

Влияние материала подложки на скорость роста и оптические параметры слоев $a\text{-C:H}$

© Т.К. Звонарева, Л.В. Шаронова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 ноября 1998 г. Принята к печати 2 декабря 1998 г.)

Слои $a\text{-C:H}$ выращены методом реактивного магнетронного распыления графитовой мишени в атмосфере $\text{Ar}+\text{H}_2$ на постоянном токе. Проведены эллипсометрические измерения на длине волны 6328 \AA и осуществлен их анализ для трех серий слоев $a\text{-C:H}$ различной толщины (разные времена осаждения) на подложках из кремния, плавленого кварца и ситалла. Показано, что материал подложки существенно влияет на рост слоев $a\text{-C:H}$: слои $a\text{-C:H}$ на подложках из кремния были однородными до толщины $\sim 7000 \text{ \AA}$; для тонких слоев ($< 1000 \text{ \AA}$) скорость роста на кварце больше, чем на кремнии, значения показателя преломления $a\text{-C:H}$ на кварце и Si несколько различались ($1.60 \div 1.65$ и $1.65 \div 1.72$ соответственно); слои $a\text{-C:H}$ на подложках из ситалла были неоднородными, с переменным по толщине показателем преломления.

Аморфный гидрогенизированный углерод имеет ряд уникальных свойств, как, например, химическая стойкость, высокая твердость, и в связи с этим оказывается привлекательным материалом для практических применений и физических исследований. Свойства материала, содержащего разные фазы (графитоподобные, алмазоподобные, полимерные кластеры), сильно зависят от технологических условий его получения. Одним из технологических параметров является материал подложки. Предпринятое нами исследование является продолжением ряда работ по изучению слоев аморфного гидрогенизированного углерода, получаемых методом магнетронного распыления (см., например, [1–3]), и ставит своей целью проведение сравнительного анализа скоростей роста и оптических параметров слоев $a\text{-C:H}$ на подложках из кремния, плавленого кварца и ситалла. Материалы подложек в наших экспериментах были выбраны из тех соображений, что часто для спектральных исследований в видимой области спектра выращиваются слои на подложках из плавленого кварца, для инфракрасной спектроскопии — на подложках из кремния, а для электрических измерений — на подложках из ситалла. При этом, когда результаты разных экспериментов сводятся воедино, нет окончательной уверенности, что рассматривается один и тот же материал.

Слои аморфного гидрогенизированного углерода $a\text{-C:H}$ осаждались методом реактивного магнетронного распыления графитовой мишени на постоянном токе в аргоноводородной атмосфере ($80\% \text{Ar} + 20\% \text{H}_2$). Приготовление слоев осуществлялось на промышленной установке 01НИ-7-006 "Оратория-5" с плоским кольцевым катодом — мишенью, заземленным анодом в центре кольца и создающим магнитное поле набором постоянных магнитов, расположенных под катодом. Установка оснащена планетарным механизмом, который обеспечивает 2-степенное вращение держателей с подложками с частотой 30 об/мин. Такое вращение позволяет обеспечить равномерный нагрев подложки и равномерный в плоскости подложки рост слоя.

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния (КДБ-20) с ориентацией [100], плавленого кварца и ситалла (СТ32-1), все с зеркально-гладкой поверхностью, непосредственно перед процессом осаждения $a\text{-C:H}$ отмытые в органических растворителях. В камеру распыления подложки поступали после прогрева до 200°C . При токе разряда 1 А и давлении рабочего газа $\sim 10^{-2}$ мм рт.ст. устанавливалось напряжение на электродах, равное 360 В.

Очевидно, что толщина выращиваемого слоя $a\text{-C:H}$ при неизменных прочих технологических параметрах определяется временем осаждения (временем распыления мишени). В наших экспериментах были получены образцы при разных временах осаждения (t) в интервале от 0 до 30 мин, а также отдельные образцы при $t = 1$ ч, 2 ч и 5 ч 15 мин осаждения. При каждом процессе выращивания слоев $a\text{-C:H}$ в установку одновременно закладывались 3 подложки (кремний, плавленый кварц и ситалл). Таким образом, мы имели серии пленок разной толщины, полученные в идентичных технологических режимах, но различающиеся материалом подложки.

На всех полученных образцах проводились эллипсометрические измерения с помощью лазерного нуль-эллипсометра ЛЭФ-3М. В качестве источника излучения использовался He–Ne-лазер, длина волны излучения $\lambda = 6328 \text{ \AA}$. Измерения проводились при различных углах падения (отражения) светового луча в интервале $\varphi = 50 \div 70^\circ$.

Сущность эллипсометрического метода такова, что точность определения оптических характеристик (комплексного показателя преломления) и толщин слоев из эллипсометрических измерений сильно зависит от соотношения условий измерения (длины волны, угла падения) и параметров исследуемой структуры (комплексных показателей преломления подложки и слоя, толщины слоя) (см., например, [4, 5]). Поэтому в каждой серии образцов для проведения анализа из всех измерений были выбраны данные при своих определенных углах падения: $\varphi = 50$ и 70° для $a\text{-C:H}$ на Si, $\varphi = 50$ и 65° для

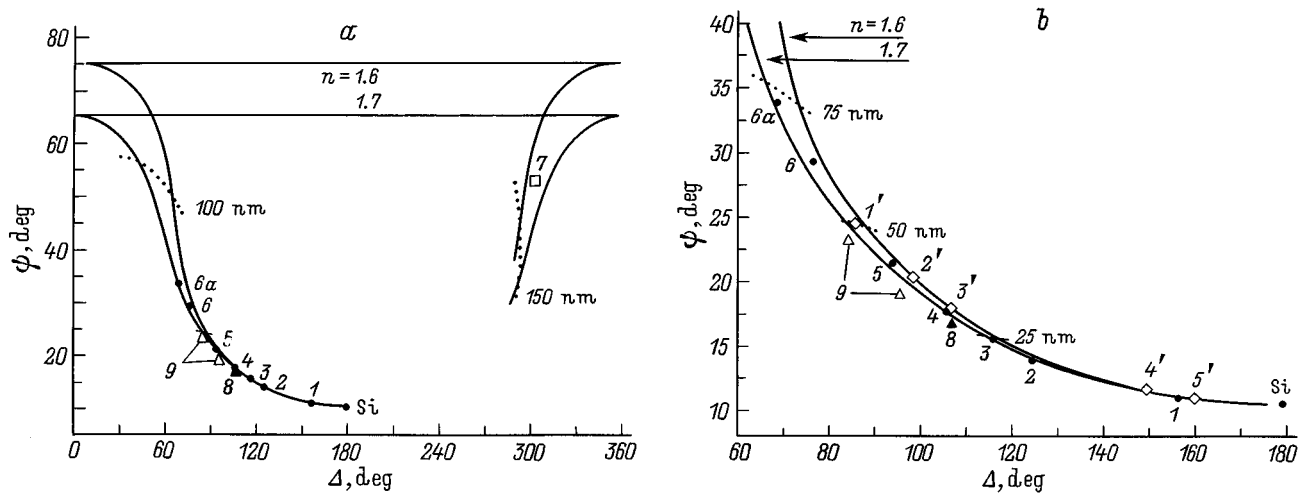


Рис. 1. Общий вид (а) и участок (б) ψ - Δ -номограммы для слоев $a\text{-C:H}$ на кремнии при $\varphi = 70^\circ$. Точки — эксперимент; (1–6) соответствуют слоям, выращенным при $t = 2, 7, 10, 13, 17, 30$ мин, $6a$ — 30 мин, 7 — 1 ч, 8 — 2 ч, 9 — 5 ч 15 мин; $6a$ — два разных образца, полученных при одинаковой продолжительности осаждения, но в разных технологических актах; две точки 9 соответствуют двум разным точкам на поверхности одного и того же образца; (1'–5') — последовательное ионное травление слоя с временем роста $t = 30$ мин (точка б) при продолжительности травления 2, +1, +1, +2, +5 мин. Сплошные линии — расчет с параметрами: комплексный показатель преломления кремния $N_{\text{Si}} = 3.882 - i0.02$ [6], показатели преломления растущего слоя $n = 1.6$ и 1.7 (указаны); поставлены метки толщины диэлектрического слоя в 1-м эллипсометрическом периоде.

$a\text{-C:H}$ на кварце, $\varphi = 50$ и 55° для $a\text{-C:H}$ на ситалле. Именно эти данные использованы в работе.

Результаты измерений мы будем представлять в виде эллипсометрических параметров — амплитудного ψ и фазового Δ , входящих в основное уравнение эллипсометрии $\rho = \text{tg } \psi \cdot \exp(i\Delta) = R_p R_s$, где R_p, R_s — комплексные амплитудные коэффициенты отражения для электрического вектора световой волны в плоскости падения и перпендикулярно ей [4, 5]. Решение обратной задачи для определения параметров слоев $a\text{-C:H}$ не применялось. Для анализа экспериментальных данных использовалось их сравнение с расчетом (прямая задача) в модели однородный диэлектрический слой/подложка.

Поскольку функция ρ (следовательно, ψ и Δ) периодически изменяется с толщиной слоя и в эллипсометрических измерениях номер периода не определяется, по порядку величины толщины оценивались с использованием интерференционного микроскопа Линника.

На рис. 1, а приведены результаты измерений эллипсометрических параметров для слоев $a\text{-C:H}$ на кремниевых подложках в сравнении с расчетной номограммой для двух показателей преломления растущего слоя $n = 1.6$ и 1.7 , охватывающей большую часть эллипсометрического периода, а на рис. 1, б показан в увеличенном масштабе участок, где сосредоточена основная часть точек. Для расчета использована величина комплексного показателя преломления кремния $N_{\text{Si}} = 3.882 - i0.02$ [6]. Из рисунка видно, что точки 1–6, $6a$, соответствующие малым временам осаждения пленок, до 30 мин, а также точки для образцов с $t = 1$ ч (точка 7), 2 ч (точка 8), 5 ч 15 мин (две точки 9), хотя и имеют некоторый разброс,

однако по показателям преломления укладываются в довольно узкий интервал значений. Интервал составляет $n = 1.65 \div 1.72$.

На расчетных кривых рис. 1, а имеются метки, по которым можно судить о толщинах растущего слоя. При определении толщины следует учитывать номер периода: точка 8 относится ко 2-му, а точки 9 к 4-му эллипсометрическим периодам. Период соответствует изменению толщины слоя $d_0 = \lambda/2(n^2 - \sin^2 \varphi)^{1/2}$, что для $n = 1.72$ при $\varphi = 70^\circ$ составляет $\sim 2200 \text{ \AA}$. Таким образом, при длительном пылении (5 ч 15 мин) получаются слои толщиной $d \approx 7000 \text{ \AA}$ и при этом величина показателя преломления та же, что характерно для тонких слоев. Это означает, что на протяжении всего процесса осаждения происходит формирование однородного диэлектрического слоя и справедлива используемая расчетная модель, предполагающая постоянный показатель преломления по толщине слоя и нулевую (пренебрежимо малую) экстинкцию.

Результаты измерений для серии образцов, в которой в качестве подложек использовались пластины плавленого кварца, приведены на рис. 2, а, б для двух углов падения, $\varphi = 50$ и 65° (по разные стороны от угла Брюстера для кварца). В этом случае, как и в предыдущей серии образцов, точки с небольшим разбросом следуют расчету в модели однородного слоя. Однако в сравнении с образцами на кремнии наблюдается тенденция к некоторому их смещению в сторону меньших показателей преломления: $n = 1.60 \div 1.65$. Для расчета использовалось значение показателя преломления кварца $n_Q = 1.456$, найденное экспериментально. Заметим, что точка 8 на этих рисун-

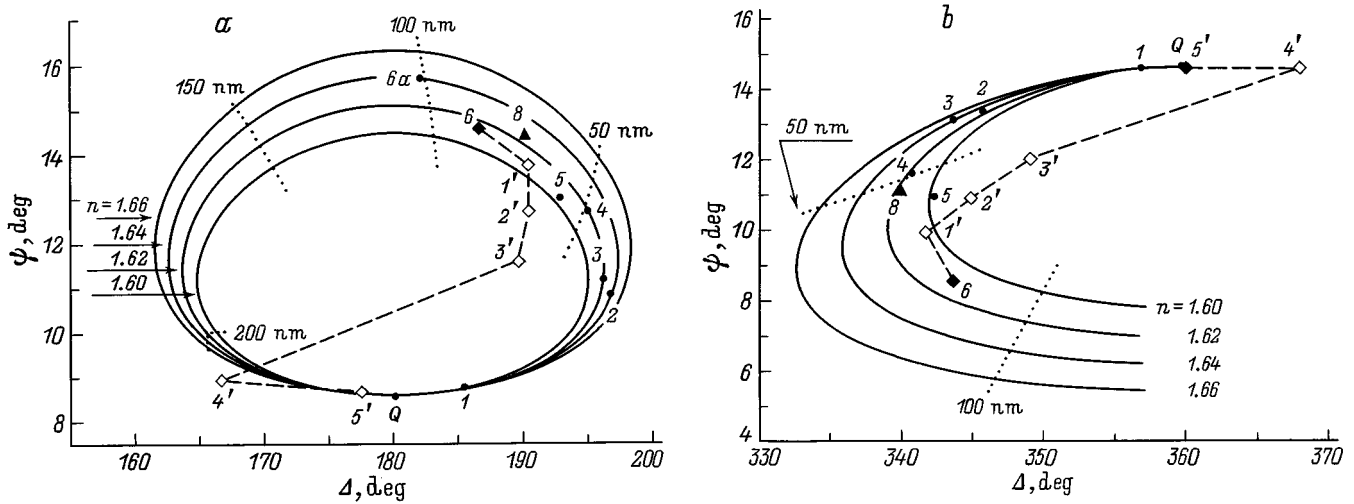


Рис. 2. ψ - Δ -номограммы для слоев a -C:H на кварце (Q) при $\varphi = 50^\circ$ (а) и 65° (б). Точки — эксперимент; обозначения те же, что на рис. 1. Сплошные линии — расчет с параметрами: комплексный показатель преломления кварца $N_Q = 1.456 - i0.00$ (из эксперимента), показатели преломления растущего слоя $n = 1.60, 1.62, 1.64, 1.66$ (указаны); поставлены метки толщины диэлектрического слоя в 1-м эллипсометрическом периоде.

ках, соответствующая 2-часовому осаждению, находится во 2-м эллипсометрическом периоде ($d_0 = 2360 \text{ \AA}$ при $\varphi = 65^\circ$ и $d_0 = 2200 \text{ \AA}$ при $\varphi = 50^\circ$).

Из рис. 2, а, б можно видеть, что в результате измерений при разных φ одному и тому же образцу соответствуют несколько различные значения показателя преломления (например, точка 3 в одном случае лежит на кривой, соответствующей $n = 1.62$, а в другом — $n = 1.64$). Этот факт скорее всего можно объяснить неоднородностью образца в плоскости слоя и разной площадью светового пятна на образце при разных углах падения светового луча.

Выше мы только коснулись оценки толщин слоев с большими временами осаждения. Вместе с тем, для каждого образца из обеих рассмотренных серий определялось точное значение толщины из измерений при разных углах падения, при этом в расчете (в том числе в расчете периода для толстых образцов) в каждом случае использовалось не усредненное по серии значение показателя преломления, а точное экспериментальное значение. На основании этих данных построены зависимости толщин слоев (d) на подложках из кремния и кварца от времени осаждения (t), они приведены на рис. 3. Зависимость $d(t)$ для a -C:H на Si во всем интервале толщин оказалась линейной (точки и прямая 1), т.е. осаждение идет с постоянной скоростью. Наклон прямой позволяет определить скорость роста, она равна 22.5 \AA/мин .

Для образцов a -C:H на кварце мы не располагаем данными, соответствующими большим временам осаждения. Однако на рис. 3 вплоть до $t = 2$ ч точки для a -C:H на кварце лежат выше прямой, описывающей a -C:H на Si. На вставке к рис. 3 показан в увеличенном масштабе начальный участок, до $t = 30$ мин. Видно, что по крайней мере при малых t скорость роста a -C:H на

кварце заметно больше, чем на кремнии: она составляет $\sim 30 \text{ \AA/мин}$.

Для этих же двух серий образцов, a -C:H на кремнии и на кварце, была предпринята попытка послойного удаления слоя 30-минутного осаждения (от точки б) с использованием метода ионного травления в тлеющем высокочастотном разряде мощностью 0.15 кВт при остаточном давлении воздуха $10^{-1} \text{ мм рт.ст.}$ Эллипсометрические параметры при пошаговом воздействии ионами на пленки показаны точками $1'$ – $5'$ на рис. 1 и 2. Процесс травления a -C:H на Si практически следует кривой роста, и такой метод, по-видимому, можно использовать для уменьшения толщины пленки. В то же время для пленок a -C:H на кварце процесс идет неожиданным

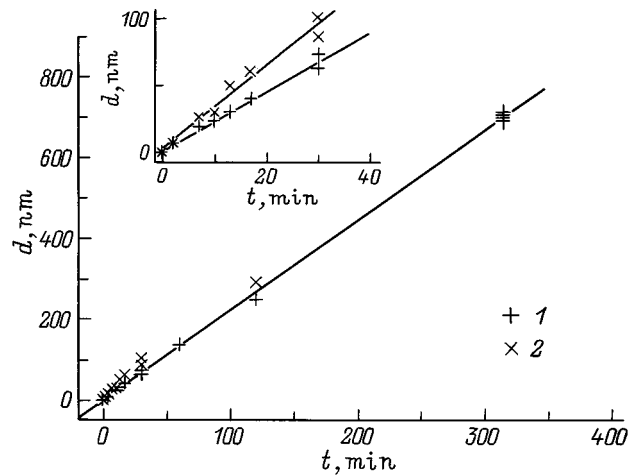


Рис. 3. Зависимость толщины слоя a -C:H (d) на подложках из кремния (1) и кварца (2) от времени роста (t). На вставке — участок зависимости при малых временах роста.

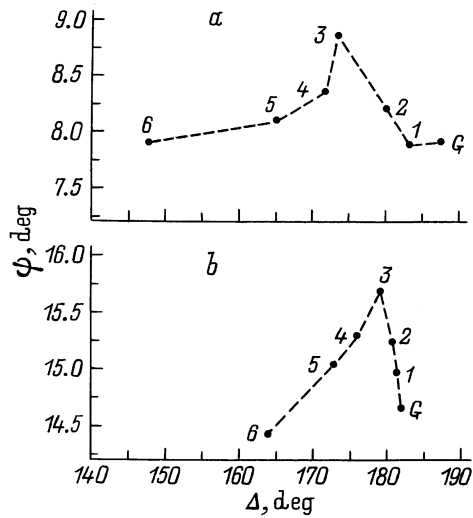


Рис. 4. Экспериментальные значения эллипсометрических параметров при $\varphi = 55^\circ$ (а) и 50° (б) для слоев $a\text{-C:H}$, полученных при малых временах осаждения, на подложках из ситалла. Обозначения точек те же, что на рис. 1 и 2. Точка для ситалла (G) получена экспериментально.

образом, с первых минут наблюдается резкое отклонение в сторону малых показателей преломления. Это означает, что, по-видимому, происходит не послойное сраствливание, а сразу сильное разрыхление значительной части толщи слоя.

Существенно иначе по сравнению с образцами на подложках из кремния и кварца происходит рост $a\text{-C:H}$ на подложках из ситалла. Использовались готовые промышленные пластины из ситалла с зеркально-гладкой поверхностью. На рис. 4 приведены экспериментальные точки на плоскости $\psi\text{-}\Delta$, для наглядности при двух углах падения $\varphi = 50$ и 55° , соответствующие малым временам осаждения пленки, до 30 мин. Подчеркнем, что рассматриваемые образцы (точки 1–6, 6а на рис. 4) были выращены одновременно, в одних технологических процессах, с соответствующими образцами на кварце и кремнии (точки 1–6, 6а на рис. 1, 2). На рис. 4 точки ложатся на кривые с изломами и максимумом. Такие кривые в координатах $\psi\text{-}\Delta$ невозможно описать как в модели однородного диэлектрического слоя, так и в модели однородного слоя с ненулевой экстинкцией. Вид кривых свидетельствует о том, что на этом этапе формируется слой, оптические параметры которого в процессе роста изменяются. Вполне вероятно, что происходит взаимодействие углерода с компонентами, входящими в состав ситалла. После точки излома (точка 5, $t = 17$ мин), особенно хорошо наблюдаемого при $\varphi = 55^\circ$ (рис. 4, а) проявляется тенденция к плавному ходу кривой. Поэтому можно предположить, что к $t = 17$ мин заканчивается формирование переходного слоя и начинается рост самого слоя $a\text{-C:H}$. Исходя из этого мы попытались сравнить имеющиеся экспериментальные точки при временах роста $t > 17$ мин с расчетом для однородного

диэлектрического слоя, используя в качестве расчетного параметра для стартовой точки роста слоя комплексный показатель преломления некоторой эффективной подложки $N_{\text{эф}} = 1.746 - i0.1$, соответствующей точке 5 на плоскости $\psi - \Delta$ (см. рис. 5). Замена в расчете оптических параметров реальной структуры, с которой начинается рост слоя (которая по существу представляет собой подложку ситалла с неоднородным переходным слоем), на параметры эффективной однородной подложки, соответствующей той же точке на плоскости $\psi - \Delta$, является приближением. Однако аналогичные кривые, практически не отличающиеся от приведенных на рис. 5, были получены в результате расчета другим способом — когда переходной слой был смоделирован набором слоев с разными комплексными показателями преломления. Безусловно, когда нет информации о составе и структуре переходного слоя, всякое моделирование носит спекулятивный характер, поэтому результаты моделирования здесь не приводятся. Вместе с тем совпадение эллипсометрических номограмм для двух вариантов расчета позволяет считать, что использование эффективной подложки допустимо, и поэтому рассмотрим, насколько экспериментальные точки соответствуют этому расчету. Как видно из рис. 5, при $\varphi = 55^\circ$ экспериментальные точки для образцов, полученных при больших временах осаждения, не ложатся на расчетную кривую с определенным показателем преломления, причем различие велико: $n = 1.5 \div 1.6$ для $t = 30$ мин, 1 ч (точки 6, 6а, 7) и $n \approx 1.9$ для $t = 5$ ч 15 мин (точка 9). При $\varphi = 50^\circ$ точка 9 соответствует в аналогичном расчете кривой с еще большим показателем преломления — $n \approx 2.1$. Оба этих взаимосвязанных факта — смещение экспериментальных точек в сторону с большим n при увеличении времени роста слоя $a\text{-C:H}$ и различие в значениях n , получаемых

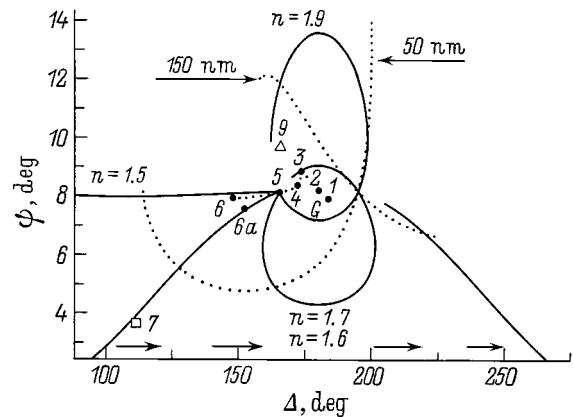


Рис. 5. Сравнение экспериментальных точек для слоев $a\text{-C:H}$, осаждаемых на ситалле (G), с расчетной $\psi\text{-}\Delta$ -номограммой при $\varphi = 55^\circ$. Обозначения точек те же, что на рис. 1 и 2. Параметры расчета: комплексный показатель преломления эффективной подложки, соответствующий точке 5 ($t = 17$ мин) на $\psi\text{-}\Delta$ -плоскости, $N_{\text{эф}} = 1.746 - i0.1$; показатели преломления растущего диэлектрического слоя $n = 1.5, 1.6, 1.7, 1.9$ (указаны); проведены линии постоянной толщины 50 и 150 нм.

из сравнения с расчетом при разных углах падения — означают, что модель однородного диэлектрического слоя неприменима для описания не только тонких слоев на подложке из ситалла, но и для слоя после 17 мин роста. Таким образом, на ситалле формируются сильно неоднородные по толщине слои a -C:H, и вопросы о том, что из себя представляет переходный слой, через какое время осаждения наступает переход к росту однородного слоя, каковы его оптические характеристики, остаются неразрешенными.

Итак, проведенное нами исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Материал подложки существенно влияет на скорость роста и оптические характеристики осаждаемого слоя a -C:H.

2. На кремниевой подложке происходит формирование однородного слоя вплоть до толщин ~ 7000 Å.

3. Слои a -C:H на подложках из плавленного кварца и кремния при $\lambda = 6328$ Å имеют близкие, слегка различающиеся, показатели преломления: $1.60 \div 1.65$ и $1.65 \div 1.72$ соответственно.

4. При временах роста до 30 мин (толщины < 1000 Å) скорость роста на кварце существенно (в ~ 1.3 раза) больше, чем на кремнии.

5. На подложке из ситалла формируется неоднородный слой.

Авторы выражают благодарность проф. В.И. Иванову—Омскому за полезные обсуждения и поддержку в работе.

Список литературы

- [1] В.Л. Аверьянов, Т.К. Звонарева, А.В. Чернышев, С.Г. Ястребов. ФТТ, **33**(11), 3410 (1991).
- [2] G.A. Dyuzhev, V.I. Ivanov-Omskii, E.K. Kuznetsova, V.D. Rumyantsev, S.G. Yastrebov, T.K. Zvonariova, M.I. Abaev. Mol. Mat., **8**, 103 (1996).
- [3] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, A.V. Tolmatchev, T.K. Zvonariova, S.G. Yastrebov. Phil. Mag. B, **76**(6), 973 (1997).
- [4] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет* (М., Мир, 1981).
- [5] В.К. Громов. *Введение в эллипсометрию* (Л., Изд-во ЛГУ, 1986).
- [6] D.E. Aspnes, A.A. Studna. Phys. Rev. B, **27**(2), 985 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

The effect of a substrate material on the growth rate and optical parameters of a -C:H layers

T.K. Zvonariova, L.V. Sharonova

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract a -C:H layers were grown by dc magnetron reactive sputtering of a graphite target in Ar+H₂ plasma. Ellipsometric measurements were carried out and analyzed at 6328 Å wavelength for 3 sets of a -C:H layers with different thicknesses (different times of sputtering) on silicon, fused quartz or glassceramic substrates. It was shown that a substrate material affected the a -C:H growth essentially: a -C:H layers on Si substrates were uniform up to 7000 Å thickness; for thin layers (< 1000 Å) growth rate was greater on quartz than on Si; refractive index values of a -C:H were slightly different on quartz and Si substrates ($1.60 \div 1.65$ and $1.65 \div 1.72$, respectively); a -C:H layers on glassceramic substrates were not uniform having variable refractive index.

E-mail:shar@nano.ioffe.rssi.ru