

Плазмохимическое напыление и эмиссионные свойства углеродных пленок, осаждаемых при низкой температуре

© А.Я. Виноградов[†], А.Н. Андронов*, А.И. Косарев, А.С. Абрамов

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

* Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 ноября 2000 г. Принята к печати 15 ноября 2000 г.)

Исследованы углеродные пленки, нанесенные из смеси водорода и паров гексана при температуре подложки 150–200°C на кремниевые острийные эмиттеры и плоские подложки методом плазмохимического газофазного осаждения. Покрытия, повышающие эффективность эмиссии острийных эмиттеров, и пленки для плоских эмиттеров наносились при различных условиях травления растущей пленки водородной плазмой. Пленки, нанесенные на плоские подложки, и покрытия острийных эмиттеров обладают высокой оптической прозрачностью, низкой электропроводностью, имеют полимероподобную структуру с высокой концентрацией sp^2 -связей между атомами углерода и различаются электронной структурой, окружением атомов углеродной решетки, микроплотностью и содержанием водорода в пленке.

Введение

Углеродные пленочные покрытия, в том числе получаемые при температурах, меньших 300°C, могут быть использованы для нанесения их на острийные полевые катоды [1]. В этом случае повышается эмиссионный ток и снижается пороговая напряженность электрического поля начала эмиссии. Кроме того, такие пленки широко исследуются в качестве материала, потенциально пригодного для изготовления плоских полевых эмиттеров [2]. Замечено, что покрытия, повышающие эмиссионный ток и понижающие пороговое напряжение начала эмиссии острийных эмиттеров, и пленки на плоских подложках, имеющие большое число эмиссионных центров, требуют различных условий осаждения и, как следствие этого, по-видимому, различаются составом и структурой.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей процесса роста и травления углеродных пленок при низких температурах подложки, а также изучению различий состава и структуры материалов, наносимых на острийные катоды и на плоские подложки.

Эксперимент

Углеродные пленки наносились при температуре 150–250°C методом высокочастотного (56 МГц) плазмохимического газофазного осаждения (ПХГФО) из смеси водорода (H_2) с парами гексана (C_6H_{14}) на плоские подложки из кристаллического кремния p -типа проводимости. Толщина пленки контролировалась во время ее роста или травления лазерным интерферометром. На этой же установке проводились эксперименты, направленные на выявление закономерностей процесса при низкотемпературном осаждении углеродных пленок.

Структура пленок исследовалась методами инфракрасной (ИК), оже-электронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ).

Эмиссионные свойства образцов характеризовались интегральными вольт-амперными характеристиками (ВАХ), пересчитываемыми в зависимости плотности эмиссионного тока J от напряженности электрического поля F , и распределением эмиссионных центров, измеренным в установках диодного типа. Эффективность эмиссии оценивалась по величинам порогового поля начала эмиссии, эмиссионного тока, плотности и равномерности распределения эмиссионных центров по поверхности эмиттера.

Результаты

При изготовлении углеродных покрытий варьировались состав рабочей смеси, процедура предварительной обработки подложки и технологические параметры процесса изготовления покрытия, наиболее существенными из которых оказались высокочастотная (ВЧ) мощность и температура подложки. При этом было замечено, что параметры процесса нанесения углеродных покрытий, повышающих эмиссионный ток и понижающих пороговое напряжение начала эмиссии острийных эмиттеров [1], отличаются от параметров процесса осаждения на плоскую подложку углеродных пленок, показавших большое число эмиссионных центров.

Кроме того, было замечено, что скорость напыления углеродной пленки растет с увеличением ВЧ мощности и слабо зависит от температуры подложки, но выше некоторой критической температуры резко падает до нуля. Такое поведение скорости осаждения пленки наблюдалось при напылении углеродных пленок на кремниевые, керамические и металлические подложки при частотах 13.56 и 56 МГц с использованием смеси метана

[†] E-mail: vinogradov@aik.ioffe.rssi.ru

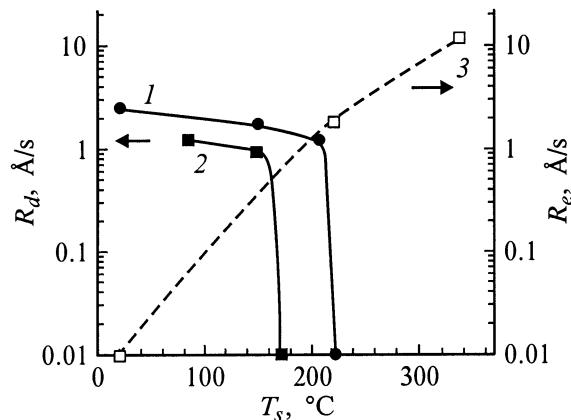


Рис. 1. Зависимости скоростей напыления (R_d) и травления (R_e) углеродной пленки от температуры подложки (T_s). 1 — напыление из C_6H_{14} , 2 — напыление из 7% C_6H_{14} + 93% H_2 , 3 — травление в H_2 .

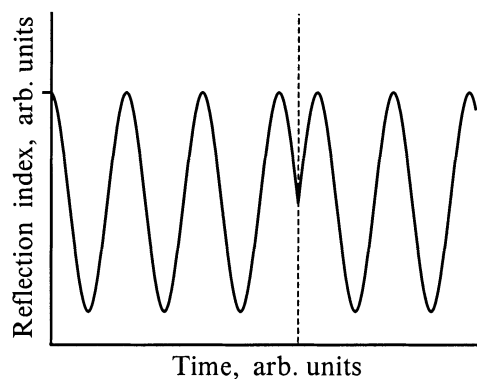


Рис. 2. Вид интерферограммы при смене напыления пленки (слева от пунктирной линии) травлением (справа от пунктирной линии).

с аргоном, паров гексана и их смесей с водородом. Однако мы не встречали в литературе данных о существовании критической температуры осаждения углеродных пленок, т.е. температуры, выше которой прекращается осаждение пленок.

На рис. 1 приведены зависимости от температуры подложки (T_s) скоростей напыления углеродной пленки (R_d) и ее травления водородной плазмой (R_e) в условиях, близких к условиям осаждения пленки: частота $f = 56$ МГц, поток рабочей смеси $Q = 25$ sccm, давление в реакторе $P = 30$ мТорр, ВЧ мощность $W = 50$ Вт.

Как видно из рисунка, скорость травления растущей пленки водородной плазмой начинает превышать скорость напыления при температуре $T_s \approx 200^\circ C$ в случае осаждения пленки из паров гексана и при температуре $T_s \approx 150^\circ C$ в случае осаждения пленки из смеси 7% C_6H_{14} + 93% H_2 . Действительно, смена хода развертки интерферограммы на обратный (см. рис. 2) доказывает, что при температурах подложки, превышающих критическую, происходит смена процесса напыле-

ния пленки процессом ее травления водородом даже при напылении пленки из паров гексана, не разбавленных водородом. В последнем случае количество водорода, образовавшегося в результате диссоциации молекул гексана, оказывается достаточным для эффективного травления углеродной пленки.

Скорость травления углеродной пленки в водородной плазме пренебрежимо мала при комнатной температуре и растет с ростом температуры подложки. Поэтому можно предполагать, что углеродные пленки, напыляемые при высоких температурах (близких к критической), подвергаются во время роста травлению водородными радикалами сильнее, чем пленки, выращенные при более низких температурах. Пленки, напыляемые при "комнатной" и близких к ней температурах, не подвергаются травлению при их росте.

Ранее в работе [1] нами показано следующее.

1) Покрытия, повышающие эмиссионный ток и понижающие пороговое напряжение начала эмиссии острых эмиттеров, требуют условий нанесения, обеспечивающих эффективное травление водородом пленки во время ее роста, т.е. наносятся при температурах подложки, близких к критической. Кроме того, необходима предварительная обработка острого эмиттера — травление в плазме водорода с последующей обработкой плазмой гексана, сильно разбавленного водородом, при постоянном положительном смещении на ВЧ электроде.

2) Покрытия, обеспечивающие повышение эффективности острого эмиттера, представляют собой не сплошное, а "чешуеобразное" покрытие — тип 1 (см. фото в [1]).

3) Сплошное гладкое покрытие — тип 2 (см. фото в [1]), наносимое в условиях, обеспечивающих умеренное травление растущей пленки (температура подложки меньше критической, без предобработки подложек), не приводит к улучшению эмиссионных свойств острого эмиттера.

Позже в работе [2] мы показали, что углеродные покрытия типа 1, нанесенные на плоские кремниевых подложки, проявляют наличие полевой эмиссии со следующими параметрами: плотность эмиссионного тока до 1 mA/cm^2 , пороговая напряженность электрического поля менее 1 В/мкм . Эмиссия носила ярко выраженный активационный характер (появлялась и становилась устойчивой после неоднократного приложения электрического поля). При этом число центров эмиссии было крайне мало (несколько отдельных точек). Пленки типа 1 имели оптическую прозрачность 93%, электропроводность при $400^\circ C$ $10^{-12} - 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, энергию активации электропроводности $1.2 - 1.6 \text{ эВ}$.

Исследование поверхности пленок с помощью оже-электронной спектроскопии (рис. 3, а) выявило небольшое смещение пика оже-спектра материала пленки (кривая 1) в сторону высоких энергий от пика графита (кривая 3) при сходстве формы пиков. Спектроскопия ХПЭЭ показала наличие в спектрах материала пленок пиков 284 и 291 эВ, смещенных по сравнению с пиками

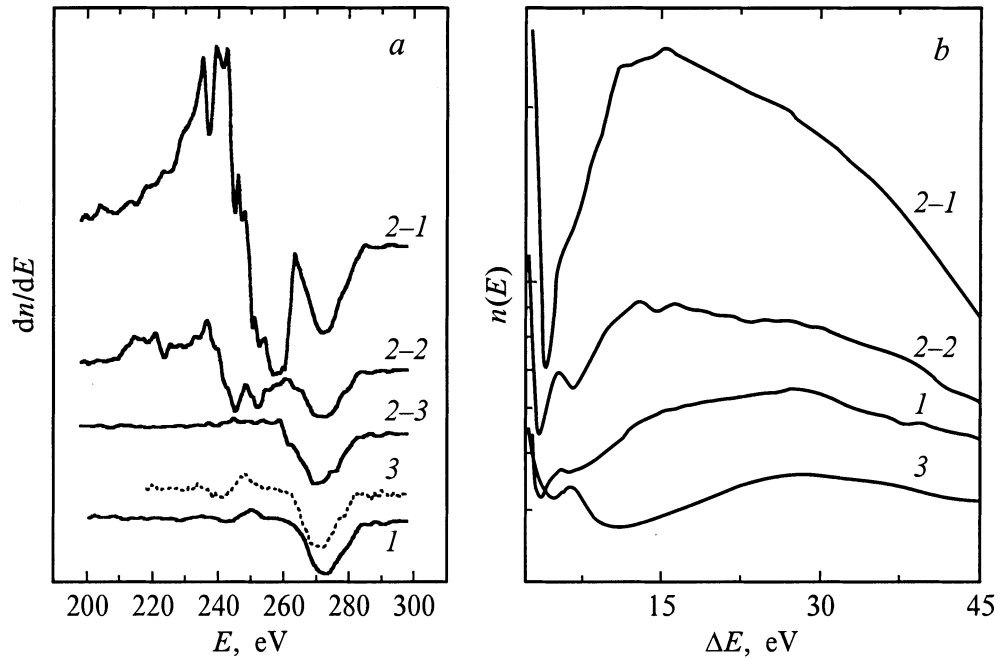


Рис. 3. Оже-электронные спектры (а) и спектры ХПЭЭ при энергии первичного пучка 125 эВ (b): 1 — пленка типа 1; 2-1 — пленка типа 2 в области максимальной концентрации эмиссионных центров; 2-2 — пленка типа 2 в области со средней концентрацией эмиссионных центров; 2-3 — пленка типа 2 в области, где отсутствуют эмиссионные центры; 3 — графит. ΔE — энергия потерь электронов.

графита (283 и 289 эВ). Таким образом, спектр ХПЭЭ углеродных пленок, как и оже-спектр, оказался близким по форме к спектру графита, но смещенным примерно на 1 эВ в сторону больших энергий. Подобный сдвиг энергии связи $1s$ -уровня углерода наблюдался, например, в молекулах C_2H_4 и C_2H_2 [3]. Мы предполагаем, что сдвиг пиков ХПЭЭ углеродных пленок обусловлен присутствием в них значительного количества химически связанного с сеткой водорода. По данным ИК спектроскопии, его концентрация в исследованных пленках равна $[H] \approx 1 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$.

Из спектров ХПЭЭ в интервале энергий 5–50 эВ (рис. 3, b) были определены энергия плазмона $\hbar\omega_p$, концентрация валентных электронов n и микроплотность ρ углеродных пленок. Значения этих параметров для исследуемых пленок, а также для алмаза и графита приведены в таблице. На основании данных о микроплотности и поверхностной концентрации углерода было оценено содержание водорода на поверхности пленок, которое составляло 65–70 ат%.

Сходство оже-спектров, спектров ХПЭЭ и характеристик материала, определенных из низкоэнергетичной части спектров ХПЭЭ, для исследуемых пленок и графита, наряду с оптическими и электрическими свойствами пленок, мы объясняем тем, что пленки обладали полимероподобной структурой с высокой концентрацией sp^2 -связей C–C.

Нанесение углеродных пленок на плоские кремниевые подложки при температурах, меньших критической,

(в условиях умеренного травления водородом растущей пленки, идентичных условиям нанесения сплошного гладкого углеродного покрытия на острый эмиттер) привело к получению плоских эмиттеров типа 2, на которых наблюдались большие плотности эмиссионного тока (до 10 mA/cm^2) и значительно большее число эмиссионных центров (до 10^3 см^{-2}) по сравнению с пленками типа 1. При этом появление области равномерного распределения центров эмиссии сопровождалось скачкообразным увеличением тока эмиссии на несколько порядков, что можно видеть по ходу кривой 1 на рис. 4, и кратковременным повышением давления в измерительной камере. Распределение эмиссионных центров на пленке типа 2 приведено на рис. 5.

Уменьшение толщины пленки, осаждаемой в условиях умеренного травления, позволило получить образцы типа 3, отличающиеся от описанных выше тем, что столь же равномерное распределение центров эмиссии достигалось без скачка тока и давления при плотностях тока $\sim 0.3 \text{ mA/cm}^2$.

Энергия плазмона $\hbar\omega_p$, концентрация валентных электронов n и микроплотность ρ исследуемых углеродных пленок, алмаза и графита

Материал	$\hbar\omega_p$, эВ	n , 10^{23} см^{-3}	ρ , г/см^3
Углеродные пленки	28.5	5.8	2.73
Алмаз [4]	34.5	8.6	4.3
Графит	26	5.3	2.63

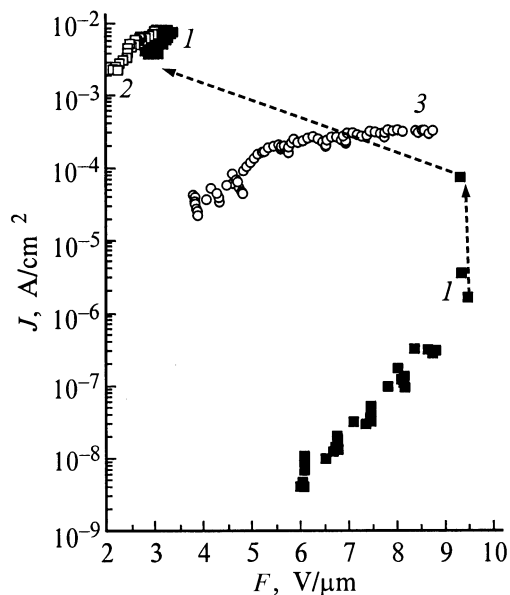


Рис. 4. Эмиссионные характеристики углеродных пленок, осажженных на плоские подложки в условиях умеренного травления водородом: 1 — пленка типа 2 при увеличении электрического поля, 2 — пленка типа 2 при снижении электрического поля, 3 — пленка типа 3.

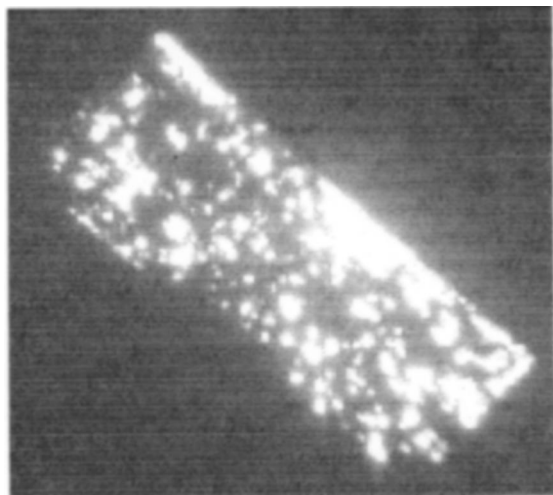


Рис. 5. Распределение эмиссионных центров на пленках типа 2 при $E = 2 \text{ кВ}/200 \text{ мкм}$.

Зависимости плотности эмиссионного тока от напряженности электрического поля углеродных пленок, осажженных на плоские подложки в условиях умеренного травления водородом растущей пленки, (тип 2 и 3) приведены на рис. 4.

Пленки типа 2 и 3 были столь же оптически прозрачными, как и пленки типа 1, и еще более высокоомными. По данным оже-электронной спектроскопии и спектроскопии ХПЭЭ, представленным на рис. 3, пленки 2 и 3 обладали, как и пленки 1, полимероподобной структурой с высокой концентрацией sp^2 -связей в

атомарной углеродной сетке. Однако вид оже-спектров и спектров ХПЭЭ этих пленок (кривые 2–1) значительно отличались от спектров пленок типа 1 (кривые 1).

Отличие оже-электронных спектров пленок типа 2 от спектров пленок типа 1 заключается в наличии дополнительных пиков в области 200–250 эВ, что, как мы предполагаем, свидетельствует о различиях в электронной структуре и об изменении окружения атомов углеродной решетки, например, за счет увеличения количества водорода. Отличие спектров ХПЭЭ пленок типа 2 от спектров пленок типа 1 заключается в сильном сдвиге максимума кривой в область меньших энергий, что означает уменьшение микроплотности и, возможно, увеличение содержания водорода в пленке.

Заметно различаются оже-спектры и спектры ХПЭЭ пленки типа 2, снятые в области максимальной концентрации эмиссионных центров (кривые 2–1), в области со средней концентрацией эмиссионных центров (кривые 2–2) и в области, где отсутствуют эмиссионные центры (кривые 2–3). Оже-спектры и спектры ХПЭЭ, снятые в области максимальной концентрации эмиссионных центров, наиболее сильно отличаются от спектров графита (кривые 3), а спектры, снятые в области, где отсутствуют эмиссионные центры, повторяют форму спектров графита.

На вопрос, какие именно структурно-химические изменения материала пленки приводят к подобным изменениям в оже-спектрах и спектрах ХПЭЭ, можно будет доказательно ответить лишь после проведения дополнительных исследований.

Заключение

1. Характер зависимости скорости роста углеродной пленки при низких температурах подложки свидетельствует о том, что плазменное водородное травление растущей углеродной пленки — существенный фактор, определяющий ход осаждения пленки при низкой температуре подложки.

2. Условия получения углеродных покрытий, повышающих эффективность эмиссии, различны для острых эмиттеров и плоских покрытий. Покрытия острых эмиттеров наносились в условиях, обеспечивающих эффективное травление водородом растущей пленки, а покрытия на плоские подложки наносились в условиях, обеспечивающих умеренное травление.

3. Все полученные углеродные пленки обладали высокой оптической прозрачностью, низкой электропроводностью и имели оже-электронные спектры и спектры ХПЭЭ, подобные спектрам графита. Это позволяет заключить, что материал пленок имеет полимероподобную структуру с высокой концентрацией sp^2 -связей С–С.

4. Отличие пленок на плоских подложках с большим числом эмиссионных центров от пленок, повышающих эффективность эмиссии острых эмиттеров, обнаруживаемое в данных оже-электронной спектроскопии и

спектроскопии ХПЭЭ, предположительно обусловлено различием в электронной структуре, окружении атомов углерода в решетке, микроплотности и содержании водорода в пленке.

5. Доказательный ответ на вопрос, какие именно структурно-химические изменения материала пленки приводят к изменению оже-электронных спектров и спектров ХПЭЭ, требует проведения дополнительных исследований.

Работа поддержана грантом INTAS 97-1754.

Список литературы

- [1] A.I. Kosarev, V.V. Zhirnov, A.J. Vinogradov, M.V. Shutov, L.V. Bormatova, E.I. Givargizov, T.E. Felner. *MRS Proc.*, **509**, 130 (1998).
- [2] A.I. Kosarev, A.S. Abramov, A.N. Andronov, A.J. Vinogradov, M.V. Shutov, M.Z. Waqar, A.N. Titkov, I.V. Makarenko. *Proc. 4th Int Symp. on Diamond Films and Related Materials (ISDF-4)* (Kharkov, 1999) p. 209.
- [3] D.A. Shirley. *Adv. Chem. Phys.*, **23**, 85 (1973).
- [4] J. Schäfer, J. Ristein, R. Graupner, L. Ley, U. Stephan, Th. Frauenheim, V.S. Veerasamy, G.A.J. Amaratunga, M. Weiler, H. Ehrhardt. *Phys. Rev. B*, **53**, 7762 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition and emission properties of carbon films

A.Y. Vinogradov, A.N. Andronov*, A.I. Kosarev, A.S. Abramov

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

* State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The carbon films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition from hexane vapor and hydrogen mixture at the substrate temperature 150–200°C on silicon tip emitters and flat substrates were studied. The films improving emission of tip emitters and the films for flat emitters were deposited under different parameters of hydrogen plasma etching. The films deposited on flat substrates and tip emitters demonstrated high optical transparency and low electrical conductivity; they had a polymer-like structure with high concentration of C–C sp^2 bonds and different characteristics of the electron structure, the carbon atoms surroundings in lattice, as well as different microdensity and hydrogen concentrations.