками ионного потока, действующего на пленку в процессе осаждения. Описана техника компьютерного моделирования характеристик ионного потока на электроизолированную поверхность в режиме модуляции потенциала плазмы, позволяющая прогнозировать энергию и поток ионов, действующих на осаждаемую пленку. Получены образцы DLC-пленок на металлических подложках. Методом зарядовой релаксационной спектроскопии выявлен эффект влияния адсорбированных паров воды и спирта на электрофизические свойства пленок, что свидетельствует о возможности использования полученных пленок в качестве активного адсорбирующего материала для химических сенсоров.

Введение

Алмазоподобный углерод (DLC) — метастабильная форма аморфного углерода со значительным содержанием sp^3 -связей — характеризуется высокой механической твердостью, химической инертностью, оптической прозрачностью. Пленки DLC находят широкое применение как защитное и электроизолирующее покрытие для оптических окон, магнитных дисков, в качестве инертных покрытий в биомедицинских приборах и в микромеханических устройствах. Создание новых технологий, обеспечивающих получение DLC-пленок нанометрового диапазона толщин и структур на их основе с контролируемыми электрофизическими свойствами, является одним из наиболее перспективных технологических направлений. В мировой практике для напыления алмазоподобных углеродных DLC-пленок достаточно широко используются плазмохимические реакторы низкого давления на основе ВЧ- и СВЧ-разрядов. При этом характеристики пленок критическим образом зависят как от состава плазмообразующего газа и качества поверхности подложки, так и от энергетического распределения ионов, действующих на обрабатываемую поверхность.

Способы управления формой функции распределения ионов по энергиям (ФРИЭ) исследовались в основном для плазмохимических реакторов, использующих ВЧ-разряды. Разработанные методы управления связаны с существенным усложнением конструкции плазмохимического реактора и дают сильно различающиеся и нестабильные результаты в зависимости от материала поверхности.

В работах [1,2] описан плазмохимический реактор на базе пучково-плазменного разряда (ППР), обеспечивающий обработку поверхности низкоэнергетическими потоками ионов. Этот реактор был приме-

нен, в частности, для формирования структур транзисторов миллиметрового диапазона на гетероструктурах AlGaAs/InGaAs/GaAs, а также для получения структурно-совершенных образцов графена [3]. В [4] показаны также способ и техника, позволяющие эффективно управлять энергией ионов при воздействии на изолированную поверхность. В настоящей работе описано применение этого реактора для осаждения углеродных, в частности алмазоподобных, пленок.

1. Техника эксперимента

Напомним, что в предложенном реакторе (рис. 1) плазма формируется в вакуумной камере — цилиндре диаметром $2R_0 = 0.5$ м и такой же длиной при продольном магнитном поле с индукцией до 5 мТ. В камере поддерживается рабочее давление аргона 0.006–0.2 Па. Источником осевого электронного пучка служит диодная пушка Пирса с плоским гексаборидным катодом. Типичные параметры электронного пучка на входе в плазменную камеру: ускоряющее напряжение $U_b = 2$ кВ, ток I_b — до 500 мА, характерный диаметр 1–1.5 см. Источник питания пушки обеспечивает ее работу в импульсном режиме с длительностью импульса $\tau_b = 10$ –200 мс и скважностью более 3, что позволяет избежать перегрева обрабатываемой поверхности. У противоположной стенки плазменной камеры помещен коллектор электронов, на который подавался положительный потенциал 0–70 В, задающий потенциал приосевой области плазменного столба и тем самым управляющий энергией ионного потока, ускоряемого из этой области на периферии разряда.

Здесь предложено для осаждения алмазоподобных пленок использовать специальную модификацию ППР,

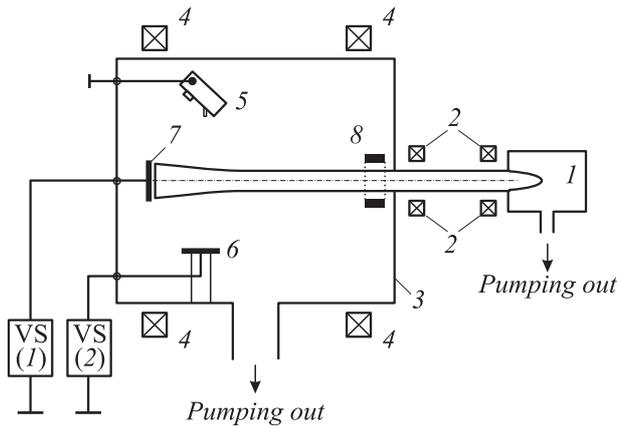


Рис. 1. Схема плазменно-пучкового реактора: 1 — электронный инжектор, 2 — катушки магнитного сопровождения пучка, 3 — плазменная камера, 4 — катушки Гельмгольца, 5 — анализатор энергии ионов, 6 — держатель подложки, 7 — коллектор-мишень, 8 — модулирующий электрод, VS — блоки питания.

названную нами „отражательным ППР“. В этой модификации в качестве коллектора мишени используется диск из графита диаметром 10 см, на который подается потенциал катода. Таким образом, мишень бомбардируется потоком ионов из разряда с энергией до 2 keV. Управление энергией потока ионов на подложку осуществляется подачей напряжения 40–130 В на специальный электрод — трубку диаметром 2 см и длиной 2 см, коаксиальную с плазменным столбом и помещенную на расстоянии 10 см от переднего фланца камеры.

Однако некомпенсированный поток ионов из плазмы на изолированную поверхность приводит к ее зарядке до потенциала, близкого к потенциалу плазмы и прекращению, таким образом, воздействия ионов на поверхность. Поэтому при напылении алмазоподобной пленки даже на металлическую подложку образование первых слоев пленки с хорошими изолирующими свойствами существенно меняет дальнейший режим напыления.

Для компенсации заряда ионного потока, падающего на непроводящую поверхность диэлектрической или полупроводниковой подложки в режимах травления и напыления, было предложено использовать высокочастотную модуляцию потенциала плазмы [4]. Если между плазменным столбом и держателем подложки создается осциллирующее напряжение $U_0(t)$, то на плазменном слое у обрабатываемой поверхности оказывается напряжение $U_p(t) = f(U_0, C_{sh}, C_d, Y_{sh})$, где C_{sh} — емкость граничного слоя, Y_{sh} — его (нелинейная) проводимость, C_d — емкость подложки. Для расчета формы этого напряжения и конвективного тока на изолированную поверхность была разработана специальная программа расчета соответствующих параметров решением дифференциальных уравнений, описывающих токи и напряжения в эквивалентной схеме, показанной на рис. 2 [5]. За емкость плазменного слоя принималась емкость плоского конденсатора с толщиной вакуумного зазора, равной ширине пограничного слоя, оцениваемой как $5R_D$ [6] (где

R_D — дебаевский радиус). Конвективный ток аппроксимировался формулой $I = I_0 + I_1 U + I_e \exp(U/U_e)$, параметры которой I_0, I_1, I_e, U_e вычислялись по экспериментальной вольт-амперной характеристике зонда-имитатора обрабатываемой поверхности. Соответствующая система уравнений решалась в среде Matlab.

Очевидно, что для уменьшения разброса энергий ионного потока на изолированной поверхности необходимо использовать импульсную модуляцию потенциала плазмы. При этом длительность положительного импульса должна быть меньше времени заряда емкости подложки током ионов, а длительность паузы должна обеспечивать разряд этой емкости электронами плазмы. Для этого режима разработан и изготовлен специальный модулятор [4]. Модулятор обеспечивает генерацию импульсного напряжения с амплитудой 50–150 В при токе нагрузки в диапазоне рабочих частот (регулируемых задающим генератором) 100–400 kHz. Генерируемые импульсы на активной нагрузке имеют передний фронт 50–75 ns, задний фронт — 150–250 ns. Модулятор может работать при скважности ≥ 2 .

Ниже (рис. 3) представлены результаты для сигнала, генерируемого описанным выше высокочастотным модулятором.

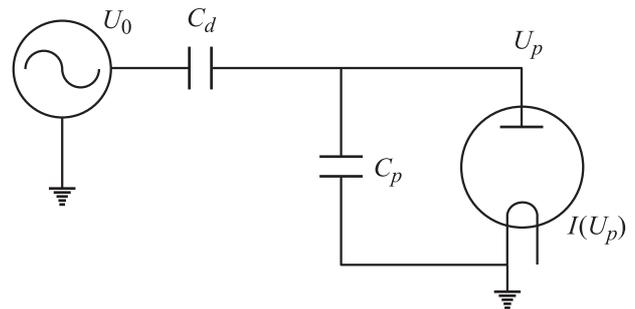


Рис. 2. Эквивалентная схема плазменного слоя с ВЧ-модуляцией потенциала подложки.

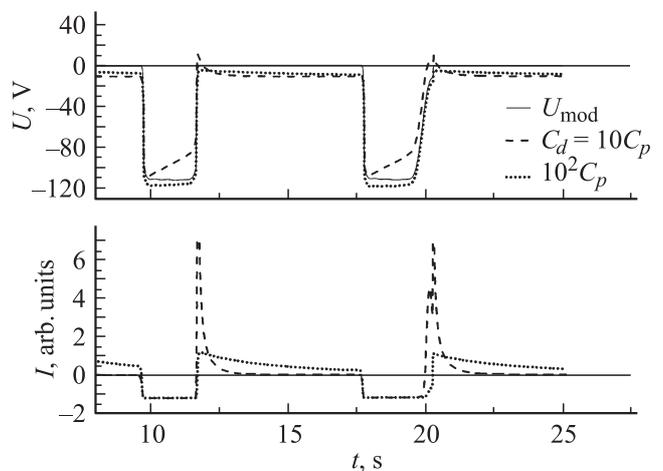


Рис. 3. Зависимости ускоряющего потенциала и тока на подложку от времени в режиме напыления для различных емкостей пленки C_d при подаче на держатель подложки однополярного осциллирующего потенциала амплитудой 110 В.

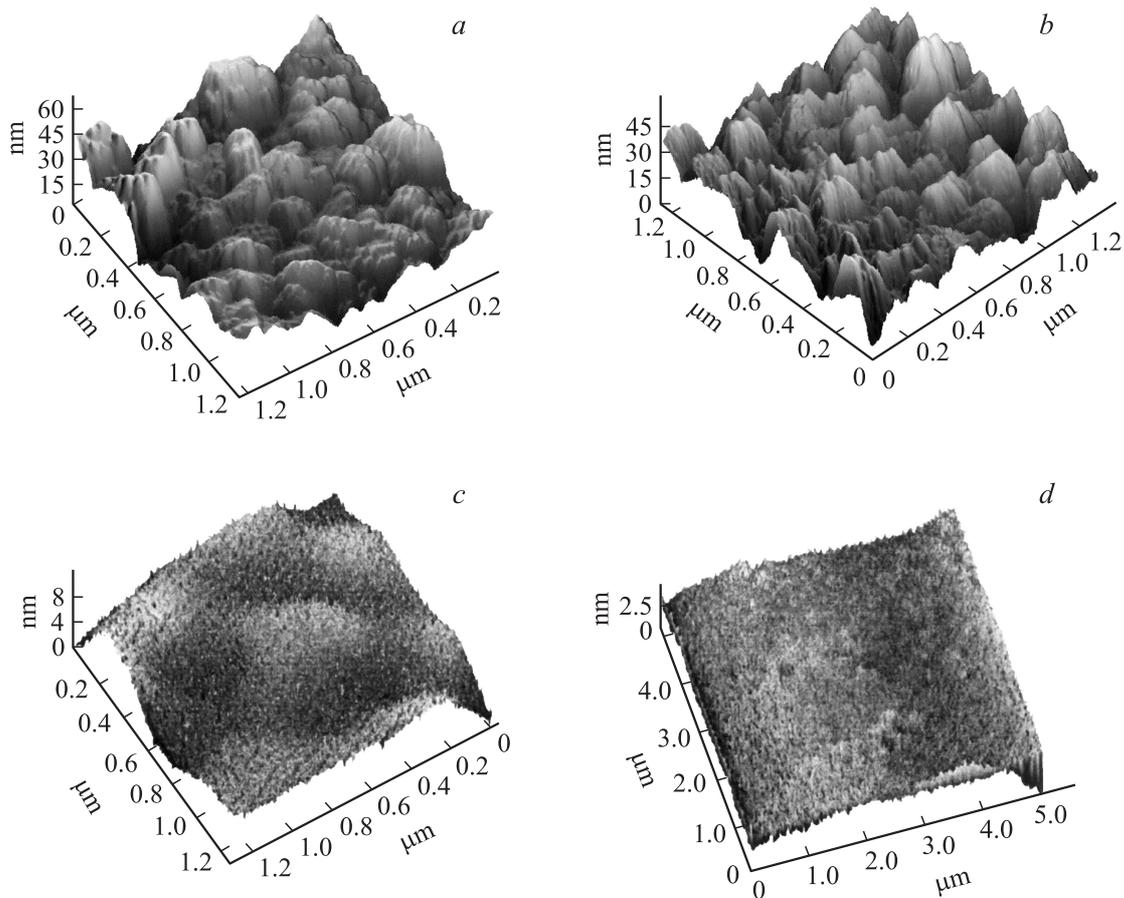


Рис. 4. АСМ-изображения образцов DLC-пленок, выращенных при различных потенциалах подложки V_s , V: *a* — 30, *b* — 50, *c* — 70, *d* — 100.

Из графика видно, что при емкости, на два порядка большей емкости плазмы (начало напыления), потенциал поверхности на „ионной части“ процесса практически повторяет управляющий сигнал, таким образом, на этой стадии можно реализовать весьма малое размытие функции распределения. При уменьшении емкости до $10C_p$ ускоряющее напряжение для ионов падает за $2\mu s$ до $\sim 2/3$ от управляющего.

Таким образом, представленные результаты компьютерного анализа позволяют уверенно прогнозировать энергетические характеристики ионного потока, воздействующего на обрабатываемую поверхность в характерных режимах напыления, и оптимизировать режимы по этим характеристикам.

2. Влияние энергетических характеристик ионного потока на электрофизические свойства углеродных алмазоподобных пленок

Для исследования характеристик пленок, синтезированных на различных подложках, были изготов-

лены специальные образцы из плавленого кварца с напыленными на их поверхность алюминиевыми или никелевыми пленками. На образцы наносилась также маска из фоторезиста для последующего определения толщины осажденной пленки. До процесса плазменного напыления образцы подвергались химической очистке и плазменному травлению в режимах, разработанных для травления арсенида галлия [1,2], в течение 1 h. Режим напыления длился 12–15 h при скважности импульсов тока пучка, равной 5.

Основная цель экспериментов — определение зависимости структуры и электрофизических характеристик пленок от энергии ионов. В первых опытах на металлические подложки подавались постоянные напряжения V_s от 30 до 130 V. Хотя этот потенциал, казалось бы, должен экранироваться в процессе роста изолирующей пленки, в опытах обнаружено явное влияние величины потенциала на скорость напыления, структуру и электрофизические параметры пленок. Это, по-видимому, объясняется тем, что при используемых потенциалах проявляется собственная проводимость пленки. В этих условиях, однако, нельзя точно контролировать по мере роста пленки характеристики ионного потока. Поэтому на заключительном этапе работы опыты по напылению проводились в режиме модуляции потенциала подложки.

Анализ структуры поверхности осажденных пленок проводился с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) „Solver P47-PRO“ (ЗАО НТ-МДТ, Россия). На рис. 4 показаны АСМ-изображения пленок, осажденных на подложки из никеля при различных амплитудах напряжения на подложке. Влияние этого напряжения на структуру совершенно очевидно: при низких напряжениях пленки имеют сильную шероховатость (уровень шероховатости $R_a = 20-25$ nm), рентгеноструктурный анализ выявил наличие нанокристаллитных включений с алмазоподобной и графитовой структурой в аморфную пленку. Размер кристаллитов до $2 \mu\text{m}$. Средняя электропроводность этой пленки оценивается как $10^6 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. При напряжении $\geq 70 \text{ V}$ пленки гладкие (показатель $R_a = 2 \text{ nm}$ не отличается от такового для используемой подложки). Для пленки характерна высокая адгезия к использованному подложкам.

Для исследования электрофизических свойств углеродных пленок были изготовлены сэндвич-структуры Ni/DLC/Ni. На рис. 5 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) углеродных пленок, полученных при различных величинах V_s . ВАХ имеют вид, типичный для тонких диэлектрических аморфных пленок. Наиболее вероятный механизм переноса носителей — прыжковый по локализованным состояниям (точечным дефектам) в объеме пленки.

В пользу данного механизма проводимости свидетельствуют и результаты зарядовой релаксационной спектроскопии глубоких и мелких уровней (Q-DLTS), индуцированных в запрещенной зоне (щели подвижности аморфной DLC-пленки) точечными дефектами различной природы.

Для проведения зарядовой релаксационной спектроскопии был использован разработанный и изготовленный в ИПЭ РАН измерительный комплекс ASEC-03E, позволяющий проводить изотермическую зарядовую релаксационную спектроскопию как полупроводниковых, так и диэлектрических материалов [7–9]. Измеряемый при записи спектров Q-DLTS сигнал можно представить как $\Delta Q = Q(t_2) - Q(t_1)$, где t_1 и t_2 — время от начала

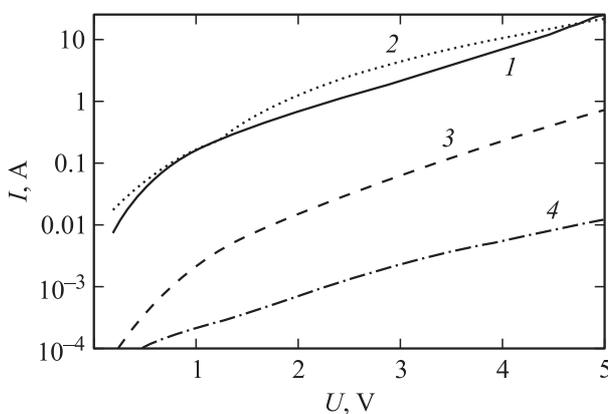


Рис. 5. ВАХ образцов DLC-пленок, образцов углеродных пленок, выращенных при различных потенциалах подложки V_s , V: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 70, 4 — 100.

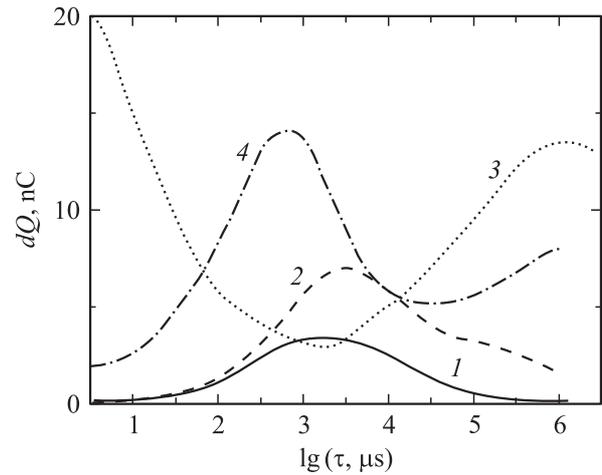


Рис. 6. Q-DLTS-спектры образцов DLC-пленок, выращенных при различных потенциалах подложки V_s , V: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 70, 4 — 100. Концентрация дефектов (при напряжении $V_c = 5 \text{ V}$), N, cm^{-3} : 1 — $5 \cdot 10^{17}$, 2 — $2 \cdot 10^{16}$, 3 — $6 \cdot 10^{17}$, 4 — $1.5 \cdot 10^{16}$.

перезарядки дефектов (центров захвата), после приложения импульса заряжающего напряжения длительностью τ_p и амплитудой V_p . При зарядовой релаксационной спектроскопии проводится запись заряда ΔQ как функции скоростного окна $\tau_m = (t_2 - t_1) / \ln(t_2/t_1) \propto e_{n(p)}^{-1}$, где $e_{n(p)}$ — скорость эмиссии электронов (или дырок) с объемных и поверхностных состояний, индуцированных дефектами, а $t_2/t_1 = \text{constant}$ (в наших измерениях $t_2/t_1 = 2$). Амплитуда измеряемого сигнала $\Delta Q(\tau_m)$ пропорциональна концентрации (плотности) перезаряжающихся дефектных состояний N . На рис. 6 приведены спектры Q-DLTS углеродных пленок, полученных при различных величинах V_s . Рассчитанные значения N указаны в подписи к рис. 6.

Из полученных результатов (рис. 5 и 6) видно, что увеличение концентрации N приводит к увеличению проводимости пленок. Кроме того, меняя потенциал V_s , можно в широком диапазоне изменять величину проводимости и концентрацию дефектных центров.

Для оценки энергии активации E_a и сечения захвата σ дефектных уровней, ответственных за формирование пиков в спектрах Q-DLTS, были исследованы температурные зависимости спектров, а также изучено влияние на Q-DLTS-спектры адсорбированных молекул воды и спирта. Анализ всех измеренных спектров Q-DLTS показывает, что для изготовленных углеродных пленок характерен квазинепрерывный энергетический спектр уровней, индуцированных дефектами, с дискретными особенностями (пиками А и В) для некоторых пленок (см. рис. 7, 9).

На рис. 7–9 приведены результаты для наиболее „изолирующей“ DLC-пленки, полученной при $V_s = 100 \text{ V}$. Рассчитанные значения энергии активации и сечения захвата дефектных уровней, ответственных за формирование пика А в Q-DLTS-спектрах, указаны на рис. 8.

Маленькая величина сечения захвата $\sigma \approx 10^{-20} \text{ cm}^2$ свидетельствует о том, что это точечные дефекты и наиболее вероятно — вакансии и/или оборванные углеродные связи. Наблюдается практическая независимость концентрации перезаряжающихся дефектных центров от поверхностной адсорбции инородных молекул (рис. 9).

Иная природа уровней, ответственных за формирование Q-DLTS-спектра в области пика В. Видно (см. рис. 9), что адсорбированные на поверхности молекулы приводят к заметной модификации спектра в данной области. В частности, адсорбция молекул спирта приводит к увеличению сигнала Q-DLTS в несколько

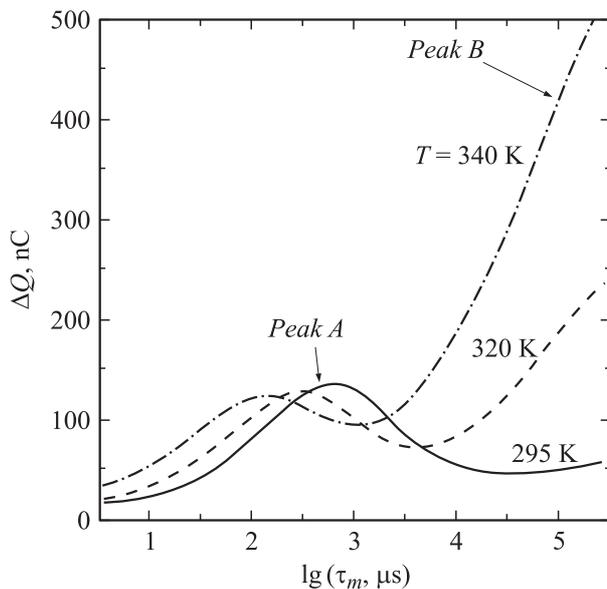


Рис. 7. Q-DLTS-спектры образца DLC-пленки, выращенной при потенциале подложки $V_s = 100 \text{ V}$. T — температура.

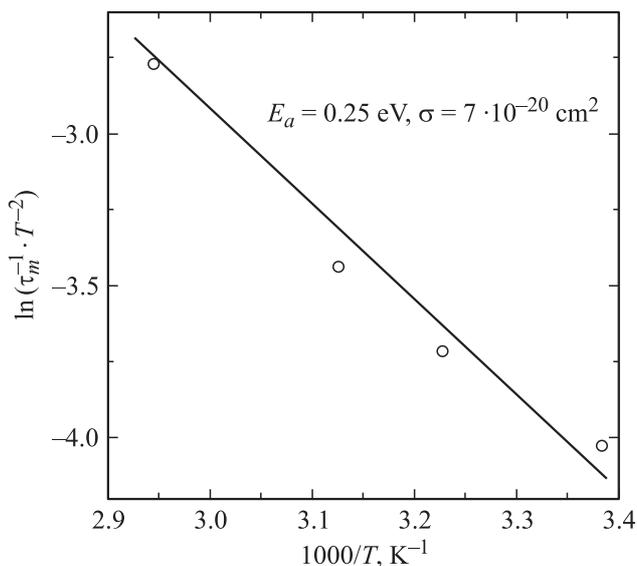


Рис. 8. Аррениус прямая образца DLC-пленки, выращенной при потенциале подложки $V_s = 100 \text{ V}$. E_a — энергия активации, σ — сечение захвата.

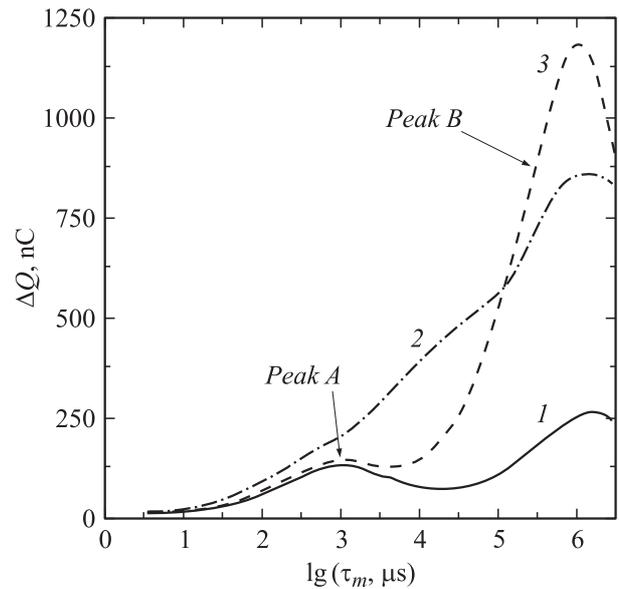


Рис. 9. Q-DLTS-спектры образца DLC-пленки, выращенной при потенциале подложки $V_s = 100 \text{ V}$. 1 — на воздухе, 2 — при адсорбции молекул H_2O , 3 — при адсорбции молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

раз. Наблюдаемый адсорбционный эффект может быть объяснен изменением при адсорбции параметров поверхностных состояний (ПС), перезарядка которых дает вклад в измеряемые Q-DLTS-спектры. Известно, что оборванные углеродные связи на поверхности алмазных и алмазоподобных пленок проявляют способность активно адсорбировать атомы и молекулы различных газов и веществ, приводя к изменению, в частности, энергетического спектра существующих поверхностных состояний и созданию системы новых адсорбционных ПС. Проведенные измерения показали, что адсорбированные молекулы вызывают существенную модификацию Q-DLTS-спектров, причем адсорбция молекул воды и спирта приводит к различным изменениям в спектрах. Результаты зарядовой релаксационной спектроскопии свидетельствуют о возможности использования исследованных углеродных пленок в качестве активного адсорбирующего материала для химических сенсоров.

Заключение

Итак, в настоящей работе описана модификация плазмохимического реактора на основе пучково-плазменного разряда для осаждения алмазоподобных DLC-пленок, отличающаяся от известных методов простотой управления энергетическими характеристиками ионного потока, воздействующего на пленку в процессе осаждения. Получены образцы DLC-пленок на металлических подложках.

Проведено исследование электрофизических свойств гетероструктуры Ni/DLC/Ni с тонкими (10–25 nm) адсорбирующими слоями углерода, изготовленными при

разных технологических режимах. ВАХ всех изготовленных пленок имеют вид, типичный для тонких диэлектрических аморфных пленок. Меняя потенциал V_s на электродах разряда при осаждении DLC-пленок, можно в широком диапазоне изменять величину проводимости и концентрацию дефектных центров. Проведенная зарядовая релаксационная спектроскопия пленок показала, что адсорбированные молекулы вызывают существенную модификацию их Q-DLTS-спектров, причем адсорбция молекул воды и спирта приводит к различным изменениям в спектрах. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования исследованных углеродных пленок в качестве активного адсорбирующего материала для химических Q-DLTS-сенсоров. Важно также подчеркнуть, что эффект сильного изменения характеристик при адсорбции молекул в DLC-пленках наблюдается при комнатной температуре, что делает возможным создание сенсоров без использования систем нагрева активного слоя.

Выполненные исследования позволяют продвинуться в понимании физической природы электронных процессов на поверхности и в объеме изготовленных структур и разработать методы зонной наноинженерии для алмазоподобных материалов и гетероструктур на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (гос. контракт № 16.513.11.3066) и РФФИ (гранты № 07-08-00014-а и 11-08-00257-а).

Список литературы

- [1] *Исаев Н.В., Темиряева М.П., Тараканов В.П., Федоров Ю.В.* // Прикладная физика. 2008. № 3. С. 73.
- [2] *Shustin E.G., Isaev N.V., Temiryazeva M.P., Fedorov Yu.V.* // Vacuum. 2009. Vol. 83. N 11. P. 1350.
- [3] *Латышев Ю.И., Орлов А.П., Песков В.В. и др.* // Физика. 2012. Т. 442. № 2. С. 181.
- [4] *Shustin E.G., Isaev N.V., Klykov I.L., Peskov V.V.* // Vacuum. 2011. Vol. 85. P. 711.
- [5] *Курнаев В.А., Песков В.В., Чмил А.И., Шустин Е.Г.* // Прикладная физика. 2009. № 6. С. 118.
- [6] *Альперт Я.Л., Гуревич А.В., Путаевский Л.П.* Волны и искусственные тела в приземной плазме. М.: Наука, 1974.
- [7] *Polyakov V.L., Ruloviishnikov A.I., Rossukanyi N.M., Druz B.* // Material Research Society. Warrendale. PA. Vol. 699. Electrically Based Microstructural Characterization III. 2002. P. 219.
- [8] *Polyakov V.I., Rukovishnikov A.I., Rossukanyi N.M. et al.* // Diamond and Related Materials. 2003. Vol. 12. P. 1776.
- [9] *Polyakov V.I., Mityagin A.Yu., Rukovishnikov A.I.* Ibid. 2006. Vol. 15. P. 1926.