

11;12

## Влияние технологических параметров на структуру и морфологию поверхности углеродных пленок

© А.Н. Гладкий, С.Ю. Суздальцев, Р.К. Яфаров

Саратовское отделение Института радиотехники и электроники РАН,  
410019 Саратов, Россия

(Поступило в Редакцию 30 марта 1999 г.)

Установлены технологические факторы и условия, обеспечивающие управление процессами формирования морфологии поверхности пленок различных аллотропных фаз углерода с заданными свойствами, в частности величинами поверхностной плотности и размерами алмазоподобных и графитовых нано- и микрокристаллитов.

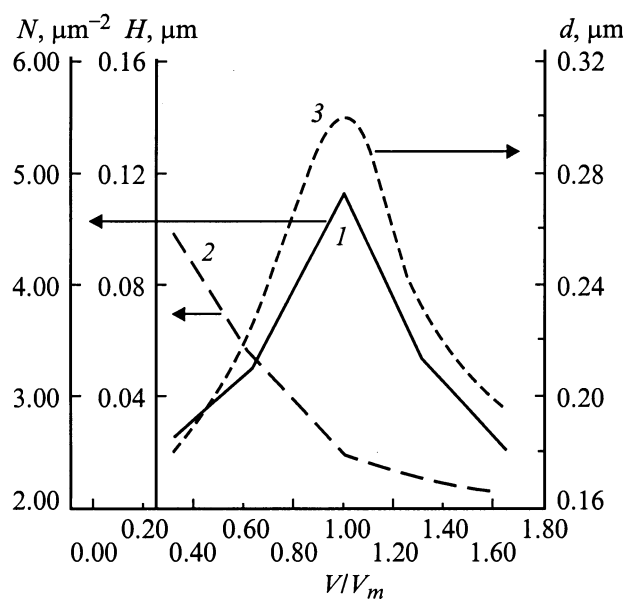
Изучение условий и механизма химического синтеза нано- и микрокристаллических углеродных тонких пленок различных структурных модификаций при низких давлениях и температурах имеет важное прикладное и научное значение. Актуальность этой задачи связана с интенсивным поиском исследователями многих стран путей создания низковольтных и высокостабильных автоэлектронных эмиттеров для плоских дисплеев и приборов вакуумной СВЧ микроэлектроники. Известно, что существенную роль в уменьшении порога электронной эмиссии играет топографическое усиление электрического поля на поверхности пленок. Поэтому интенсивно изучаются взаимосвязи между морфологией частиц и механизмом их развития, поверхностной топографией, электропроводностью и полевой эмиссией. В связи с этим целью работы являлся поиск технологических закономерностей получения пленочных алмазоподобных нано- и микрокристаллических материалов с развитой морфологией поверхности.

Осаждение пленок осуществлялось в плазме паров этанола в микроволновом газовом разряде с электронным циклотронным резонансом на стеклянную подложку в установке, описаной в работе [1]. Температуру измеряли в стационарном режиме градуированным термосопротивлением, укрепленным в подложкодержателе, с точностью  $\pm 5^\circ$ . Толщину пленок после осаждения определяли с использованием эллипсометрического лазерного микроскопа. Детальное изучение микропографии пленок осуществлялось с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа (ССМ), их структуры — на установке рентгенофазового анализа ДРОН-3.0.

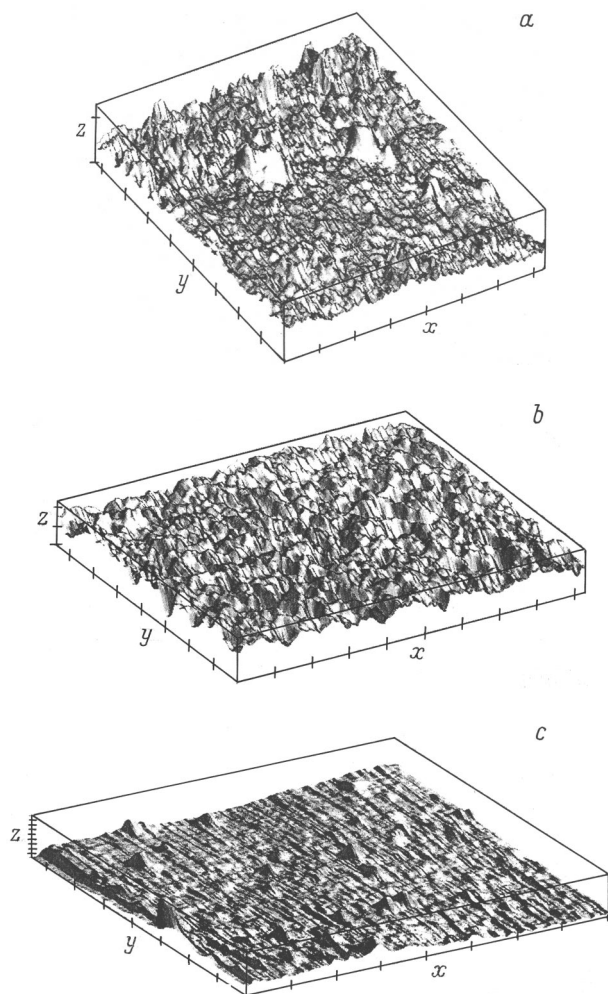
На рис. 1 приведены зависимости толщины пленки, поверхностной плотности и размеров микрокристаллитов, образовавшихся в процессе осаждения углеродных пленок, от скорости прокачки паров этанола при фиксированном их давлении 1 Па, температуре подложкодержателя, равной  $300^\circ\text{C}$ , и СВЧ мощности, вводимой в источник микроволновой плазмы, 250 Вт. Скорость прокачки паров этанола через реакционную камеру приведена в относительных единицах  $V/V_m$ , где  $V_m$  — скорость прокачки паров этанола, соответствующая максимальной скорости осаждения пленки и плотности микрокристаллитов на ней, достигающих в экстремуме соответственно

10–15 nm/min и  $4\text{--}5\ \mu\text{m}^{-2}$ . Кроме общего экстремума и корреляции толщины пленки и плотности микрокристаллитов от расхода паров этанола на рис. 1 обращает на себя внимание также некоррелирующее с ними нелинейное и монотонное уменьшение размеров кристаллитов с увеличением расхода от 100 nm до 10–15 nm при больших  $V$ . ССМ изображения морфологии поверхности углеродных пленок для различных скоростей прокачки паров этанола в плазме микроволнового разряда представлены на рис. 2.

На рис. 3 приведены зависимости толщин пленок, размеров и поверхностной плотности микрокристаллитов от величины и знака ускоряющего потенциала на подложкодержателе с осаждаемой пленкой. Было обнаружено, что наиболее сильные качественные изменения в структуре, скорости осаждения и морфологии пленок при всех других одинаковых параметрах процесса осаждения начинали происходить при изменении знака потенциала



**Рис. 1.** Зависимости поверхностной плотности (1), размеров микрокристаллитов (2) и толщин алмазоподобных пленок (3) от расхода паров этанола в плазме микроволнового газового разряда с ЭЦР.



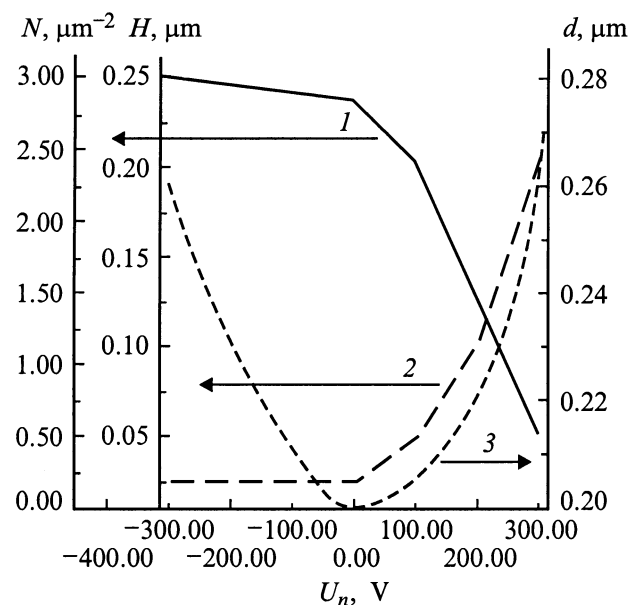
**Рис. 2.** ССМ изображения поверхности алмазоподобных углеродных пленок от величины расхода паров этанола в плазме микроволнового газового разряда с ЭЦР:  $V/V_m = 0.32$  (a), 1 (b), 1.64 (c). Масштаб: a, b —  $x : 1 \mu\text{m}$ ,  $y : 1 \mu\text{m}$ ,  $z : 0.01 \mu\text{m}$ ; c —  $x : 1 \mu\text{m}$ ,  $y : 1 \mu\text{m}$ ,  $z : 0.001 \mu\text{m}$ .

на подложкодержателе. При этом характер изменения некоторых кривых от потенциала менялся на противоположный. Так, при отрицательных потенциалах, так же как на рис. 1, наблюдается одинаковая тенденция в изменениях поверхностной плотности микрокристаллитов и толщины (скорости) осаждения пленок и практически противоположный этому характер зависимости при изменении величины и знака ускоряющего потенциала на положительный. В интервале от  $-300 \text{ V}$  до  $0$  размеры микрокристаллитов составляли около  $30 \text{ nm}$  при концентрации до  $3-5 \mu\text{m}^{-2}$  и практически не зависели от потенциала на подложкодержателе. С ростом потенциала от  $0$  до  $+300 \text{ V}$  размеры кристаллитов резко увеличивались до  $220 \text{ nm}$ , а их концентрация на поверхности уменьшалась до  $0.1 \mu\text{m}^{-2}$  и менее. При росте положительных потенциалов наблюдалась корреляция скорости осаждения (толщины) пленки уже не с концентрацией микрокристаллитов, а их размерами.

При отрицательных смещениях на подложкодержателе, как и при условиях всех экспериментов, приведенных на рис. 1, наблюдалось осаждение "светлых" алмазоподобных пленок с коэффициентом пропускания  $> 85\%$ . Анализ рентгенограмм образцов этих пленок показал, что они преимущественно содержат алмазоподобные фазы углерода с гексагональной решеткой трех различных структурных модификаций (лонсдейлит, C(20H) и др.), включают фазу алмаза кубической структуры с ориентацией (111), имеют небольшие включения мелкокристаллической фазы графита (002). Эти пленки имели низкую электропроводность (до  $10^7 \Omega \cdot \text{m}$ ).

Рентгеноструктурный анализ пленок, осажденных при положительных потенциалах на подложкодержателе, свидетельствовал о преимущественном содержании в них мелкокристаллической фазы графита с межплоскостным расстоянием  $d = 3.36 \text{ \AA}$  [2]. Эти пленки имели коэффициент пропускания от 60 до 75%, который уменьшался при более положительных потенциалах. Удельное сопротивление этих пленок не превышало несколько десятков  $\Omega \cdot \text{m}$ .

Увеличение скорости прокачки газов через плазмотрон, с одной стороны, способствует увеличению расхода вещества в виде возбужденных и нейтральных частиц, в том числе и тех, которые способствуют образованию алмазоподобной фазы углерода, а с другой — понижению степени ионизации плазменного потока и адсорбции частиц на поверхности. При больших скоростях прокачки это препятствует зарождению и росту кристаллитов и пленки. При уменьшении скорости прокачки  $V/V_m$  от 1 до 0.32 степень ионизации плазменного потока, напротив, возрастает. Плотность ионной бомбардировки поверхности увеличивается. Это выражается в первую



**Рис. 3.** Зависимости поверхностной плотности (1), размеров микрокристаллитов (2) и толщин углеродных пленок различного фазового состава (3) от потенциала на подложке.

очередь в нелинейном увеличении скорости роста микрокристаллитов, размер которых может достигать 100 нм даже в условиях уменьшения потока "строительного материала" в виде возбужденных нейтральных частиц углерода определенного типа. При  $(V/V_m) \rightarrow 1$  реализуются оптимальные соотношения между потоками заряженных и нейтральных частиц для формирования алмазоподобной фазы и скорости осаждения пленок.

Воздействие электрического поля стимулирует процессы роста кристаллитов при осаждении из ионизированной газовой фазы за счет интенсификации процессов переноса массы и за счет активации процессов на поверхности роста [3]. Под действием электрического поля происходит сепарирование вида ионов (положительных или отрицательных в зависимости от знака потенциала на подложкодержателе), получаемых при диссоциации и последующей ионизации молекул этанола и поступающих на подложку. При этом отрицательные ионы кислорода (их избыток) и дефицит положительных ионов водорода способствуют, как известно, росту графитовой фазы. Кроме того, под действием электрического поля осуществляется поляризация молекул газовой фазы и хемосорбированного слоя, что в свою очередь стимулирует процессы переноса как к растущей грани микрокристалла, так и по ее поверхности. Деформация адсорбированных комплексов в электрическом поле при росте кристалла путем химического осаждения из газовой фазы может изменять энергию активации их распада и тем самым интенсифицировать процесс застройки растущей поверхности заданной кристаллографической структуры.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что наиболее критичным для процессов зарождения и роста нано- и микрокристаллитов, а также скорости осаждения алмазоподобной пленки является присутствие положительной ионной компоненты на подложке. Поэтому преимущественное образование алмазоподобных микрокристаллитов при отрицательном потенциале на подложкодержателе может быть обусловлено действием двух следующих механизмов: ионно-химическом травлением ионами водорода графитовой фазы при отсутствии взаимодействия растущей алмазоподобной фазы с отрицательными ионами кислорода, с одной стороны, а с другой — стимулированием процессов хемосорбции и кристаллизации возбужденных и ионизированных углеродных частиц определенного вида в алмазоподобную кристаллическую структуру.

Таким образом, исследования морфологии поверхности и эллипсометрические измерения толщин углеродных пленок, полученных при различных режимах генерации микроволнового газового разряда с ЭЦР, позволяют сделать следующие выводы.

1. Имеет место корреляция скорости осаждения (толщины) пленки с поверхностной плотностью алмазоподобных нано- и микрокристаллитов (частотой зародышеобразования), но не с их размерами. Концентрация и размер кристаллитов алмазоподобной структуры практически не зависят от значений приложенного отрицательного потенциала.

2. Малые скорости поступления паров этанола в реакционную камеру при отрицательном потенциале на подложкодержателе стимулируют в основном процессы роста алмазоподобных кристаллитов, однако эти условия не являются оптимальными для скорости роста самой пленки; увеличение скорости поступления паров этанола выше оптимальной приводит к снижению как концентраций и характерных размеров кристаллитов, так и скорости осаждения массы алмазоподобного углерода. И только при определенных соотношениях между потоками заряженных и нейтральных частиц реализуются оптимальные условия для формирования алмазоподобной фазы и скорости осаждения пленок.

3. Наличие на подложкодержателе положительного потенциала приводит к преимущественному образованию в углеродной пленке графитовой фазы. Для графитовых пленок в отличие от алмазоподобных характерной является корреляция скорости осаждения с размерами микрокристаллитов, которые увеличиваются с ростом положительного потенциала при противоположном характере изменения от этого параметра поверхностной концентрации графитовых микрокристаллитов.

4. Установлены технологические факторы и условия, обеспечивающие управление процессами формирования морфологии поверхности пленок различных аллотропных фаз углерода с заданными свойствами, в частности величинами поверхностной плотности и размерами алмазоподобных и графитовых нано- и микрокристаллитов.

## Список литературы

- [1] Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Олейник В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 6. С. 43–47.
- [2] Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. С. 185.
- [3] Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа, 1990. 424 с.