

06

Влияние добавления диборана на свойства плазмохимически осаждаемых углеродных пленок

© Е.Н. Шубина¹, П.А. Карасёв¹, А.И. Титов¹, О.А. Подсвиров¹,
А.Я. Виноградов², Н.Н. Карасёв³, А.В. Поздняков¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

E-mail: katerinashubina@gmail.com

Поступило в Редакцию 20 октября 2015 г. В окончательной редакции 18 июля 2016 г.

Представлены результаты исследований оптических, электрических, механических свойств алмазоподобных углеродных пленок, полученных методом плазмохимического газофазного осаждения из смеси диборана и метана в различных пропорциях. При достижении пороговой концентрации ($\sim 12\%$) диборана в рабочей смеси, в структуре пленок начинают формироваться включения новой фазы. Это приводит к нелинейной зависимости внутренних напряжений и поверхностного сопротивления получаемых покрытий от состава смеси с минимальными значениями при концентрации диборана $\sim 12\%$.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.01.44093.16031

Изучению алмазоподобных пленок (Diamond Like Carbon, DLC) уделяют пристальное внимание благодаря уникальному сочетанию оптических, механических, электрических и химико-биологических свойств данного материала [1,2]. Тонкие DLC-пленки, с одной стороны, уже применяются в промышленности в качестве различного рода оптических и защитных покрытий [3], а с другой — продолжают оставаться объектом активного исследования. Так в работе [4] продемонстрировано увеличение эффективности кремниевых солнечных элементов после напыления просветляющей DLC-пленки. Показаны перспективы их использования и для высокочувствительных тонкопленочных резистивных термометров, работающих вблизи комнатной температуры [5], для

создания оптически прозрачных инертных электродов в приложениях электрохимии [6,7], для создания датчиков давления на основе диодов Шоттки металл–DLC–полупроводник [8], в качестве антифрикционных и биологически инертных покрытий на имплантаты [9] и др. Учитывая весь комплекс свойств, можно уверенно предсказать успешное использование таких пленок и в будущем: в микро- и наноэлектронике, электрохимии, медицине и в биосенсорике. Зачастую требуются электропроводящие DLC-покрытия, а как известно, аморфный углерод существует в природе в виде полупроводника со сложной структурой, высокой плотностью собственных дефектов и очень малой проводимостью [10]. Естественным путем решения указанной проблемы может быть модификация материала путем введения примесей. Легирование можно осуществить во время процесса выращивания DLC-пленки. В зависимости от условий роста и способа легирования можно получить алмазоподобные пленки с различной структурой и свойствами. В качестве примесей чаще всего рассматривают азот, бор, фтор, фосфор, различные металлы [2]. В этом ряду особенно интересны атомы бора, поскольку бор — один из немногих лигандов, которые могут замещать углеродные атомы в алмазной решетке как геометрически (ковалентный радиус атома бора равен 0.088 nm, а атома углерода — 0.077 nm), так и энергетически [11].

Для выращивания DLC-покрытий удобно использовать метод высокочастотного плазмохимического газофазного осаждения (RF PECVD), поскольку он дает возможность нанесения углеродных пленок с широким набором разнообразных свойств при равномерном распределении внедренной примеси. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния добавления диборана (B_2H_6) в различных концентрациях к метану в реакционной смеси в процессе выращивания DLC-пленок методом RF PECVD на их механические, оптические и электрические свойства.

Использовалась система с плоскими электродами, подложки располагались на заземленном электроде. Давление рабочей смеси $CH_4 + B_2H_6$ во время процесса осаждения равнялось 30 mTorr, температура подложки 300°C. Мощность возбуждения плазмы 100 W, напряжение смещения 200 V. Данный режим был выбран как наиболее оптимальный с точки зрения качества готовых покрытий (однородность, механическая прочность и т.д.) [12,13]. Пленки выращивались на кремниевых пластинах (100) КДБ-10 размером 10 × 30 mm. Для достижения

наилучшей адгезии пленки к подложке использовалась трехступенчатая процедура предварительной обработки подложки, подробно описанная в [12]. Толщина покрытия составляла 100–200 nm, контролировалась лазерным интерферометром в процессе выращивания и дополнительно измерялась микроинтерферометром МИИ-4 на границе пленки после окончания процесса осаждения.

Спектры комбинационного рассеяния снимались на приборе Renishaw InVia Raman microscope с возбуждением на длине волны 514 nm мощностью 20 mW. ИК-спектры поглощения измерялись на фурье-спектрометре Bruker Vertex 80v. Величины остаточных напряжений рассчитывались по формуле Стони [14] на основе интерферометрических измерений радиуса кривизны подложки до и после осаждения пленки. Сопротивление покрытий определялось четырехзондовым методом на пленках, полученных на оксидированном кремнии. Для всех образцов выполнялась серия измерений на нескольких различных участках.

Добавление диборана к рабочему газу во всех случаях приводит к снижению скорости роста пленок (в несколько раз), тем сильнее, чем выше концентрация примеси.

На рис. 1 представлен ряд спектров поглощения полученных борсодержащих алмазоподобных пленок в диапазоне от 750 до 1800 cm^{-1} за вычетом спектра поглощения DLC-пленки, выращенной в идентичных условиях, но без B_2H_6 . На вставке рисунка для справки представлены исходные спектры пропускания исследуемых образцов.

Каждый полученный спектр раскладывался на четыре гауссовых пика поглощения *A*, *B*, *C* и *D*, максимумы которых возникают при минимальной концентрации B_2H_6 на 800, 1050, 1280 и 1540 cm^{-1} . Зависимости высот соответствующих пиков от концентрации диборана в рабочем газе представлены на рис. 2, *a*. Отметим, что непосредственно на спектрах пик *B* перекрывается с более интенсивным пиком на 1104 cm^{-1} , характеризующим антисимметричные колебания SiO_2 -связей [15]. Однако последний имеет существенно меньшую ширину, что позволяет их разделять.

Как видно из рисунка, пик поглощения *A* появляется при концентрации диборана $\sim 12\%$ и далее линейно растет с ее увеличением. Пик *B* также практически отсутствует до концентрации $\text{B}_2\text{H}_6 \sim 12\%$, после чего начинается резкий рост его высоты с увеличением содержания примеси. Из литературы известно, что пик *A* соответствует колебаниям

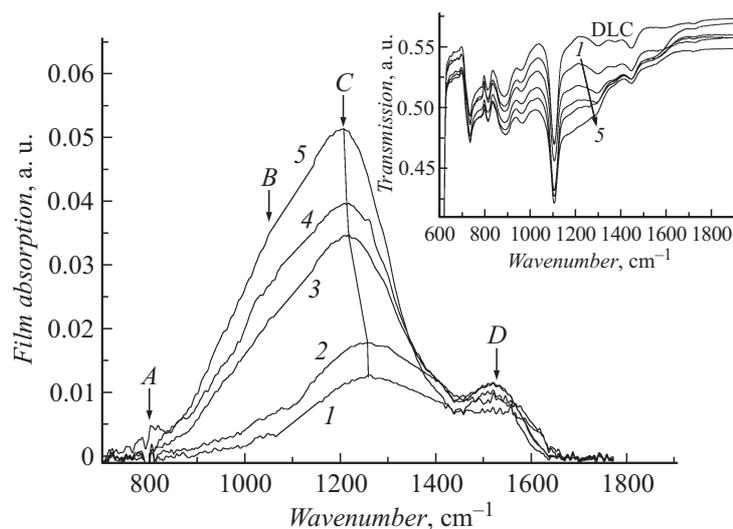


Рис. 1. ИК-спектры поглощения борсодержащих углеродных пленок, полученных при различном содержании диборана в рабочей смеси за вычетом спектра алмазоподобной пленки, выращенной из чистого метана. На вставке представлены исходные ИК-спектры пропускания тех же пленок. Цифры последовательно отвечают концентрациям 4, 10, 15, 20 и 25% диборана в смеси соответственно.

В–В-связей в аморфной сетке [16], пик *B* вызван колебаниями локализованных валентных В–С-связей в тетраэдрическом карбиде бора [16,17]. Таким образом, причина появления обоих этих пиков одна — при высоких концентрациях диборана в пленке начинает формироваться новая фаза углерод-борных соединений, вероятно, наночастицы карбида бора.

Величина максимума пика *C* линейно растет во всем диапазоне концентраций диборана в рабочей смеси. Согласно [18–20], этот пик вызван колебаниями В–С-связей в цепочках и его поведение, по-видимому, отражает линейное увеличение содержания бора в пленке. Зависимость для пика *D* также имеет линейный характер в области малых концентраций B_2H_6 , и затем выходит на насыщение после величины 15%. Эта полоса поглощения характеризует собственные В–С-колебания в цепях С–В–В или С–В–С [21]. При этом, как

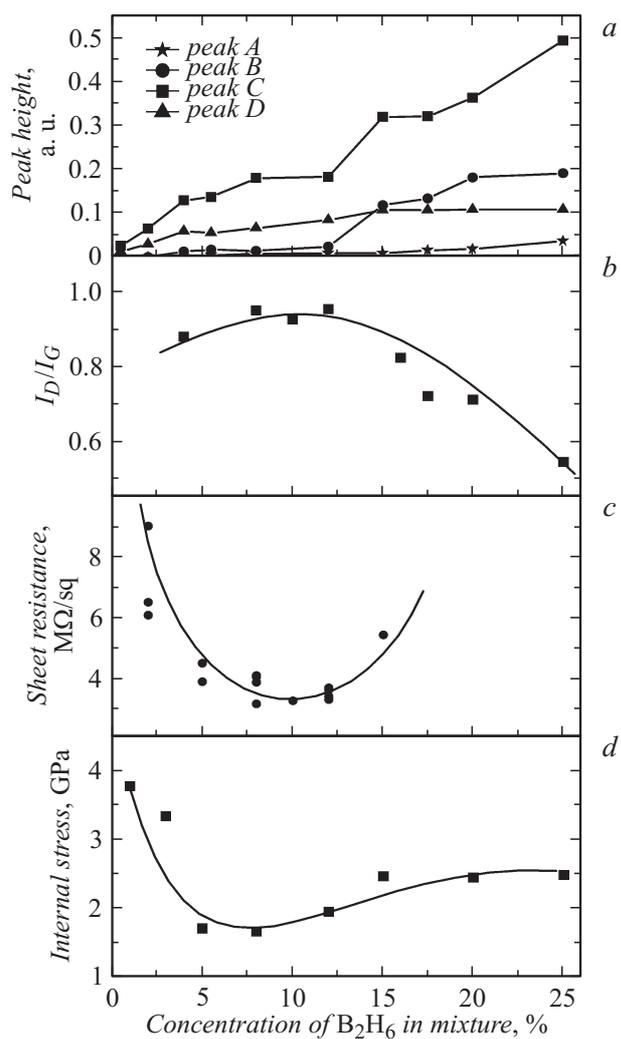


Рис. 2. Зависимости от концентрации диборана в рабочей смеси: *a* — высот пиков ИК-поглощения, *b* — отношения интенсивностей пиков *D* и *G* в спектрах комбинационного рассеяния, *c* — поверхностного сопротивления, *d* — остаточных механических напряжений борсодержащих алмазоподобных пленок.

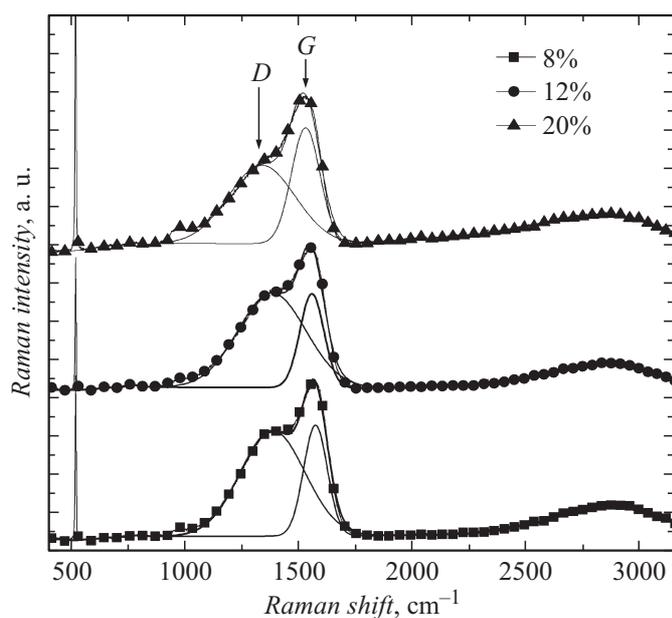


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния от пленок, выращенных при различных концентрациях диборана в рабочей смеси. Обозначены характерные *D*- и *G*-пики и приведены соответствующие разложения. Спектры раздвинуты по вертикальной оси для ясности рисунка. Символом показана только одна из 50 экспериментальных точек.

видно из рис. 1, с ростом содержания B_2H_6 в смеси происходит смещение максимумов обоих пиков *C* и *D* в сторону меньших длин волн, которое объясняется увеличением концентрации атомов бора, замещающих атомы углерода в пленке [19–22].

Таким образом, анализ полученных ИК-спектров показал, что на положение и интенсивность характерных пиков поглощения влияет как усиливающаяся с ростом концентрации диборана замещение углеродных атомов атомами бора в пленке, так и появление новых связей В–В или новой фазы.

На рис. 3 приведены спектры комбинационного рассеяния в видимом диапазоне длин волн для пленок, полученных при трех раз-

личных концентрациях диборана. Пики в районе 500 и 960 см^{-1} соответствуют рассеянию в кремниевой подложке. Также на рис. 3 четко виден характерный для аморфных углеродных пленок сложный максимум, состоящий из двух, называемых D (в районе 1330 см^{-1}) и G (в районе 1550 см^{-1}) пиков, которые отвечают возбуждению sp^2 -гибридизированных связей в пленках [23]. Для анализа поведения свойств пиков при изменении состава рабочей смеси мы использовали разложение на две гауссовы функции [23]. Зависимость отношения интенсивностей полученных пиков (I_D/I_G) от концентрации диборана представлена на рис. 2, *b*. Как видно из графика, I_D/I_G остается практически постоянным до пороговой концентрации диборана в смеси ($\sim 12\%$), после чего происходит линейное его уменьшение. Поскольку одновременно происходит сдвиг положения G -пика в область меньших значений волновых векторов, такой характер зависимости косвенно свидетельствует об увеличении концентрации sp^3 -гибридизированных связей атомов углерода [1,24].

Поверхностное сопротивление „чистой“ DLC и пленок, полученных при малых концентрациях диборана (менее 3%), имеет величину порядка нескольких сотен $\text{M}\Omega/\square$, корректно измерить которую на имеющейся у нас аппаратуре затруднительно. На рис. 2, *c* представлены зависимости поверхностного сопротивления образцов при более высоких концентрациях диборана в рабочей смеси. Из рисунка видно, что добавка B_2H_6 приводит к существенному уменьшению сопротивления. Оно достигает минимума в области 10% содержания диборана в смеси, а затем начинает расти. Сопротивление пленок, полученных при концентрациях более 15% , опять существенно возрастает.

Похожую зависимость от концентрации B_2H_6 можно наблюдать и для величины внутренних механических напряжений в пленках (рис. 2, *d*). Здесь также присутствует характерный минимум в области $10\text{--}12\%$ B_2H_6 после чего величина напряжений несколько увеличивается и выходит на насыщение.

Таким образом, исследовано влияние добавления диборана к метану в реакционной смеси в процессе выращивания на свойства алмазоподобных пленок. Обнаружено, что с ростом содержания диборана в смеси происходит практически линейное увеличение концентрации бора и содержания sp^3 -гибридизированных углеродных связей в пленке. При небольшой добавке B_2H_6 , атомы бора встраиваются в структуру покрытия, замещая атомы углерода. При достижении пороговой кон-

центрации (~ 12%) диборана в рабочей смеси, в структуре пленок начинают формироваться включения новой фазы, по-видимому, — карбида бора. Такое изменение структуры пленок приводит к наблюдающимся нелинейным зависимостям внутренних напряжений и поверхностного сопротивления от концентрации газовой смеси, с положим минимумом в области 10–12% B₂H₆.

Авторы благодарят доц. А.Н. Софронова из СПбПУ за проведение ИК-измерений.

Список литературы

- [1] *Robertson J.* // Mater. Sci. Eng. R. 2002. V. 37. P. 129.
- [2] *Erdemir A., Donnet C.* (Eds.) Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Springer Science — Business Media. LLC, 2008.
- [3] *Casiraghi C., Robertson J., Ferrari A.C.* // Mater. Today 2007. V. 10 (1–2). P. 44.
- [4] *Ismail R.A., Mousa A.M., Hassan M.A.* et al. // Opt. Quant. Electron. 2016. V. 48. P. 16.
- [5] *Sikora A., Berkesse A., Bourgeois O.* et al. // Appl. Phys. A. 2009. V. 94. P. 105.
- [6] *Zeng A., Neto V.F., Gracio J.J.* et al. // Diam. Rel. Mat. 2014. V. 43. P. 12.
- [7] *Kavana L., Zivcova Z.V., Petrak V.* et al. // Electroch. Acta. 2015. V. 179. P. 626.
- [8] *Basman N., Aslan N., Uzun O.* et al. // Microelectr. Eng. 2015. V. 140. P. 18.
- [9] *Hauert R., Thorwarth K., Thorwarth G.* // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 233. P. 119.
- [10] *Veerasingam V.S., Amaratunga G.A.J., Davis A.A.* et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 169.
- [11] *Goss J.P., Eyre R.J., Bridson P.R.* // Physics and Applications of CVD Diamond. Koizumi S., Nebel C., Nesladek M., Eds. Weinheim, German: John Wiley & Sons, 2008. P. 199.
- [12] *Подсвилов О.А., Карасев П.А., Виноградов А.Я.* и др. // Поверхность. 2010. № 3. С. 81.
- [13] *Karasev P.A., Podsvirov O.A., Karabeshkin K.V.* et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 3107.
- [14] *Stoney G.G.* // Proc. Roy. Soc. A. 1909. V. 82. P. 172.
- [15] *Boyd I.W.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. P. 418.
- [16] *Shirai K., Emura S., Gonda S.* et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 3392.
- [17] *Blum N.A., Feldman C., Satkiewicz F.G.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 41. P. 481.

- [18] *Stein H., Aselage T., Emin D.* // Proc. 10th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds. Ed. by H. Werheit. 1987. P. 322.
- [19] *Lin Shu-Han, Feldman B.J.* // Solid State Commun. 1998. V. 107. N 5. P. 239.
- [20] *Stein H., Aselage T., Emin D.* // Proc. 10th Int. Conf. on Boron, Borides and Related Compounds. AIP Conf. Proc. New York, 1991. V. 231. P. 322.
- [21] *Kuhlmann U., Werheit H., Schwetz K.A.* // J. Alloys Compd. 1992. V. 189. P. 249.
- [22] *Annen A., Sab M., Beckmann R.* et al. // Thin Solid Films. 1998. V. 312. P. 147.
- [23] *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys Rev. B. 2000. V. 61. N 20. P. 14095.
- [24] *Tamor M.A., Vassel W.C.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 3823.