

04;06;09;12

©1993 г.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК В СВОБОДНОЛОКАЛИЗОВАННОМ ИМПУЛЬСНОМ МИКРОВОЛНОВОМ РАЗРЯДЕ

*Г.М.Батанов, Е.Ф.Большаков, А.Н.Воронин, А.А.Горбунов,
А.А.Дорофеев, В.И.Конов, И.А.Косый*

Описывается оригинальная схема плазмохимического реактора, основанная на возбуждении импульсно-периодического разряда пучком мощного СВЧ излучения в свободном пространстве. Предлагается физическая модель разряда, объясняющая его специфику, и указывается на ряд принципиальных преимуществ свободнолокализованного разряда по сравнению с другими вариантами, описанными в литературе. Приводятся первые экспериментальные результаты, иллюстрирующие возможности схемы осаждения.

Введение

Плазмохимические методы осаждения тонких пленок нашли широкое распространение в современной технике [1]. Области приложений включают микроэлектронику, оптику и т.д. Среди конкретных способов получения плазмы особое внимание в последнее время привлекают микроволновые разряды [2]. Как правило, это варианты с вводом газонаполненных трубок в волновод или более сложные схемы, основанные на разрядах при электронном циклотронном резонансе. В первом случае существует реальная опасность загрязнения пленок материалом взаимодействующей с горячей плазмой стенки трубки, а во втором принципиально низкое давление газа снижает величину достигаемой скорости осаждения пленок.

В настоящей работе описывается оригинальная схема плазмохимического реактора, основанная на возбуждении импульсно-периодического разряда пучком мощного СВЧ излучения в свободном пространстве. Предлагается физическая модель разряда, объясняющая его специфику, и указывается на ряд принципиальных преимуществ свободнолокализованного разряда по сравнению с другими вариантами, описанными в литературе. Приводятся первые экспериментальные результаты, иллюстрирующие возможности схемы осаждения.

Схема осаждения тонких пленок в свободнолокализованном разряде

Принципиальная схема осаждения пленок в специфических условиях свободнолокализованного микроволнового разряда представлена на рис. 1. На рис. 2 приведена схема эксперимента, реализующего такой метод осаждения пленок. Квазиоптический рупорно-ливной антенной формируется сходящийся микроволновый пучок, вводимый в металлическую газонаполненную камеру. Образец, на который проводится осаждение, размещается между линзой и ее фокальной плоскостью в сечении, до которого в течение действия СВЧ импульса успевает распространиться поддерживаемая его излучением плазма СВЧ разряда в газе. Осаждение углеродных пленок проводилось из газовых смесей, содержащих CH_4 . В качестве подложек для осаждения использовались радиопрозрачные материалы, главным образом кварц.

Параметры излучения используемых микроволновых импульсных генераторов менялись в следующих интервалах значений: длина волны $\lambda_f \approx 0.8 - 5$ см, длительность импульса $\tau_f \approx 1$ мкс – 1 мс, частота посылок импульсов $f = 0.1 - 1000$ Гц, пиковые мощности СВЧ излучения $P_f \approx 10$ кВт – 10 МВт и пиковые плотности потока энергии в фокусе пучка $I_f \approx 10^5$ Вт/см².

В области фокуса поперечный размер микроволнового пучка много меньше размера камеры, чем достигается удовлетворительное приближение к условиям свободного пространства.

При высоком давлении газовой смеси (вплоть до атмосферного) СВЧ разряд может быть инициирован как с помощью металлических острий и металлодиэлектрических мишеней [3], так и неконтактным способом с помощью лазерной искры [4]. Возникший в зоне инициации разряд распространяется навстречу микроволновому излучению, захватывая значительную часть объема пространства, занятого пучком. Структура разряда и его динамика в различных газах подробно исследованы в [3].

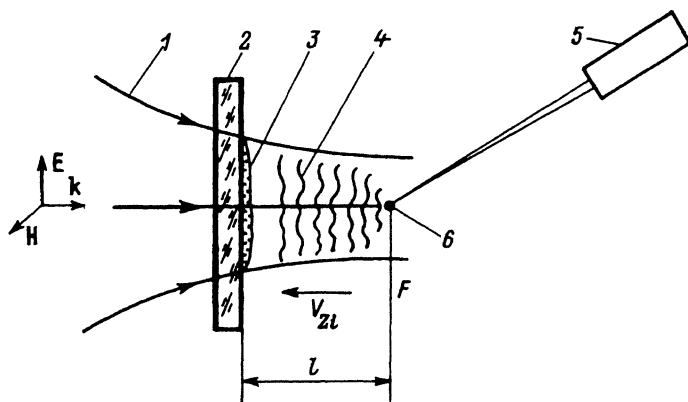


Рис. 1. Принципиальная схема осаждения пленок в условиях свободнолокализованного микроволнового разряда.

1 — СВЧ пучок; 2 — радиопрозрачная преграда; 3 — разряд, остановившийся у поверхности; 4 — движущийся разряд; 5 — инициирующий лазер; 6 — разряд, инициированный в фокус СВЧ пучка.

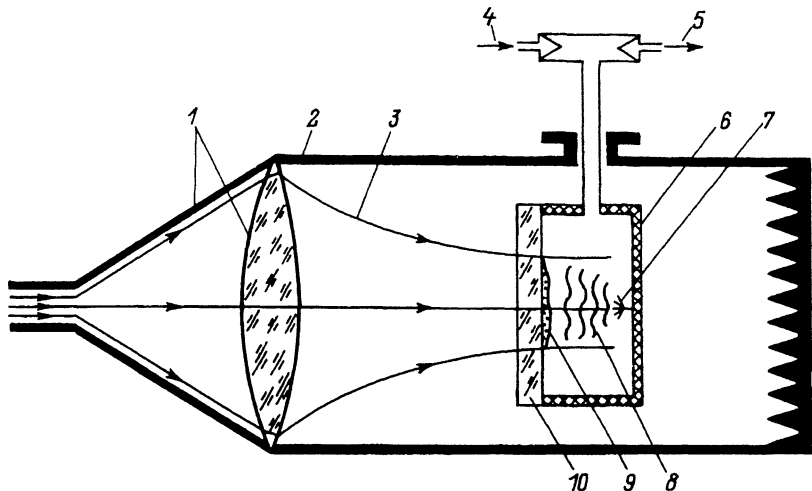


Рис. 2. Схема эксперимента по осаждению пленок.

1 — рупорно-линзовая фокусирующая система, 2 — вакуумная камера, 3 — СВЧ пучок, 4 — напуск газа, 5 — выпуск газа, 6 — диэлектрическая колба, 7 — инициатор, 8 — движущийся разряд, 9 — остановившийся разряд, 10 — радиопрозрачная преграда.

Наиболее существенной особенностью разряда является то, что он может быть возбужден в свободном пространстве без взаимодействия со стенками, электродами, зондами и т.д. Отсюда наиболее важное свойство схемы — возможность получения сверхчистых пленок (чистота которых определяется только чистотой реагентов).

Второе потенциальное преимущество схемы — возможность получения пленок на относительно больших площадях, определяемых поперечным размером микроволнового пучка в месте расположения подложки. На существующих микроволновых стендах ИОФ РАН [3], ИПФ РАН (Нижний Новгород) [5], МРТИ [6] не представляет трудности реализовать условия, в которых площадь покрываемой пленкой поверхности составит $10 - 10^2 \text{ см}^2$.

Наконец, у представленной на рис. 1 схемы существует еще одно отличительное свойство — возможность саморазогрева поверхности подложки (без подключения внешних нагревательных элементов).

Свойства СВЧ разряда в свободном пространстве и у поверхности радиопрозрачной преграды

Рассмотрим последовательность физических процессов, развивающихся в разряде, создаваемом по схеме рис. 1. Разряд возбуждается в газах высокого давления, т.е. в условиях, когда выполняется соотношение $\nu_{en} \gg \omega$, где ν_{en} — частота соударений электрон-нейтрал, ω — циклическая частота микроволнового излучения. Поля в СВЧ пучке подпороговые по отношению к возбуждению самостоятельного разряда

$$\frac{E_{\text{eff}}}{n_m} < \left[\frac{E_{\text{eff}}}{n_m} \right]_{\text{пор}},$$

где $E_{\text{эф}} \equiv E_0/\sqrt{2} \cdot \sqrt{1 + \omega^2/\nu_{\text{en}}^2}$, E_0 — амплитуда СВЧ электрического поля.

В условиях подпороговости разряд инициируется в фокальной плоскости микроволнового пучка. Возникнув вблизи фокуса, разряд распространяется навстречу микроволновому излучению со скоростью V_{zi} , зависящей от давления газовой среды и уровня СВЧ мощности. Через характерное время

$$\tau_1 \cong l/V_{zi}, \quad (1)$$

где l — расстояние от места инициации до радиопрозрачной преграды, разряд подходит к последней и в течение времени

$$\tau_2 = \tau_f - \tau_1 \quad (2)$$

находится в непосредственном контакте со стороной, обращенной к фокусу СВЧ пучка.

Разряды, движущийся и остановившийся у поверхности диэлектрической преграды, отличаются как по структуре, так и по параметрам плазмы. Разряд в свободном пространстве сильно неоднороден и представляет систему тонких, ярко светящихся каналов, вытянутых вдоль вектора \mathbf{E} СВЧ электрического поля. Исследования, проведенные в различных газах [7–9], показали, что каналы представляют область горячей ($T_e \gtrsim 5$ эВ) плазмы с чрезвычайно высокой электронной концентрацией ($n_e \simeq 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3} \gg n_{\text{кр}}$, где $n_{\text{кр}}$ — критическая для СВЧ излучения концентрация

$$n_{\text{кр}} = \frac{m(\omega^2 + \nu_{\text{en}}^2)}{4\pi e^2},$$

относительно высокой газовой температуры ($T_g \simeq 2000 - 3000 \text{ К}$) и с сильным разрежением.

Совокупность экспериментальных данных позволяет утверждать, что в СВЧ разрядах высокого давления реализуется нелинейная стадия ионизационно-перегревной неустойчивости, носящая характер “микровзрыва”, в ходе которого в каналах быстрее, чем экспоненциально, растет концентрация электронов, температура электронного компонента, газовая температура и вместе с тем чрезвычайно быстро уменьшается поперечный размер области локализации неустойчивости, оставаясь все время меньше глубины скин-слоя для падающего СВЧ излучения [10]. Физическая модель распространения разряда, специфического и имеющего характер самостоятельно-несамостоятельного, описана в работах [3, 11].

Достигнув преграды, разряд резко меняет свой вид. Мелкомасштабная неоднородность (канальная структура) исчезает, и разряд приобретает характер относительно однородного, ярко светящегося тонкого слоя, прилегающего к поверхности преграды. Отличия в структуре движущегося и остановившегося у диэлектрической пластины разряда хорошо видны на рис. 3.

Как следует из предварительных исследований, прижатая к поверхности плазма представляет собой тонкий (с размерами $\delta \ll \lambda_f$) слой с концентрацией электронов, существенно превосходящей критическую для создающего разряд микроволнового пучка ($n_e \simeq 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Такой вывод сделан на основе измерения коэффициента отражения как для основного (мощного, создающего разряд) СВЧ излучения с $\lambda_{f1} \simeq 2.5 \text{ см}$, так

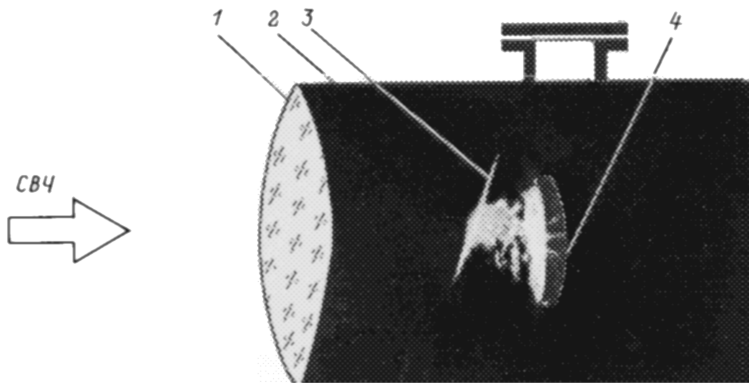


Рис. 3. Характерная фотография разряда.

1 — фокусирующая линза, 2 — вакуумная камера, 3 — радиопрозрачная преграда, 4 — металлодиэлектрическая мишень (инициатор).

и для диагностического (маломощного) относительно коротковолнового ($\lambda_{f2} \approx 0.8$ см) излучения.

Для приложений, обсуждаемых в настоящей работе, чрезвычайно важно знать, как “остановившийся” у диэлектрической преграды разряд нагревает ее поверхность во время действия каждого отдельного микроволнового импульса. Температуру поверхности можно оценить из очевидного соотношения

$$T_M \cong T_{M0} + \frac{k_T \cdot I_f \cdot \tau_2^{1/2}}{\sqrt{\pi \cdot C_p \cdot \rho_p \cdot \lambda_p}}, \quad (3)$$

где T_{M0} — исходная температура; C_p — удельная теплоемкость; ρ_p — плотность вещества подложки; λ_p — коэффициент теплопроводности ее; k_T — коэффициент преобразования энергии микроволнового излучения в тепловую энергию, передаваемую преграде через плазму.

В специально поставленных измерениях с помощью термовизора АГА-680 определялась температура преграды, достигаемая за последовательность из многих СВЧ импульсов (температура, до которой нагревается вся подложка в целом). Из этих измерений можно определить величину коэффициента k_T , которая в широком интервале изменения параметров газовой среды и микроволнового излучения оказалась порядка 0.10. К оценкам, проводимым по формуле (3), близки результаты измерения температуры поверхности подложки, достигаемой в течение одного СВЧ импульса (определяется температура поверхности подложки, обращенной к фокусу микроволнового пучка). Для этих измерений стандартный прибор термовидения АГА-680 приведен в состояние, позволяющее регистрировать изменение температуры T_M с временным разрешением $\Delta t \lesssim 100$ мкс. При этом учитывалась импульсная “серость” объекта наблюдения (проникновение тепла в глубь образца за времена τ_2 на расстоянии, сравнимые или меньшие глубины поглощения ИК излучения).

Измеренная температура подложки из оргстекла составила 700 К. Эта величина совпадает с величиной T_M , рассчитанной для данных условий по формуле (3).

Итак, в отсутствие электродов или каких-либо иных поверхностей удается осуществить условия, в которых горячая и плотная плазма вступает в контакт с поверхностью рабочей подложки. Плазмохимические процессы разыгрываются в непосредственной близости от подложки, предназначенной для осаждения пленки. Поток частиц и излучение из плазмы могут привести к сильному разогреву узкого приповерхностного слоя во время СВЧ импульса. Так как подложка в целом при этом остается холодной, то появляется возможность нанесения пленок на вещества, не терпящие высоких температур при объемном энерговыделении.

Осаждение углеводородных пленок в разряде, возбуждаемом пучком СВЧ излучения

Возможности описанного выше СВЧ пучкового газоразрядного метода показаны в варианте осаждения углеводородных пленок. Схема эксперимента соответствует приведенной на рис. 2. Использовались смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, $\text{CH}_4 + \text{Ag}$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ag}$ с давлением $p \approx 150\text{--}300$ Тор при парциальном давлении CH_4 от 7 до 60 Тор. Разряд инициировался расположенной в фокусе СВЧ пучка системой металлических острий ("метелкой"). Длина волны СВЧ излучения $\lambda_f = 2.5$ и 5 см, длительность импульса $\tau_f = 20\text{--}740$ мкс, частота импульсов $f = 0.5\text{--}10$ Гц, импульсная (пиковая) мощность $P_f = 100\text{--}700$ кВт, диаметр пучка в фокальной области $d \approx 2\lambda_f$.

Разряд, инициированный метелкой, распространялся навстречу СВЧ излучению и останавливался перед диэлектрической радиопрозрачной подложкой из кварцевого стекла. Для предварительной очистки подложек перед осаждением осуществлялась тренировка их поверхности разрядами в водороде. Общее время осаждения t_c составляло 10–30 мин.

Измерялись следующие характеристики пленок: толщина пленок — микроинтерферометром МИИ-4; спектры пропускания в УФ, видимом и ИК диапазонах, — на приборах SPECORD M40 и M80; показатель преломления на длине волны 0.63 мкм — на эллипсометре ЛЭФ-3М-1.

Как показали проведенные измерения, вариация состава и давления газовой смеси и параметров СВЧ излучения существенно влияют на процессы осаждения пленок. Отметим следующее.

Размер области осаждения примерно соответствует диаметру СВЧ пучка, однако профиль толщины пленок оказывается существенно неоднородным, с провалом в центре. Типичный профиль представлен на рис. 4. При повышении мощности СВЧ излучения эта неравномерность увеличивается вплоть до полного прекращения осаждения в центре.

Скорость напыления существенно зависит от сорта буферного газа. При замене Ag на H_2 скорость осаждения в периферийных областях падала примерно в 5 раз, а сама пленка представляла собой ободок шириной около 5 мм и диаметром 60 мм.

Недостатком работы в смеси $\text{CH}_4 + \text{Ag}$ является появление сажи в пленках при увеличении давления в смеси до 300 Тор или увеличении частоты следования импульсов до 10 Гц.

Скорость образования пленки $d\delta/dt_c$ в оптимальных условиях осаждения и при относительно малых частотах посылок ($f = 1$ Гц) составляла 3–6 мкм/ч. Однако существует принципиальная возможность увеличения этой скорости до $3\text{--}6 \cdot 10^3$ мкм/ч за счет увеличения частоты посылок импульсов до 1 кГц в смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ или $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ag}$ (при более высоких частотах и, следовательно, меньших межимпульсных временах начинает

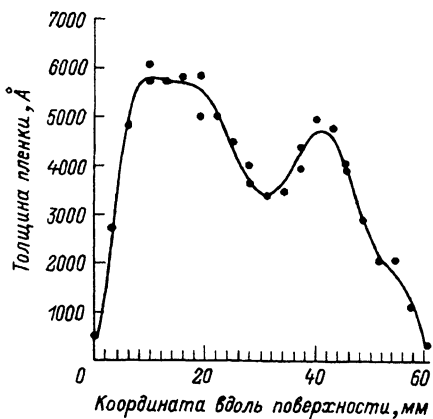


Рис. 4. Профиль толщины пленки.

Рабочий газ — $\text{CH}_4 + \text{Ar}$, давление 150 мм.рт.ст., соотношение $\text{CH}_4 : \text{Ar} = 1 : 4$, время облучения 10 мин, длительность импульса $\tau_f = 740$ мкс, частота следования импульсов $f = 1$ Гц, плотность мощности $I_f = 2.6 \cdot 10^4$ Вт/см².

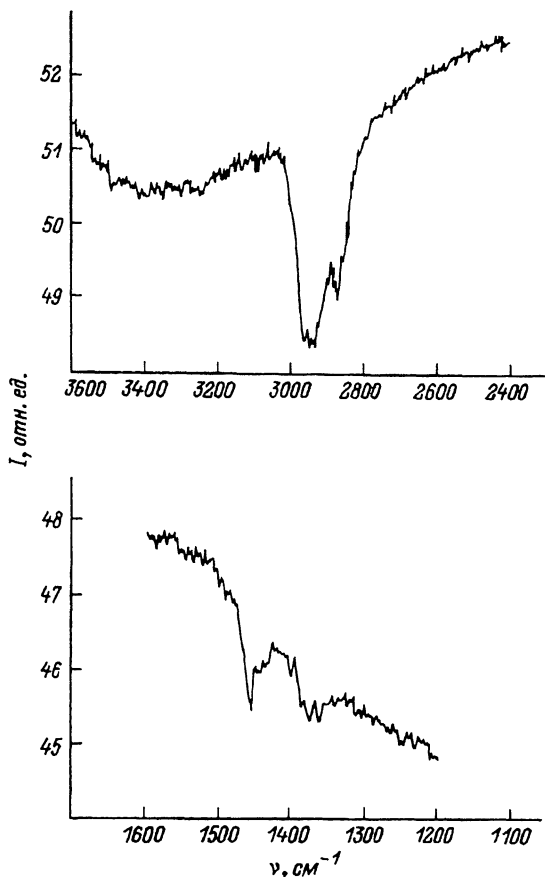


Рис. 5. Фрагменты спектра ИК пропускания пленок.

сказываться эффект “памяти”: влияние предыдущих импульсов на последующие, разряд резко меняет свои свойства: структуру, динамику и т.д.).

Несмотря на различия в условиях осаждения, физические свойства пленок различаются, по-видимому, незначительно.

Пленки характеризуются достаточно хорошей адгезией, химической стойкостью и сплошностью. В них, например, не наблюдалось никаких изменений при долговременном воздействии водой или двадцатиминутном воздействии плавиковой кислотой. Для измерения спектра ИК пропускания пленок одна из них была отделена от подложки и помещена на металлическую сетку. На рис. 5 приведены фрагменты такого спектра. Характерные полосы в области $3000\text{--}2850$ см⁻¹, около 1465 и 1380 см⁻¹, представляют собой растягивающие и деформационные колебания метильных ($-\text{CH}_3$) и метиленовых групп ($=\text{CH}_2$) [12]. Поглощение в области 1730 см⁻¹ обусловлено, по-видимому, присутствием карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$). Наряду с невысоким коэффициентом преломления $n \approx 1.6$ эти полосы дают основания считать данные пленки полимероподобными. Эффективная ширина запрещенной зоны, оцененная по границе пропускания пленки в УФ области, составила 2.7 эВ.

Таким образом, в эксперименте реализована схема плазмохимического реактора, основанного на возбуждении разряда в сходящемся СВЧ пучке. Результаты носят характер предварительных, демонстрируя работоспособность схемы.

К сожалению, в проведенных экспериментах не удалось реализовать одно из основных преимуществ схемы — возможность самопрогрева поверхности подложки. В использованном режиме облучения поверхность подложки, быстро разогреваясь в течение СВЧ импульса, быстро же охлаждалась в промежутках между импульсами. Поиск оптимальных режимов посылок СВЧ импульсов (в том числе в виде пакета импульсов с малой скважностью) составляет одно из направлений дальнейших исследований. Достижение возможной температуры (~ 1000 K) и поддержание ее в течение длительного времени порядка характерных времен гетерогенных процессов могут способствовать получению алмазоподобных фаз. Замена инициации металлическими острьями на инициацию CO_2 лазерным факелом может существенно повысить чистоту пленки. Однако уже осуществленный вариант может найти приложение, в частности, как способ создания пленок, предохраняющих гигроскопическую ИК оптику.

Заключение

Таким образом, в работе предложена схема плазмохимического реактора, в котором разрядная область с горячей и плотной плазмой примыкает непосредственно к подложке. Высокая концентрация электронов, сильно неравновесные условия протекания разряда (существенное превышение температуры электронов над газовой) приводят к заметному ускорению химических реакций (как гомогенных, так и гетерогенных) в приповерхностной плазме. Относительно высокая эффективность трансформации энергии СВЧ пучка в излучение из плазмы в видимой и УФ областях спектра, а также в энергию, переносимую на преграду заряженными частицами, могут обеспечить прогрев поверхности подложки до высоких температур, необходимых для протекания ряда гетерогенных процессов (в частности, для осаждения алмазных и алмазоподобных пленок).

Возможность организации разряда в условиях, когда единственной твердой поверхностью, соприкасающейся с плазмой, является поверхность подложки, может существенно повысить чистоту осаждаемых пленок.

Экспансия разряда, заполняющего значительный объем микроволнового пучка, позволяет рассчитывать на осаждения пленок на подложки больших размеров (вплоть до 10^2 см²).

Работоспособность схемы (без реализации всех ее возможностей) показана в варианте осаждения углеводородных пленок на поверхность кварца.

Список литературы

- [1] Осаждение из газовой фазы / Под ред. К.Пауэлла, Дж.Оксли, Дж.Блогера. М.: Атомиздат, 1970. 471 с.
- [2] *Matsumoto S., Sato J.* et al. // J. Mater. Sci. 1982. Vol. 17. P. 3106.
- [3] *Батанов Г.М., Грицинин С.И., Косый И.А.* и др. // Тр. ФИАН. Т. 160. С. 174–203.
- [4] *Броекин В.Г., Быков Д.Ф., Голубев С.К.* и др. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 2. С. 153–157.

- [5] Высокочастотный разряд в волновых полях. Горький, 1988. 289 с.
- [6] Экспериментальная база объекта "X". М., 1990.
- [7] Грицинин С.И., Дорофеев А.А., Косый И.А., Магунов А.Н. // ТВТ. 1987. Т. 25. № 6. С. 1068-1071.
- [8] Грицинин С.И., Косый И.А., Тарасов Н.М., Шибков В.М. // ТВТ. 1987. Т. 25. № 4. С. 625-629.
- [9] Аветисов В.Г., Грицинин С.И., Ким А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. Вып. 6. С. 306-309.
- [10] Ким А.В., Фрайман Г.М. // Физика плазмы. 1983. Т. 9. № 3. С. 613-617.
- [11] Gritsinin S.I., Kossyi I.A., Silakov V.P. et al. // Invited Papers. XVIII ICPIG. Swansea, 1987. P. 232-240.
- [12] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.

Институт общей физики
Москва

Поступило в Редакцию
27 мая 1992 г.

