

М.І. Ключ¹, А.М. Лук'янов¹, В.Д. Осовский², В.П. Темченко¹,
О.В. Гоменюк¹, Р.М. Мотренко¹

Особливості технології плазмово- та фотостимульованого осадження тонких алмазоподібних вуглецевих плівок

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, 03028, просп. Науки 41, м. Київ, 03028

² Інститут фізики НАН України, просп. Науки 46, м. Київ, 03028

Проведено систематичний аналіз варіантів конструкції модульної установки плазмово-фотостимульованого формування плівок, запропоновано оригінальну конструкцію плазмового реактора емнісного типу. На основі запропонованих конструкторських і наукових підходів виготовлено експериментальний зразок установки, проведено її наладку та випробовування. Виготовлено експериментальну партію алмазоподібних вуглецевих плівок та, з метою оптимізації технологічних режимів осадження, досліджено вплив умов формування на їх властивості.

Ключові слова: плазмово- та фотостимульоване осадження, плазмовий реактор, алмазоподібні плівки.

Стаття постуила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Серед методів отримання тонких плівок різних матеріалів великого поширення набули методи осадження з газової фази. З цих методів більшості вимог, що ставляться до тонкоплівкових і багат шарових структур, задовольняє активоване плазмою осадження з газової фази при зниженому тискові, так зване PE-CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) [1]. Плазмова стимуляція дозволяє суттєво знизити температуру процесу, але бомбардування плівки, що росте, частинками високих енергій призводить до появи в плівці радіаційних порушень. Вільним від цього недоліку є метод осадження з фотонною стимуляцією процесу (ФСП). При цьому для дисоціації і/або активації молекул газу використовується ультрафіолетове (УФ) випромінювання ламп або лазерів різного типу [2-8]. Найбільш широко використовуються ексімерні лазери [2] та ексімерні лампи [3]. Спектр матеріалів, які можуть бути отримані цим методом також дуже широкий – від плівок оксидів (Ta_2O_5 [4], SiO_2 [5], SnO_2 [6], TiO_2 [7] та ін.) до аморфних гідрогенізованих карбідокремнієвих [3] та вуглецевих [2] плівок.

До недоліків фотостимульованого методу осадження плівок можна віднести відносно низьку, порівняно з плазмовостимульованим методом, швидкість осадження плівок. Крім того, для покращення адгезії отриманої плівки до підкладки в методі PE-CVD може застосовуватись плазмова

обробка підкладки перед початком формування плівки, чого не можна реалізувати в методі з ФСП. З огляду на це, перспективним видається розробка технологічного обладнання, яке б дозволило поєднати переваги описаних методів. З іншого боку, необхідність відпрацювання технології отримання плівок з заданими властивостями вимагає проведення великої кількості відповідних експериментів. Це, в свою чергу, обумовлює потребу в розробці недорогої експериментальної установки осадження плівок, з використанням доступних серійних блоків і модулів, для наукових цілей.

Тому метою даної роботи і стала розробка установки плазмово- та фотостимульованого осадження плівок та відпрацювання відповідної технології на прикладі тонких алмазоподібних вуглецевих плівок (АПВП). Широке застосування АПВП для покращення характеристик сонячних елементів [8], холодних катодів [9], зносостійкості різних матеріалів [10, 11], модифікації властивостей поруватого кремнію [12] і обумовлює актуальність такої роботи.

І. Конструкція установки

Особливістю, що відрізняє обладнання для плазмовохімічних обробок поверхонь різноманітних матеріалів є тип реакційної камери. Її конструкція залежить від виду і способу збудження розряду, об'ємного чи планарного розташування пластин, що піддаються обробці. Відомо, що найбільш

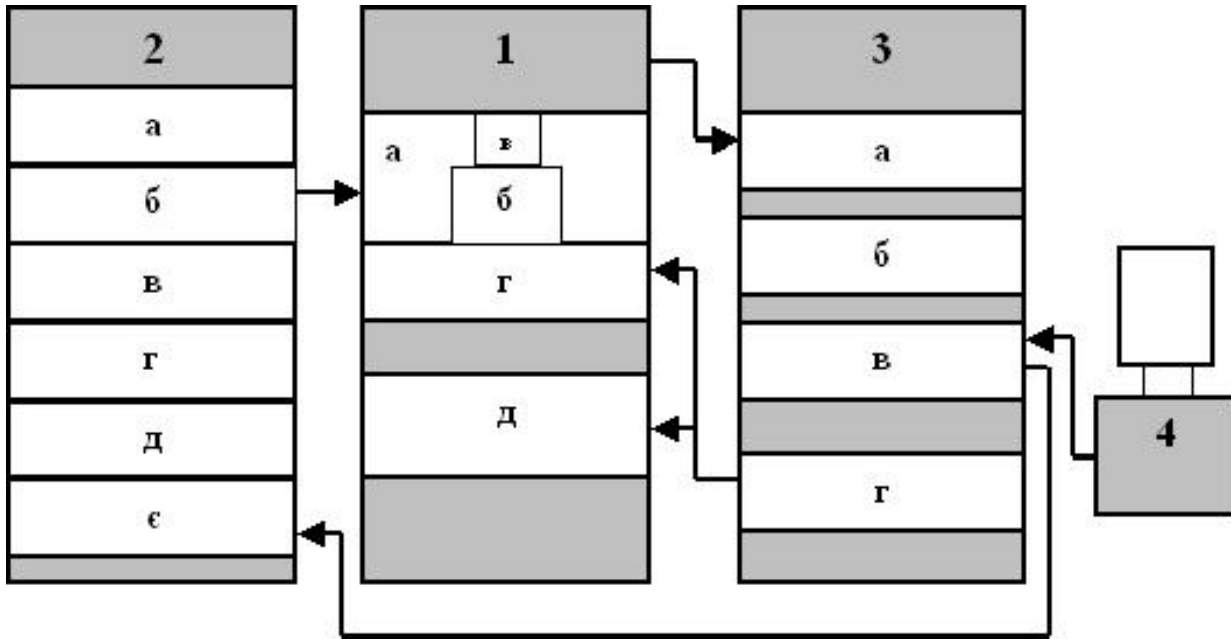


Рис. 1. Конструкція розробленої установки: 1 – модуль вакуумний: а – вакуумна камера з плазмовим реактором (б) та ексимерною ультрафіолетовою лампою (в); г – система напуску та регулювання газів; д – система відкачки з форвакуумним та дифузійним насосами. 2 – модуль ВЧ-генератора: а – блок збудження; б – блок кінцевого підсилювача потужності; в – блок живлення високовольтний; г – блок живлення низьковольтний; д – блок контролю виходу; е – блок керування і стабілізації. 3 – модуль індикації і керування: а – блок індикації; б – блок ручного керування; в – блок узгодження з комп'ютером; г – блок силових ключів. 4 – комп'ютер з монітором.

однорідними по товщині плівки можна отримати у випадку збудження розряду потенціалом високої частоти (ВЧ) [13]. Для передачі ВЧ-потужності з генератора до реакційної камери використовують як ВЧ-індуктори, так і групу обкладинок конденсатора. Якщо $R \ll L$, де R і L – діаметр і довжина реакційної камери, відповідно, то перевагу має індукційний спосіб збудження розряду; якщо ж $R > L$ – ємнісний. В індукційній системі електрони плазми рухаються по спіралі в напрямку магнітного поля, рекомбінація їх на стінках камери зумовлена амбіполярною дифузією. В ємнісних системах більша частина електронів гине на стінках камери, тому індукційний спосіб більш ефективний для утворення плазми. Проте велика неоднорідність електромагнітного індукційного ВЧ-розряду в аксіальному і радіальному напрямках є серйозною перешкодою для його застосування, там де потрібна висока рівномірність обробки підкладок по діаметру і добра відтворюваність результатів. Виходячи з останнього, при розробці і виготовленні реактора ми зупинились на конструкції з ємнісним збудженням.

Конструкційно розроблена установка складається з чотирьох частин (рис. 1): вакуумного модуля (1), модуля ВЧ-генератора (2), модуля індикації та керування (3) та комп'ютера з монітором (4). В якості модулів вакуумного та індикації і керування використані відповідні вузли серійної установки ВС-350, що випускається заводом СЕЛМІ (м. Суми). Була виконана відповідна модернізація вказаних блоків: до модуля 1 розроблено і виготовлено

систему напуску і регулювання газів, плазмовий реактор та систему УФ збудження. Модуль 2 був доповнений блоками ручного керування (б) та узгодження з комп'ютером (в). В якості модулів 1 і 3 можуть бути використані блоки будь-якого вакуумного посту з потрібним об'ємом вакуумної камери. В якості ВЧ-генератора використовувався оригінальний прилад, розроблений спеціалістами Інституту прикладної фізики НАН України (м.Суми). генератор забезпечував збудження ВЧ-розряду на частоті 13,56 МГц з потужністю до 1 кВт. Відповідні блоки узгодження, підстройки, контролю амплітуд падаючої та відбитої хвиль конструкційно знаходились в модулі ВЧ-генератора. Установка може працювати як в напів автоматичному режимі при керуванні процесом з блоку ручного керування так і в автоматичному коли керування процесом забезпечує комп'ютер через блок узгодження.

Для реакторів ємнісного типу важливими є відстань між електродами та спосіб вводу робочого газу до зони розряду, оскільки це впливає на як на властивості отриманих плівок, так і на розподіл їх характеристик (наприклад, товщини) по площині підкладки [13]. Виходячи з вищевказаних міркувань розроблено наступну конструкцію плазмового реактора (рис. 2). Реактор ємнісного типу складається з верхнього (4) і нижнього електродів (3), який може охолоджуватись водою, або, навпаки, підігріватись до необхідної температури. З цією метою був розроблений спеціальний нагрівач на основі галогенних ламп, змонтованих в кварцовому

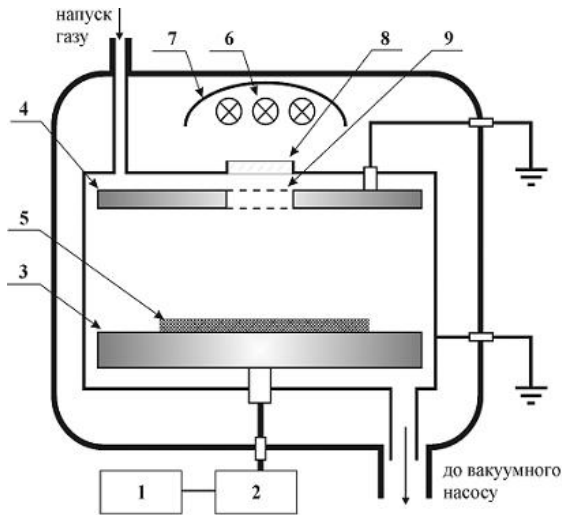


Рис. 2. Схема реактора для фотостимульованого осадження плівок: 1 – ВЧ генератор, 2 – узгоджувач пристрій, 3 – тримач підкладки (з можливістю підігріву або охолодження, 4 – анод, 5 – підкладка, 6 – ртутна лампа, 7 – рефлектор, 8 – оптичне вікно, 9 – металева сітка.

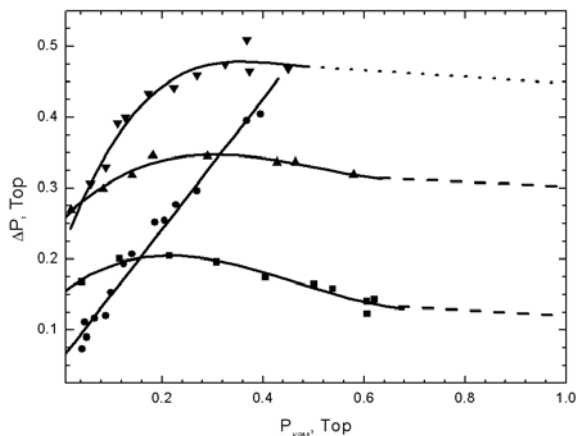


Рис. 3. Залежності надлишкового тиску в реакторі від тиску в камері для різних газів: 1 – Ag, 2 – H₂, 3 – N₂, 4 – суміш Ag:H₂:N₂:CH₄ з 20% азоту.

корпусі. Особливістю конструкції є наявність в верхньому електроді отвору, закритого металеву сіткою 9, яка має високу прозорість для світла (> 90%). З одного боку це забезпечує локалізацію плазми в об'ємі реактора, а з іншого, дає можливість вводити оптичне випромінювання в реактор без суттєвих втрат. Реактор знаходиться в корпусі, що являє собою кварцову трубу, екрановану кожухом з нержавіючої сталі. В верхній кришці реактора знаходиться оптичне вікно 8 виготовлене з кварцу, або MgF₂, в залежності від типу використаної лампи 6. На верхній кришці реактора монтується система подачі газу, а відкачка відбувається з нижньої зони реактора. Високочастотна напруга від ВЧ-генератора (1) через блок узгодження (2) подається до нижнього електроду. Газова суміш подається як з периферії, так і з центру верхнього електроду через сітчастий отвір. Крім того, що така конструкція верхнього електроду зрівнює швидкості осадження на периферії і в центрі,

вона дозволяє вводити УФ випромінювання в зону осадження.

II. Результати експерименту та їх обговорення

З конструкції реактора зрозуміло, що при використанні плазмової стимуляції процесу осадження вимірювання тиску газу безпосередньо в реакторі ускладнено. В зв'язку з цим виникає необхідність проведення порівняльних досліджень тиску газу в реакторі і безпосередньо в вакуумній камері, в якій знаходиться реактор. Такі дослідження були виконані для різних газів: H₂, N₂, Ar, суміші H₂-N₂-Ar-CH₄. Отримані результати наведено на рис. 3. З рисунку видно, що тиск газу в реакторі перевищує тиск газу в камері для всіх типів використаних газів. Важливо відзначити, що залежності величини надлишкового тиску в реакторі від тиску газу в камері для N₂, Ar та суміші газів є суттєво нелінійними. При цьому абсолютні значення надлишкового тиску і характер залежностей визначаються конструкцією вакуумної частини установки і безпосередньо реактора, а також особливостями відкачки газів з різною молярною масою [14]. Таким чином при вимірюванні тиску газу поза межами реактора необхідно проводити відповідну калібровку.

Важливою характеристикою плівок, особливо при осадженні на підкладки великої площі, є їх планарна однорідність по товщині. При цьому, у випадку використання методів осадження з газової фази, важливим є спосіб напуску робочих газів до реактора. Відомо, що при різних способах напуску (зокрема, з периферії, або з центру реактора) спостерігається суттєва товщинна неоднорідність [13]. Враховуючи цей факт, в даній роботі було

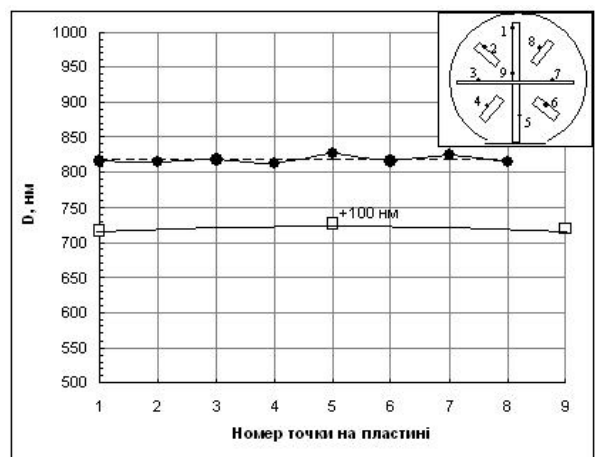


Рис. 4. Розподіл товщин по площі кремнієвої підкладки при осадженні в реакторі з отвором в центрі верхнього електроду. Умови осадження: обробка водневою плазмою – 5 хв., 38 Па (0,28 мм рт.ст.), потужність – 200 Вт; осадження з суміші H₂:N₂:Ar:CH₄ = 0,1:0,45:0,05:0,15, 10 хв., 75 Па (0,56 мм рт.ст.), потужність – 200 Вт.

досліджено планарний розподіл товщини алмазоподібних вуглецевих плівок, осадженої на кремнієву пластину діаметром 100 мм. Як вже відзначалось вище, напуск газу проводився в комбінованому варіанті – з периферії і центру верхнього електроду одночасно. Плівка а - С:Н була отримана методом плазмохімічного осадження з суміші газів $H_2-N_2-Ar-CH_4$ при кімнатній температурі підкладки. Застосовувалась ВЧ (13,56 МГц) плазмова стимуляція процесу. Потужність розряду становила 100 Вт, тиск газу в камері – 106 Па (0,8 Тор), час осадження – 15 хвилин. Розподіл товщини плівки по площині підкладки вимірювався за допомогою лазерного еліпсометра ЛЭФ-3М та профілометра Dectak. Профілометром вимірювалась висота сходинки на границі плівка-чиста область підкладки, для чого перед осадженням частина підкладки була закрита масками (вставка до рис. 4). Розподіл по товщині вимірювався як вздовж діаметра підкладки, так і по її периметру, приблизно на відстані 40 мм від центру. Результати представлені на рис. 4. З аналізу отриманих результатів випливає, що відносна неоднорідність товщини плівки не перевищує 1,5%, що є гарним результатом для плівок, отриманих на підкладках такого діаметру.

Висновки

Під час виконання роботи було проведено

систематичний аналіз варіантів конструкції установки плазово-фотостимульованого формування плівок, запропоновано оригінальну конструкцію плазового реактора ємнісного типу, проведено осадження алмазоподібних вуглецевих плівок на кремнієві підкладки та аналіз їх властивостей.

Показано, що розроблена установка дозволяє отримувати алмазоподібні вуглецеві плівки з високою планарною однорідністю по товщині.

Розроблені установка та технологія можуть знайти широке застосування для розробки сучасних технологій формування і модифікації плівок як складових частин оптичних, мікро- та оптоелектронних приладів.

Робота виконана в рамках теми №21 “Модульна установка плазово-фотостимульованого формування плівок з надтвердих матеріалів” міжвідомчої ради з наукового приладобудування при Президії НАН України.

Ключі М.І. – д. фіз.-мат. н., професор, провідний науковий співробітник;
Лук'янов А.М. – аспірант;
Осовський В.Д. – науковий співробітник;
Темченко В.П. – науковий співробітник;
Гоменюк О.В. – науковий співробітник;
Мотренко Р.М. – студент.

- [1] Б.С. Данилин. *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок*. М. Энергоатомиздат, 328 с. (1989).
- [2] A. Crunteanu, M. Charbonnier, M. Romand et al. Optical and morphological properties of laser photo-deposited hydrogenated CN_x thin films // *Applied Surface Science*, **168**, pp.48-50 (2000).
- [3] X. Redondas, P. González, B. Leon et al. Dependence on the C_2H_2 and SiH_4 gas mixture of the Si-C film properties obtained by excimer lamp chemical vapor deposition // *Surface and Coatings Technology*, **100-101**, pp.160-163 (1998).
- [4] J.-Y. Zhang, B. Lim, I.W. Boyd. Deposition and annealing of tantalum pentoxide films using 172 nm excimer lamp // *Applied Surface Science*, **154-155**, pp.382-386 (2000).
- [5] K. Kurosawa, N. Takezoe, H. Yanagida et al. Silica film preparation by chemical vapor deposition using vacuum ultraviolet lamps // *Applied Surface Science*, **168**, pp. 37-40 (2000).
- [6] S. Tamura, T. Ishida, H. Magara et al. Influence of UV light irradiation on film thickness distribution of tin oxide films by photochemical vapour deposition // *Applied Surface Science*, **169-170**, pp.425-427 (2000).
- [7] E. Halary, G. Benvenuti, F. Wagner et al. Light induced chemical vapour deposition of titanium oxide thin films at room temperature // *Applied Surface Science*, **154-155**, pp.146-151 (2000).
- [8] N.I. Klyui, V.G. Litovchenko, A.G. Rozhin et al. Silicon solar cells with antireflection diamond-like carbon and silicon carbide films // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **72**, pp.597-603 (2002).
- [9] A.A. Evtukh, V.G. Litovchenko, N.I. Klyui et al. Field emission properties of doped DLC and SiC films // *Phys. Low-Dim. Struct.*, **3/4**, pp. 87-97 (2002).
- [10] N.I. Klyui, O.B. Korneta, V.G. Litovchenko, A.V. Makarov, L.V. Neselevska, V.N. Dikusha et al. Improvement of degradation stability of diamond-like carbon films by nitrogen doping // *Proceed. of Priborinform-2002 Int. conf.*, Sevastopol, (2002).
- [11] H.-C. Tsai, D.B. Bogy. Characterization of diamond like films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording // *J.Vac.Sci.Technol.*, **A5(6)**, pp. 3287-3312 (1987).
- [12] V.A. Makara, N.I. Klyui, A.G. Rozhin et al. Porous silicon photoluminescence modification by surface treatments and impregnation of carbon based nanoclusters // *Phys. Stat. Sol.*, **197(2)**, pp. 355-359 (2003).
- [13] X. Ясуда. *Полимеризация в плазме*. Пер. с англ. М. Мир, 376 с. (1988).

- [14] Е.Т. Кучеренко. *Справочник по физическим основам вакуумной техники*. К. изд. Объединение „Вища школа”, 264 с.(1981).

N.I. Klyui¹, A.N. Lukyanov¹, V.D. Osovskiy², V.P. Temchenko¹,
O.V. Gomenyuk¹, R.M. Motrenko¹

Peculiarities of Technology for Plasma- and Photo-stimulated Deposition of Thin Diamond-like Carbon Films

¹*V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics National Academy of Sciences of Ukraine,
41 Nauki avenue, Kiev, Ukraine, 03028, E-mail: klyui@isp.kiev.ua*

²*Institute of physics National Academy of Sciences of Ukraine, Nauki avenue 46, Kiev, Ukraine, 03028*

Systematic analysis of construction types of module setup for plasma-photostimulated deposition of films has been performed. An original construction of capacitive plasma reactor was proposed. On the base of proposed design and scientific approaches an experimental sample of the setup was produced. The arrangement and test of the setup were performed. An experimental batch of diamond-like carbon films was obtained. The effect of the deposition regimes on the films properties was studied to optimize the deposition regimes for the films formation.

Keywords: Plasma- and photostimulated deposition, plasma reactor, diamond-like films.