

04;05;12

Тонкая структура углеводородных пленок, полученных в плазме микроволнового газового разряда низкого давления

© А.А. Алехин, С.Ю. Суздальцев, Р.К. Яфаров

Саратовское отделение ИРЭ РАН

E-mail: pirpc@renet.ru

Поступило в Редакцию 7 февраля 2003 г.

Исследованы условия получения и тонкая структура пленочных углеродных материалов различных аллотропных модификаций, обладающих заданными электрофизическими свойствами. Построена диаграмма полиморфных превращений в углеродных пленках, полученных в микроволновой плазме паров этанола низкого давления. Определены технологические факторы, влияющие на эффективность экстракции алмазоподобных кристаллитов из углеводородной матрицы. Показано, что размер и поверхностная концентрация микрокристаллитов, которые можно экстрагировать из углеводородной матрицы, зависят от режима экстракции, исходной толщины слоя и могут составлять от 10–12 до 100–120 nm и $1.4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ соответственно.

Синтез в плазме газового разряда низкого давления является одним из перспективных процессов получения углеродных материалов, необходимых для создания приборов и устройств электронной техники с экстремальными условиями эксплуатации [1]. Это обусловлено тем, что в силу своей природы, в зависимости от условий синтеза углерод может образовывать материалы с различными типами химической связи, которым соответствуют аллотропные модификации графита, алмаза, фуллеренов, карбина и др. [2]. Наиболее привлекательной для использования в качестве катодов для приборов, работающих на принципе автоэлектронной эмиссии, представляется алмазная модификация. Достоинствами алмазных катодов являются высокие устойчивость к ионной бомбардировке, химическая стойкость и теплопроводность, а также низкая работа выхода электронов при определенных кристаллографических ориентациях [1,3].

Целью работы являлись поиск технологических условий получения пленочных углеродных материалов различных аллотропных модифи-

каций и создание гетерофазных пленочных структур с регулируемым содержанием в них алмазоподобных микрокристаллитов для использования в качестве автоэмиссионных микрокатодов.

Осаждение углеродных пленок осуществлялось на стеклянные подложки из паров этанола в плазме микроволнового газового разряда. Исследованы зависимости скорости осаждения, фазовый состав, различные электрофизические свойства, а также — с использованием сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) — микротопография поверхности углеродной пленки от температуры подложки при различных давлениях паров рабочего вещества.

Рентгеноструктурный анализ полученных пленок показал [4,5], что образование той или иной аллотропной фазы углерода определяется в значительной степени температурой конденсации и энергией ионов и активированных частиц рабочего вещества. При ускоряющем потенциале на подложкодержателе -300 V в зависимости от температуры конденсации образуются сначала полимерные пленки, которые с повышением температуры подложки трансформируются в алмазоподобные или графитовые (рис. 1).

Область давлений ниже 0.05 Pa и температур выше 300°C является преимущественной для образования графитовой фазы. (Отметим, что эти области давлений в микроволновой плазме с электронным циклотронным резонансом (ЭЦР) характеризуются, как известно, наиболее высокой степенью ионизации плазмы, достигающей $5-7\%$). При этом минимальные температуры, при которых наблюдается появление графитовой фазы, на $50-70$ градусов выше, чем соответствующие температуры для появления алмазоподобных фаз. Это свидетельствует о более энергоемких условиях зарождения графитовой фазы по сравнению с алмазоподобной.

Алмазоподобные пленки могут быть получены при температурах не ниже $250-300^\circ\text{C}$ и давлениях паров этанола не ниже $0.08-0.1\text{ Pa}$. При температурах до 200°C осаждаются углеводородные полимерные пленки.

Кроме степени ионизации, температуры подложки и энергии ионов одним из главных факторов, определяющих диаграмму полиморфных превращений в углеродных пленках, полученных в плазме микроволнового разряда, является исходный углеродосодержащий газовый состав плазмы. Об этом свидетельствуют, в частности, эксперименты по осаждению в микроволновой плазме углеродных пленок из ацетилена,

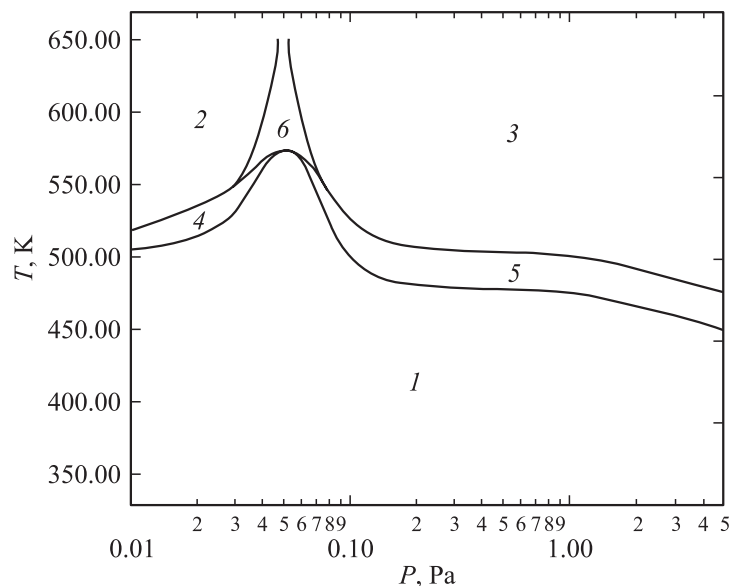
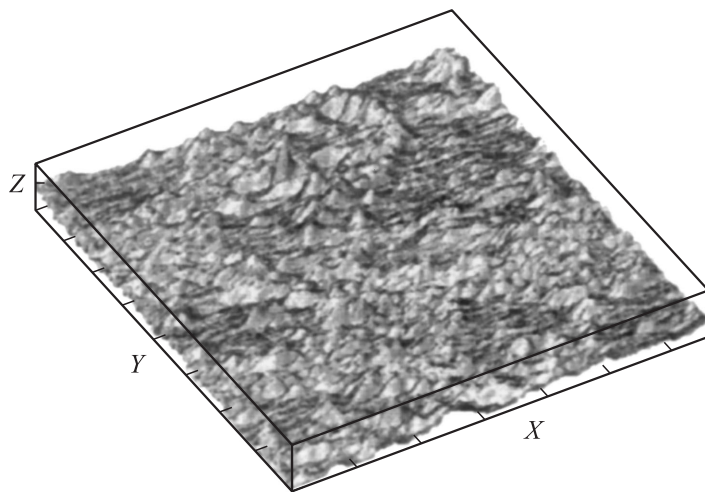


Рис. 1. Диаграмма полиморфных превращений в углеродных пленках, осажденных из паров этанола в микроволновой плазме низкого давления: 1 — полимер; 2 — графит; 3 — алмазоподобная фаза; 4 — полимер–графит; 5 — полимер–алмазоподобная фаза; 6 — графит–алмазоподобная фаза.

которые во всем диапазоне исследованных параметров процесса не позволили построить подобного типа диаграммы.

Изучение с помощью атомно-силовой микроскопии микрофотографии углеводородных полимерных пленок (область 5 на рис. 1) показано, что они представляют собой, как правило, гетерофазную систему, где в аморфной матрице рассеяны микрокристаллиты в форме пирамид с диаметрами оснований от 0.05 до $0.1 \mu\text{m}$ и высотой от 0.02 до $0.15 \mu\text{m}$. Размер и поверхностная концентрация микрокристаллитов зависят от режима осаждения углеводородной пленки. В частности, с увеличением температуры подложки одновременно с уменьшением плотности таких микрокристаллитов наблюдалось постепенное увеличение их поперечных размеров [6].

Проведены исследования по экстракции алмазоподобных кристаллитов из полимерной углеводородной матрицы. Экстракция осуществля-



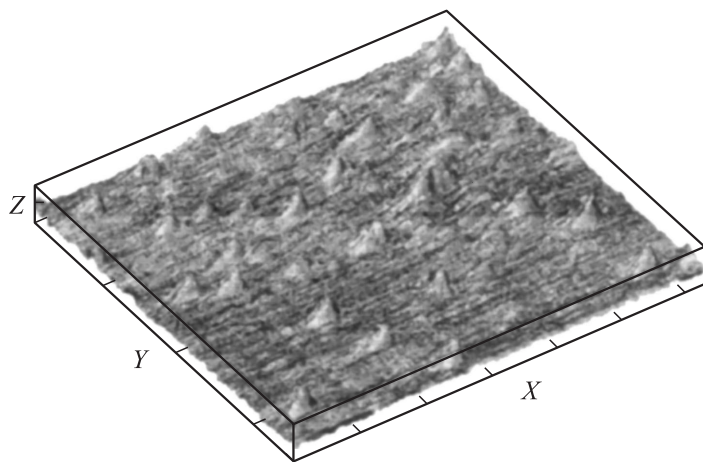
SCALE X: 1000 nm Y: 1000 nm Z: 10 nm

Рис. 2. Типичное АСМ-изображение исходной структуры полимерной матрицы с алмазными нанокристаллитами. (Осаждение при $T = 50^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ Pa}$, $U = -300\text{ V}$).

лась за счет удаления углеводородной компоненты методами термического отжига в вакууме, распылением в аргоновой плазме и травлением в ЭЦР микроволновой плазме с использованием осушенного воздуха.

Определение эффективности экстракции осуществлялось контролем толщины удаленного полимерного слоя, а также с помощью анализа данных со сканирующего атомно-силового микроскопа P4-SPM-MDT по изменению размеров и поверхностной концентрации алмазоподобных микровыступов в оставшейся полимерной матрице.

На рис. 2 и 3 приведены типичные АСМ-изображения микротопографий исходных углеродных пленок толщиной 1.2 и $0.4\mu\text{m}$ и подвергнутых термическому отжигу при 400°C в течение 1 h при давлении остаточной атмосферы в камере вакуумной 5 Pa. В результате отжига размеры микровыступов на поверхности пленки увеличивались от 10–12 до 100–150 nm и более. Увеличение размеров произошло за счет уменьшения толщины пленки на такую же величину. В результате отжига в исходной полимерной пленке произошли структурные измене-



SCALE X: 1000 nm Y: 1000 nm Z: 100 nm

Рис. 3. Типичное АСМ-изображение полимерной матрицы с алмазными нанокристаллитами после термического отжига.

ния, которые выразились, в частности, в уменьшении ее прозрачности и электросопротивления.

Использование ионов аргона с энергией до 300 eV не позволило получить приемлемых скоростей травления алмазопolyмерных углеводородных пленок. Это свидетельствует о их высокой стойкости к физическому распылению. Было отмечено, однако, что ионы аргона делают пленки более рельефными.

Наиболее эффективно экстракция алмазоподобных кристаллитов осуществлялась при вакуумно-плазменной обработке в атмосфере осушенного воздуха. При данном способе в отличие от отжига высота экстрагированных микровыступов, как правило, была меньше толщины удаленного слоя матрицы. Так, например, при травлении углеводородной пленки в воздушной плазме при давлении 0.05 Pa и ускоряющем потенциале -300 V толщина стравленного слоя пленки составила $0.4\text{ }\mu\text{m}$, а размер полученных микрокристаллитов около 40 nm.

На рис. 4 приведены зависимости высот экстрагированных микрокристаллитов от толщины стравленного углеводородного слоя в воздушной плазме при давлениях $P = 0.05$ и 1 Pa и потенциалах на

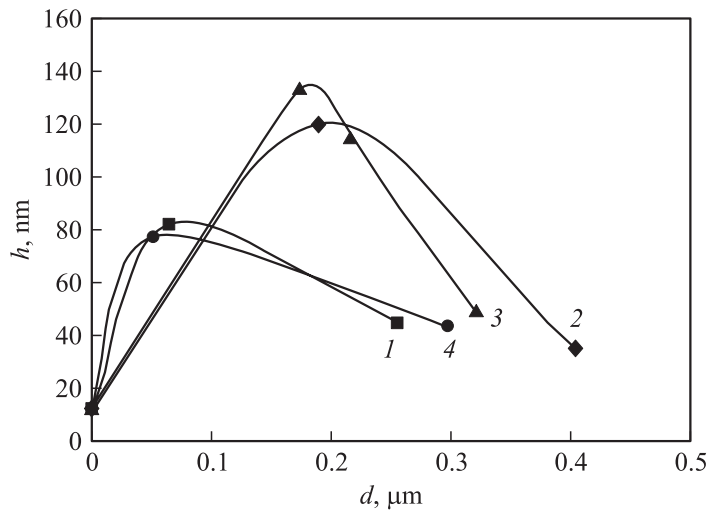


Рис. 4. Зависимости высоты микрокристаллитов от глубины стравленного слоя углеводородной матрицы при различных режимах и исходной толщине слоев: 1 — $h = 1.2 \mu\text{m}$, $U = -300 \text{ V}$, $P = 0.05 \text{ Pa}$; 2 — $h = 0.4 \mu\text{m}$, $U = -300 \text{ V}$, $P = 0.05 \text{ Pa}$; 3 — $h = 0.4 \mu\text{m}$, $U = +300 \text{ V}$, $P = 0.05 \text{ Pa}$; 4 — $h = 0.4 \mu\text{m}$, $U = +300 \text{ V}$, $P = 1 \text{ Pa}$.

подложкодержателе „+“ и „-“ 300 V для пленок с исходной толщиной 1.2 и 0.4 μm. Можно видеть, что максимальная высота микрокристаллитов, экстрагированных при $P = 0.05 \text{ Pa}$ в тонких пленках, в 1.5 раза больше, чем в толстых, и достигает 120 nm. При увеличении давления до 1 Pa высота микрокристаллитов уменьшается. Влияние знака потенциала на подложкодержателе при этом исчезает. Последнее обусловлено, как известно, уменьшением степени ионизации плазмы с увеличением давления газа. Поэтому изменение знака потенциала на подложкодержателе при $P = 1 \text{ Pa}$ практически не влияет на вид частиц, поступающих на пленку в процессе ее травления. Таким образом, уменьшение ионной составляющей (ионов кислорода) в плазменном воздействии на алмазно-углеводородный слой приводит к уменьшению селективности травления этих фаз и, как следствие, к уменьшению размеров экстрагированных кристаллитов. Различие в размерах экстрагированных микрокристаллитов и глубины удаленного

слоя матрицы свидетельствует о том, что микрокристаллиты в процессе их формирования при осаждении углеводородной матрицы хаотично возникают, растут до определенных размеров, а затем замуровываются в ней, а не пронизывают ее через всю толщину.

Величина и размер изменения поверхностной концентрации экстрагированных микрокристаллитов также зависят от режима удаления и исходной толщины пленки. В тонких пленках она, как правило, имеет больший по величине максимум в приповерхностном слое и может достигать $1.4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. В толстых пленках концентрация микрокристаллитов в зависимости от глубины стравленного слоя изменяется мало.

Таким образом, в результате исследований определены технологические факторы, влияющие на селективность травления системы алмазоподобные кристаллиты—углеводородная матрица. Наиболее эффективным средством экстракции алмазоподобных кристаллитов является применение осушенного воздуха в качестве плазмообразующей среды. Это позволяет получить значительные скорости удаления материала матрицы и наибольшие размеры микрокристаллитов. Микрокристаллиты имеют максимальные размеры в приповерхностных слоях, их размер уменьшается с удалением в глубину пленки.

Размер и поверхностная концентрация алмазоподобных микрокристаллитов, которые можно экстрагировать из углеводородной матрицы, зависят от режима экстракции, исходной толщины слоя и могут составлять от 10–12 до 100–120 nm и $1.4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ соответственно.

Список литературы

- [1] Алмаз в электронной технике: Сб. ст. / Отв. ред. В.Б. Квасков. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
- [2] Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. 116 с.
- [3] Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 11. С. 89–95.
- [4] Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 21. С. 89–93.
- [5] Суздальцев С.Ю., Сысеев С.В., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 4. С. 25–31.
- [6] Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 15. С. 77–83.