

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК В ВЧ РАЗРЯДЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Н.Н.Никифоренко, А.А.Лабуда, М.П.Самцов

Белорусский государственный университет, г. Минск, ул. Курчатова, 1, тел. 278-90-27

Описана высокочастотная вакуумно-плазменная установка и технология выращивания тонких алмазных поликристаллических плёнок глобулярной формы с хорошими термочувствительными свойствами. Рассмотрены особенности применения спектроскопии комбинационного рассеяния света для контроля микроструктуры и фазового состава получаемых плёнок.

1. Введение

За последние 15 лет определилась перспектива применения поликристаллических алмазных и алмазоподобных углеродных плёнок, как нового материала с уникальными свойствами, для разработки приборов и датчиков в области электроники [1]. Поэтому актуальной является разработка технологий с хорошими технико-экономическими показателями для синтеза алмазных или алмазоподобных плёнок электронного качества. Вместе с тем выращивание плёнок с необходимыми техническими параметрами и приемлемой себестоимостью возможно, по-видимому, только при использовании плазмы высокочастотного или сверхвысокочастотного разряда [1]. Настоящая работа основана на использовании одного из наиболее эффективных методов выращивания плёнок – в высокочастотном разряде низкого давления. Цель работы – отработка технологии выращивания алмазных поликристаллических тонких плёнок с термочувствительными свойствами, отличающуюся низким энергопотреблением и расходом материалов. Для минимизации себестоимости плёнок и инерционности их реагирования на изменение температуры ставилась цель синтезировать весьма тонкие плёнки — 0,2-0,5 мкм.

2. Основная часть

Созданная экспериментальная технологическая высокочастотная установка включает: реактор (реакционно-разрядную камеру) с емкостным типом возбуждения разряда; высокочастотный генератор мощностью около 0,3 кВт; систему откачки реактора, состоящую из последовательно соединённых вакуумного механического пластинчато-роторного насоса, форвакуумного металлического баллона и дросселя в виде сопла с электромагнитным приводом; систему газонапуска; источник питания нагревателя подложек; вакуумметр термопарный. В качестве плазмообразующего газа используются пары легколетучих углеводородсодержащих жидкостей, таких, как метанол (CH_3OH), этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) и т. п. Применение этих жидкостей позволяет синтезировать плёнки при наиболее простой, экономичной и надёжной системе газонапуска, обеспечивая высокую воспроизводимость состава плазмы.

Важнейшая часть установки – разработанный плазменный реактор [2], конструкция которого во многом определяет кинетические

условия синтеза (выращивания) плёнок. Локализация разряда у поверхности подложек обеспечивает осуществление процессов при относительно низкой мощности разряда. Введение в конструкцию магистрали вакуумной откачки дросселирующего сопла позволяет повысить коэффициент использования плазмообразующего газа и степень его активации за счет увеличения времени пребывания молекул в газоразрядной плазме. При осуществлении техпроцессов без дросселирующего элемента синтезировались только алмазоподобные углеродные плёнки (типа i-C), а при его использовании удалось выращивать алмазные поликристаллические плёнки толщиной около 300 нм в течение 30 мин. Расход паров метанола при этом составлял величину порядка $0,02 \text{ см}^3/\text{с}$ (примерно $0,03 \text{ мг/с}$).

Разработанный технологический процесс синтеза тонких плёнок с термочувствительными свойствами имеет две основные стадии. Первая включает откачку реактора, его прогрев и очистку внутренних частей и поверхности подложек разрядом, зажигаемым в остаточной атмосфере. Вторая стадия – это процесс выращивания плёнки в течение 30-120 мин при разряде в парах метанола (рабочее давление порядка 80 Па, температура подложек около 1000 К). Плёнки выращивались на подложках размером $20 \times 10 \text{ мм}$, изготовленные из пластин ситалла СТ 50-1, керамики ВК 94-1, кремния КДБ-4,5 и КЭФ-20 кристаллографической ориентации (100), а также из пластин кремния покрытых слоем нитрида кремния толщиной 0,2 мкм. Подложки имели толщину до 1 мм и подвергались плазменной обработке по три одновременно. Мощность высокочастотного разряда составляла около 200 Вт. Подложки помещались на графитовый нагреватель, покрытый тонкой (0,4 мм) кремниевой пластиной, что позволяло минимизировать взаимодействие плазмы с поверхностью графитового нагревателя и выравнивать температуру по поверхности подложки.

Контроль микроструктуры и фазового состава полученных образцов плёнок осуществлялся с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [3, 4]. В зависимости от условий выращивания плёнок выявлено три основных типа плёнок, которым соответствуют характерные спектры КРС, представленные на рис.1. Алмазоподобные плёнки типа a-C (кривая 1) получены



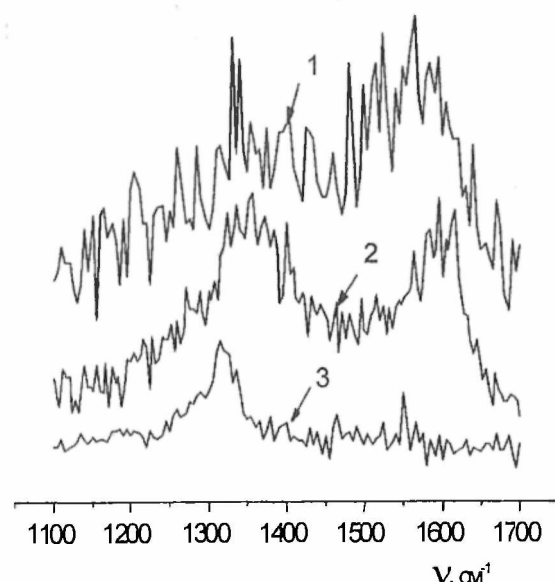


Рис. 1. Спектры КРС выращенных плёнок.
1, 2 – алмазоподобные, 3 – поликристаллический алмаз.

при использовании в качестве плазмообразующего газа паров метанола, а также метанола с добавками водорода и паров воды, причём, резистивный подогрев подложек отсутствовал. Эти плёнки имеют хорошую механическую прочность и адгезию к кремниевой подложке (не царапаются или весьма трудно царапаются стальной иглой). В случае подогрева подложек до температуры порядка 900-1000 К и применения в качестве рабочего газа паров ацетона получают плёнки типа i-C (стеклоуглерод) которым соответствует характерный спектр КРС (кривая 2). Аналогичные плёнки синтезируются и при использовании метанола, если вместо стальной крышки локализатора разряда установлена графитовая. Следует отметить, что полученные i-C-плёнки не обладают механической прочностью и легко царапаются стальной иглой. При использовании паров чистого метанола и подогреве подложек до температуры порядка 1000 К; получен ряд образцов плёнок (кривая 3), структура которых может быть идентифицирована как поликристаллический алмаз. При определении соотношения алмазной и графитовой составляющих в осажденных плёнках следует иметь в виду, что эффективность КРС для алмаза в 55 раз ниже, чем для графита [4]. Поэтому интерпретация спектров КРС для относительно тонких плёнок (в нашем случае порядка 200-500 нм) должна иметь некоторые особенности в сравнении с анализом более толстых плёнок, порядка нескольких микрон и более. Отсутствие на спектрах алмазоподобных углеродных плёнок алмазной линии на частоте порядка 1330 см^{-1} обусловлено относительно низкой чувствительностью метода к алмазной микроструктуре, чем к алмазоподобной.

Проведённая спектроскопия КРС плёнок выявила первоначально три основных особенности:

- характерные спектры алмазоподобных плёнок типа a-C и i-C не меняются при повторной

регистрации после длительного (недели или месяцы) хранения образцов в бумажной упаковке, спектры имеют одинаковый (подобный) вид для серии образцов, полученных в одном и том же технологическом режиме;

- для серии образцов плёнок, выращенных по технологии получения алмазных поликристаллических покрытий, в том числе и для образцов – близнецов, полученных в одном техпроцессе, регистрируются наряду с упомянутым спектром 3 рис. 1 и спектры с иным соотношением интенсивностей алмазной линии, шумов и линии атмосферного кислорода 1550 см^{-1} (рис.2);
- при повторной регистрации спектров КРС для алмазных поликристаллических плёнок после их длительного хранения наблюдается уменьшение соотношения интенсивности алмазной линии и амплитуды шумов, вид спектра может трансформироваться от таких, как 3 рис.1 и 1, 2 рис.2 до таких, как 3, 4 рис.2.

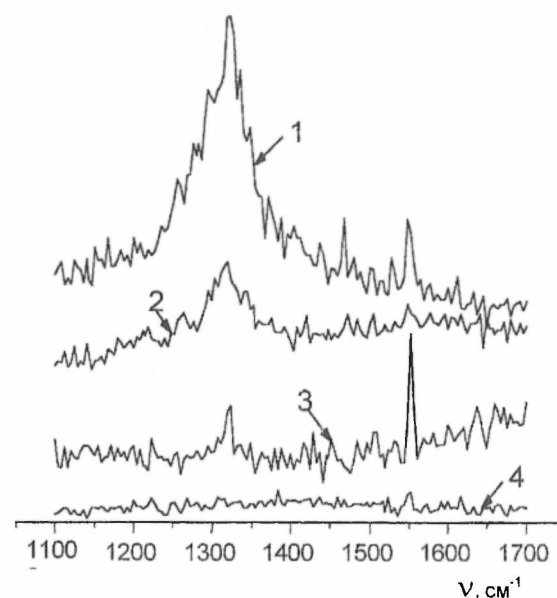


Рис. 2. Спектры КРС поликристаллических алмазных плёнок глобулярной формы.

Данные особенности объясняются, по нашему мнению, вышеотмеченной относительно низкой чувствительностью спектроскопии КРС к алмазной микроструктуре и, следовательно, весьма критичным влиянием адсорбции и хемосорбции различных частиц из окружающей среды на поверхности плёнок.

Спектры 1-3 рис.2, несомненно, соответствуют алмазным поликристаллическим плёнкам глобулярной формы (характерный размер глобул по результатам электронной микроскопии составляет величину порядка 200-300 нм). В спектрах максимум алмазной линии находится на частоте около 1320 см^{-1} , что можно объяснить относительно малым размером кристаллитов (глобул). Такая интерпретация основывается на ре-

зультатах сопоставления данных, полученных методами электронного парамагнитного резонанса и спектроскопии КРС [3], которое показало, что с увеличением содержания поверхностных дефектов (разорванных С-С связей), то есть с уменьшением размера зёрен алмазного порошка, частота линии КРС уменьшается от величины 1332 см^{-1} (соответствующей монокристаллическому алмазу) до 1318 см^{-1} . Алмазная линия спектра 3 сравнима по величине с шумами и линией атмосферного кислорода 1550 см^{-1} , что свидетельствует о приближении к пределу чувствительности метода КРС, вследствие чего на ряде образцов эта линия не была чётко зарегистрирована - спектр 4. Такие спектры однозначно свидетельствуют о том, что соответствующая плёнка не является алмазоподобной типа i-C или a-C, так как характерные спектры были бы уверенно зарегистрированы. Таким образом, подобные спектры 3 или 4, по-видимому, также соответствуют тонким алмазным поликристаллическим плёнкам глобулярной формы.

Исследование микроструктуры и фазового состава полученных плёночных покрытий на подложках из ситалла методом спектроскопии КРС (рис. 3) дало возможность убедиться, что синтезированные тонкие углеродные плёнки представляют собой поликристаллический алмаз глобулярной формы. Следует отметить, что применить

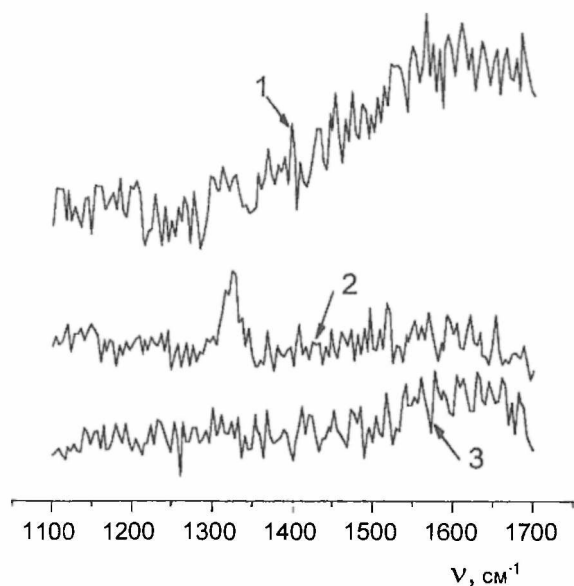


Рис. 3. Спектры КРС при использовании подложек из ситалла. 1 – подложки из ситалла; 2, 3 – образцов плёнок.

спектроскопию КРС для образцов на подложках из высокоглинозёмистой керамики ВК 94-1 не представляется возможным вследствие сильной флуоресценции керамики, а для образцов с подслоем нитрида кремния весьма затруднительно

ввиду интенсивного спектра КРС нитрида кремния. Вместе с тем, представленные спектры рис.3 доказывают, что на ситалле (иной тип керамики) вполне возможно зарегистрировать характерный (ярко выраженный) для поликристаллической алмазной плёнки спектр, не смотря на довольно интенсивный спектр КРС ситалла в данной спектральной области (спектр 1 рис.3). Полученные результаты убеждают, что для контроля с помощью спектроскопии КРС фазового состава плёнок лучше всего использовать кремниевые подложки, которые могут быть применены в качестве спутниковых образцов и иметь относительно малые размеры.

Для определения термочувствительных свойств плёнок была отработана методика формирования невыпрямляющих контактов. Контактные площадки на противоположных концах образцов (шириной около 4 мм), состоящие из подслоя титана (0,1 мкм) с пассивирующим слоем нитрида титана (0,2 мкм), были сформированы методом вакуумно-плазменного магнетронного нанесения. Структуры с контактами на основе титана подвергались отжигу в вакууме при температуре порядка $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 25 мин. Температурная зависимость электросопротивления плёнок определялась в диапазоне от минус $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плюс $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в отдельных случаях до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Установлено, что полученные образцы плёнок имеют весьма сильную монотонно убывающую зависимость электросопротивления от температуры, что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости плёнок и перспективности их использования для разработки термодатчиков. Температурный коэффициент сопротивления для полученных плёнок в диапазоне температур от минус $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плюс $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет величину от 0,5 до 2,7 %/градус.

Заключение

Отработана технология выращивания тонких алмазных поликристаллических плёнок (глобулярной формы), отличающаяся низким энергопотреблением и расходом материалов. Плёнки обладают высокой термочувствительностью, что указывает на перспективность использования данной технологии при создании термисторов и датчиков температуры. Выявлены характерные особенности спектров КРС для полученных тонких плёнок.

Список литературы

1. Блинов Л.М., Гуляев Ю.В., Долгопатев А.В., Шипов И.П. // Радиотехника и электроника.-1996.-Т.41.-№4.-С.389.
2. Никифорова Н.Н., Лабуда А.А., Ткачев И.П., Бондарёнок В.П. // Вестник БГУ.-1999.-№1.-С.22.
3. Андреев В.Д., Начальная Т.А., Созин Ю.И., Семёнович В.А., Гончаров А.Ф., Габрусенок Е.В. // Техника средств связи. Серия: Технология производства и обслуживания.-1991.-Вып.4.-С.18.
4. Рассеяние света в твердых телах. Под. ред. Кардона М. и Гюнтеродта Г. Вып. 3. – М.: Мир., 1985.-570 с.

THE TECHNOLOGY OF THE TERMOSENSITIVE POLYCRYSTALLINE DIAMOND FILMS PREPARED BY RF LOW-PRESSURE DISCHARGE

N.N.Nikiforenko, A.A.Labuda, M.P.Samtsov
Belarussian State University, Minsk, Kurchatova, 1, tel. 278-90-27

The reliable high-frequency vacuum-plasma installation for diamond polycrystalline and diamond-like carbonic films synthesis was created. The process of film synthesis is carried out in the high-frequency of low pressure gas discharge in vapours of methanol, ethanol or acetone. The installation is characterised by low energy and vapours of a working liquid consumption. The technology of thin diamond polycrystalline films deposition (in globular form) with a high temperature factor from 0,5 up to 2,7 %/degree over the range of temperatures from -20 °C to +150 °C is developed. The main features of the Raman spectrum of the polycrystalline diamond thin films (200 – 500 nm) have been studied.

