

61:03-5/11-2

ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



ШЕВЧУК СЕРГЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ

**МЕТОД РЕАКТИВНОГО ИОННО-ЛУЧЕВОГО СИНТЕЗА  
ТОНКИХ ПЛЕНОК НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ПУЧКОВ  
ИОНОВ**

Специальность 05.27.01 — “Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах”

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
д.т.н., проф. Маишев Ю.П.

Москва 2002 г.

## СОДЕРЖАНИЕ.

<b>Введение.</b>	<b>Общая характеристика работы.</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1.</b>	<b>Анализ методов осаждения и свойств тонких пленок, используемых в технологии микроэлектроники.</b>	
Введение.	Ионно-лучевая обработка в технологии микроэлектроники.	9
§1.	Общая характеристика основных типов технологических ионных источников.	11
§2.	Методы осаждения тонких пленок.	21
§3.	Анализ свойств алмазоподобных пленок, полученных различными методами.	27
§4.	Влияние параметров процесса получения на свойства алмазоподобных пленок.	34
Выводы.		40
<b>Глава 2.</b>	<b>Исследование электрофизических параметров ионного источника с замкнутым дрейфом электронов "Радикал-М250".</b>	
§1.	Экспериментальное технологическое оборудование и методика проведения экспериментов.	44
§2.	Исследование ионно-оптической системы источника ионов "Радикал-М250".	56
§3.	Нейтрализация низкоэнергетичных широких пучков ионов высокой интенсивности.	74
Выводы.		79
<b>Глава 3.</b>	<b>Зависимость процесса обработки от технологических параметров.</b>	
§1.	Исследование процесса нанесения тонких пленок непосредственно из пучков ионов.	80
§2.	Исследование процесса очистки поверхности пучками ионов инертных и химически активных веществ.	85
§3.	Исследование зависимости распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка от технологических параметров.	88
§4.	Модель механизма реактивного ионно-лучевого синтеза тонких пленок непосредственно из пучков ионов.	101
Выводы.		106

<b>Глава 4.</b>	<b>Исследование свойств тонких пленок, полученных осаждением непосредственно из пучков ионов.</b>	
§1.	Методика исследования свойств и осаждения тонких пленок из пучков ионов углеводородов и кремнийорганических соединений.	108
§2.	Исследование свойств тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов углеводородов.	113
§3.	Исследование свойств тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов кремнийорганических соединений.	125
§4.	Анализ свойств тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов углеводородов и кремнийорганических соединений.	139
Выводы.		146
<b>Глава 5.</b>	<b>Практическое применение метода реактивного ионно-лучевого синтеза для создания структур твердотельной электроники.</b>	
§1.	Формирование просветляющих покрытий элементов солнечных батарей.	147
§2.	Комфорное запыление тренчей.	149
Выводы.		151
	<b>Заключение.</b>	152
	<b>Список цитируемой литературы.</b>	154
	<b>Приложение №1.</b>	160

## ***Введение. Общая характеристика работы.***

Настоящая диссертация посвящена проблеме развития метода реактивного ионно-лучевого синтеза (РИЛС) тонких пленок непосредственно из широких низкоэнергетичных пучков ионов высокой интенсивности, формируемых ионным источником (ИИ) с замкнутым дрейфом электронов.

Актуальность работы обусловлена совершенствованием технологии нанесения тонких пленок с заданными свойствами для твердотельной электроники, а также высоким уровнем современных требований к функциональным тонкопленочным слоям, используемым в микро- и нанoeлектронике.

В микроэлектронике ионно-лучевая обработка (ИЛО) нашла применение в начале 70-х годов, когда был освоен метод ионно-лучевого травления (ИЛТ) материалов пучками ионов аргона. Дальнейшее развитие ИЛО было связано с разработкой методов реактивного ионно-лучевого травления (РИЛТ) и осаждения тонких пленок распылением материала мишени пучками ионов<sup>1</sup>.

Метод реактивного ионно-лучевого синтеза тонких пленок непосредственно из пучков ионов химически активных веществ, исследованию которого посвящена данная работа, представляется одним из перспективных методов нанесения функциональных слоев, используемых при создании структур твердотельной электроники, в связи с рядом принципиальных достоинств по отношению к существующим методам получения тонких пленок в вакууме.

Недостатки наиболее распространенных методов (распыление или испарение материала мишени, плазмостимулированные методы) связаны с ограниченными возможностями управления энергией осаждаемых частиц, переносом вещества к подложке по закону "косинуса" и трудностями контроля количества осаждаемого вещества.

Для управления электрофизическими, оптическими и механическими свойствами формируемых слоев необходимо изменять энергию, величину, состав и направленность потока осаждаемых частиц. Такими возможностями обладает метод РИЛС, отличительными особенностями которого являются:

- ускорение ионов до требуемой энергии и формирование пучка осуществляются в ионно-оптической системе источника ионов, при этом энергия ионов определяется лишь ускоряющим напряжением источника и может составлять десятки или сотни эВ, что позволяет синтезировать тонкие пленки, управление свойствами которых осуществляется изменением энергии ионов пучка;
- пространственная направленность при условии малой расходимости ионного пучка позволяет проводить процессы травления и нанесения

пленок на структуры сложного профиля, что важно, например, при создании ультрабольших интегральных схем с многоуровневой металлизацией;

- доля ионной компоненты в потоке осаждаемого вещества достигает 100 %, что позволяет осуществлять строго дозированный перенос вещества к подложке посредством контроля в процессе осаждения плотности тока ионов пучка.

Развитие метода РИЛС требует проведения исследований и разработки ионных источников производственного назначения и ионно-лучевых систем для нанесения и травления тонкопленочных покрытий, используемых при создании структур твердотельной электроники.

Современные тенденции развития микро- и нанoeлектроники выдвигают ряд требований к ИИ, используемым в технологических целях: возможность независимого управления величиной плотности потоков частиц  $j$  и их энергии  $E$  в широком диапазоне ( $j$  до нескольких мА/см<sup>2</sup>,  $E$  до 1000 эВ); высокая однородность ионных пучков на большой площади; широкая номенклатура рабочих веществ и возможность длительной работы с химически активными газами; низкие давления в рабочей камере; простота конструкции и надежность в эксплуатации.

Наиболее полно этим требованиям удовлетворяют ИИ, принцип действия которых основан на ионизации газо-, парообразного вещества в условиях замкнутого дрейфа электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях, реализованный в ИИ семейства “Радикал”<sup>2</sup>. Ионные источники “Радикал” достаточно хорошо зарекомендовали себя в технологических операциях ИЛТ и РИЛТ<sup>3</sup>. Перспективность их использования в методе РИЛС для осаждения тонких пленок непосредственно из пучков ионов обуславливает необходимость оптимизации ионно-оптической системы источника ионов с целью установления соответствия параметров ионных пучков требованиям, предъявляемым к процессам формирования тонкопленочных покрытий в технологии микро- и нанoeлектроники.

Таким образом, цель диссертационной работы заключается в исследовании метода реактивного ионно-лучевого синтеза тонких пленок непосредственно из пучков ионов и свойств осажденных тонкопленочных покрытий, используемых в качестве функциональных слоев твердотельной электроники.

Конкретная цель работы – разработка процесса осаждения тонких пленок с заданными свойствами непосредственно из широких низкоэнергетичных пучков ионов высокой интенсивности, формируемых ионным источником с замкнутым дрейфом электронов, и управление свойствами осаждаемых тонких пленок посредством изменения параметров ионных пучков в процессе осаждения.

При этом решались следующие задачи:

1. Исследование электрофизических параметров ионного источника "Радикал-М250":
  - управление распределением ионов пучка по энергиям;
  - оптимизация ионно-оптической системы источника;
  - токовая нейтрализация низкоэнергетичных широких пучков ионов высокой интенсивности.
2. Исследование влияния технологических параметров на процесс осаждения тонких пленок:
  - исследование зависимости скорости осаждения тонких пленок и травления обрабатываемой поверхности от плотности тока и энергии ионов пучка;
  - исследование зависимости равномерности обработки от электрофизических параметров ионных пучков и конструктивных особенностей ИИ.
3. Разработка технологии осаждения тонких пленок из пучков ионов углеводородов и кремнийорганических веществ и исследование свойств полученных покрытий.
4. Установление взаимосвязи между свойствами пленок, составом исходных веществ, параметрами ионных пучков и технологических режимов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Исследован процесс реактивного ионно-лучевого синтеза композитных тонких пленок непосредственно из широких низкоэнергетичных пучков ионов высокой интенсивности. Разработана методика управления свойствами тонких функциональных слоев при создании структур твердотельной электроники посредством независимого изменения энергии ионов пучка, интенсивности, направленности и состава пучков ионов.
2. Исследовано влияние параметров низкоэнергетичных широких пучков ионов высокой интенсивности на оптические свойства алмазоподобных (АПП) и кремнийсодержащих углеродных пленок, полученных осаждением непосредственно из пучков ионов. Установлена зависимость оптической ширины запрещенной зоны, показателя поглощения и показателя преломления тонкопленочных слоев от энергии и интенсивности ионов пучка.
3. Разработана феноменологическая модель процесса реактивного ионно-лучевого синтеза тонких пленок, дающая объяснение механизму осаждения непосредственно из широких низкоэнергетичных пучков ионов высокой интенсивности на основе представления об основных компонентах ионно-пучковой плазмы и физических явлениях на обрабатываемой поверхности.
4. Установлена линейная зависимость скорости осаждения тонких пленок непосредственно из пучков ионов от плотности ионного тока, указывающая на независимость процесса осаждения от нейтральной

составляющей потока осаждаемого вещества, что позволяет осуществлять точный контроль процесса роста пленки, основываясь на измерении плотности тока пучка непосредственно в процессе осаждения.

5. Проведено исследование изменения параметров ионных пучков, формируемых ИИ с многоячейстой ионно-оптической системой (ИОС), при модификации ИОС посредством изменения взаимного расположения электродов. Установлено, что механизмом, определяющим энергетические параметры и интенсивность ионных пучков, является изменение зоны эффективной ионизации вещества в ускоряющем зазоре источника. Разработан метод управления электрофизическими параметрами ионных пучков посредством изменения геометрии ячейки ионно-оптической системы источника, позволяющий осуществлять формирование ионных пучков с заданными значениями средней энергии и интенсивности ионов пучка.
6. Предложен и развит метод управления распределением плотности тока пучка вдоль диаметра пучка посредством изменения напряженности магнитного поля в ячейке, способа подачи и интенсивности потока газа в источник. Показано, что распределение плотности тока пучка вдоль диаметра пучка зависит от состава рабочего вещества вследствие справедливости фундаментального соотношения для молекулярного течения газа в пространстве между электродами ИИ.
7. Экспериментально установлено, что распределение ионов по энергиям в пучке не является моноэнергетичным. Показано влияние геометрии ИОС, режимов обработки, состава рабочего вещества на формирование функции распределения ионов по энергиям в пучке.

#### Практическая значимость работы.

Проведена оптимизация ионно-оптической системы источника ионов "Радикал-М250" по критериям: распределение ионов по энергии в пучке, интенсивность пучка ионов, соотношение тока пучка и тока разряда.

Разработан многопучковый ионный источник, формирующий ионный пучок со средней энергией ионов в пучке до 500 эВ, плотностью тока пучка до 2 мА/см<sup>2</sup>, неравномерностью плотности тока не более  $\pm(2,5\div 3)\%$  на диаметре 150 мм. Это позволяет в условиях производства устройств твердотельной электроники проводить с высокой однородностью операции очистки поверхности, прецизионного травления структур и нанесения тонких пленок на неподвижные пластины в оборудовании кластерного типа.

Осуществлена токовая компенсация и перекомпенсация тока пучка ионов на обрабатываемый объект на 100 % в процессе осаждения тонких диэлектрических пленок. Полученный результат обуславливает возможность формирования бездефектных тонкопленочных диэлектрических слоев посредством эффективной нейтрализации положительного потенциала на поверхности диэлектрика, возникающего в процессе осаждения тонких диэлектрических пленок из пучков заряженных частиц.

Разработана технология осаждения алмазоподобных пленок из пучков ионов углеводородов (циклогексан, ацетон, пропанол) и композитных тонкопленочных покрытий (типа SiCOH, SiCNH) из пучков ионов кремнийорганических соединений (гексаметилдисилазан (ГМДС), винилтриметоксисилан (ВТОМС)), предназначенных для формирования функциональных слоев твердотельных устройств.

Разработана практическая методика управления параметрами ионного пучка с целью нанесения покрытия с заданными свойствами: изменение энергии и интенсивности ионов пучка углеводородов позволяет формировать алмазоподобные пленки, характеризующиеся оптической шириной запрещенной зоны  $E_g=0,8\div 1,5$  эВ и показателем преломления  $n=2,2\div 2,45$ , а также кремнийсодержащие углеродные композиты с соответствующими параметрами  $E_g=1,8\div 2,35$  эВ,  $n=1,75\div 2,4$ .

Полученные тонкие пленки использовались в ГУП НПП "Пульсар" при проведении НИР "Разработка технологии изготовления солнечных элементов космического назначения с улучшенными параметрами". В процессе совместных исследований показана возможность применения полученных тонких пленок в качестве просветляющих покрытий элементов солнечных батарей без потерь чувствительности в коротковолновой области спектра, а также возможность создания двухслойных просветляющих покрытий в едином технологическом цикле, необходимых для расширения спектрального диапазона просветления элементов. Нанесение пленки на тыльную сторону элемента солнечной батареи повысило ампер-ваттную чувствительность в диапазоне  $0,4\div 1,0$  мкм до 60 %.

В ходе совместной работы с заводом "Микрон" проведено комфортное запыление канавок с аспектным отношением  $A=3$ . Полученный результат обуславливает принципиальную возможность применения метода РИЛС при формировании барьерных слоев для многоуровневой металлизации ультрабольших интегральных схем (УБИС) и планаризации поверхности в условиях технологических систем кластерного типа в рамках технологии "0,35 мкм".



## *Глава 1. Анализ методов осаждения и свойств тонких пленок, используемых в технологии микроэлектроники.*

**Введение. Ионно-лучевая обработка в технологии микроэлектроники.**

Ионно-лучевая обработка материалов осуществляется пучком ускоренных заряженных частиц, сформированных в автономных источниках ионов (ИИ). Методы ионно-лучевой обработки нашли применение в различных технологических процессах<sup>1</sup>, связанных с очисткой, полировкой и активацией поверхностей различных объектов, прецизионным травлением материалов, нанесением пленок на подложки (рис.1). Диапазон энергий, характерных для таких процессов, составляет от 1 эВ до 10 кэВ.

Удаление материала связано с физическим или реактивным травлением обрабатываемого образца. Ионно-лучевое травление (ИЛТ) проводится с использованием пучков ионов инертных газов, оно приводит к анизотропному распылению материала с высоким разрешением. При реактивном ионно-лучевом травлении (РИЛТ) используются ионы химически активных газов; механизм этого процесса связан как с физическим распылением, так и с протеканием химических реакций на поверхности мишени. Особенности РИЛТ являются высокая скорость и селективность обработки с энергией частиц меньшей, чем при физическом распылении.

Удаление материала проводится с целью очистки поверхности от загрязнений (поверхностных окислов, полимерных пленок и т.д.), как подготовительная операция перед осаждением пленки, что способствует улучшению адгезии, а также применяется с целью утоньшения подложек или тонкопленочных слоев, создания на поверхности заданного рисунка через резистивную маску. При этом энергия ионов пучка должна составлять сотни электронвольт.

В методах ионно-лучевой обработки рабочее вещество ионизируется внутри источника, образовавшиеся ионы ускоряются до требуемой энергии, а затем направляются в виде ионного пучка на обрабатываемую поверхность. При этом высокоэнергетичный ионный пучок может быть применен для распыления мишени, материал которой осаждается на подложке. При нанесении пленки одним из обычных методов, например испарением или распылением материала, для улучшения адгезии или изменения свойств пленки применяется одновременная бомбардировка ионным пучком поверхности растущей пленки. Ионно-лучевое осаждение пленки может также проводиться и в реактивном режиме, при котором ионы пучка химически активного газа вступают в реакцию с материалом растущей пленки.

Метод реактивного ионно-лучевого синтеза (РИЛС) тонких пленок основан на ионизации осаждаемого вещества внутри источника, формировании направленного ускоренного до определенной энергии ионного пучка, при этом осаждаемый материал переносится к подложке ионным пучком и нанесение пленки осуществляется непосредственно из ионного пучка. Для процесса осаждения пленки критическими являются плотность тока и энергия ионов пучка. Энергия иона при ионно-лучевом синтезе находится в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен электронвольт.

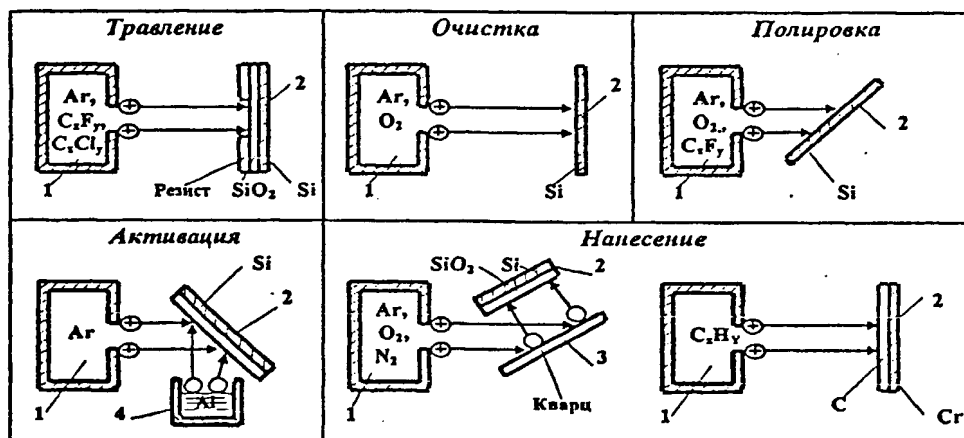


Рис. 1 Методы ионно-лучевой обработки.

1- источник ионов; 2- подложка; 3- мишень; 4- испаритель.

Вышеназванные технологические процессы модификации поверхности материалов, т.е. удаление или нанесение материала ионными пучками, осуществляются с использованием технологических ИИ. Требования, предъявляемые к энергии, химическому составу, распределению по зарядовым состояниям, массе, импульсу и интенсивности ионов пучка, варьируются в очень широких пределах в зависимости от назначения технологической операции, выполняемой с использованием ИИ. Первостепенную важность для технологических источников ионов имеют следующие требования:

- высокая надежность;
- длительный срок непрерывной работы;
- простота монтажа и эксплуатации;
- высокая производительность;
- соответствующий технологическим целям диапазон энергий;
- равномерность тока пучка на обрабатываемой поверхности;
- высокая степень ионизации газа.

В соответствии с этими требованиями тенденция развития методов ИЛО связана с созданием систем, формирующих широкие ионные пучки высокой интенсивности.

## § 1. Общая характеристика основных типов технологических ионных источников.

Основу ионного источника составляют два основных узла – источник плазмы и устройство формирования пучка ионов, при этом физический принцип создания плазмы и ионно-оптическая система определяют характеристики ионного пучка и область применения ИИ. В обзоре рассматриваются конструктивные особенности, физические принципы формирования ионного пучка и эксплуатационные характеристики основных типов технологических ИИ.

Одним из первых ионных источников, применявшихся в технологических целях, был источник Кауфмана<sup>2</sup>. В этом источнике впервые в многоапертурной системе были реализованы принципы положенные в основу работы источника Финкельштейна, т.е. магнитное удержание электронов, образовавшихся в результате термоэмиссии, и осуществление извлечения ионов вдоль магнитных силовых линий. Ионизация вещества достигается под воздействием осциллирующих вдоль силовых линий магнитного поля электронов.

Существуют многочисленные варианты источника Кауфмана. В качестве эмитирующего электроны катода может быть применен термокатод или полый катод. Магнитная катушка, используемая в начальном варианте источника для создания магнитного поля, заменяется конструкцией из постоянных магнитов. Ионно-оптическая система может быть реализована в одно-двух- или трехсеточном варианте. Ионный источник, представленный на рис.2, используется для травления кварцевых пластин при изготовлении резонаторов<sup>3</sup>. Параметры этого ИИ характерны для источников кауфманского типа: плотность тока пучка изменяется от 0,1 до 2 мА/см<sup>2</sup>, энергия ионов пучка 100÷1000 эВ. Специальным подбором конфигурации магнитного поля удается устранить один из основных недостатков источника – значительное снижение плотности плазмы от центра к периферии, и получить неравномерность травления не более 5% на диаметре 120 мм. Сформировать пучок с энергией ионов менее 100 эВ возможно, подавая отрицательное смещение на экранирующую сетку<sup>4</sup>. В этом варианте источника Кауфмана с диаметром пучка 60 мм при изменении напряжения на экранирующей сетке от -34 до +36 В энергия ионов изменялась в диапазоне 10÷70 эВ. Однако, снижение энергии ионов запирающим отрицательным смещением ионно-оптической системы сопровождается одновременным спадом плотности тока, которая в данном случае не превышала 0,7 мА/см<sup>2</sup>.

Общим недостатком ИИ Кауфмана является наличие накаливаемых узлов, что обуславливает непродолжительный срок непрерывной работы.

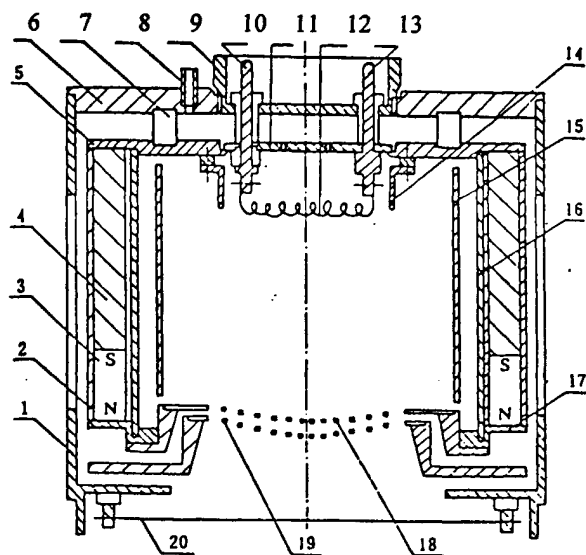


Рис. 2 Ионный источник кауфманского типа [3].

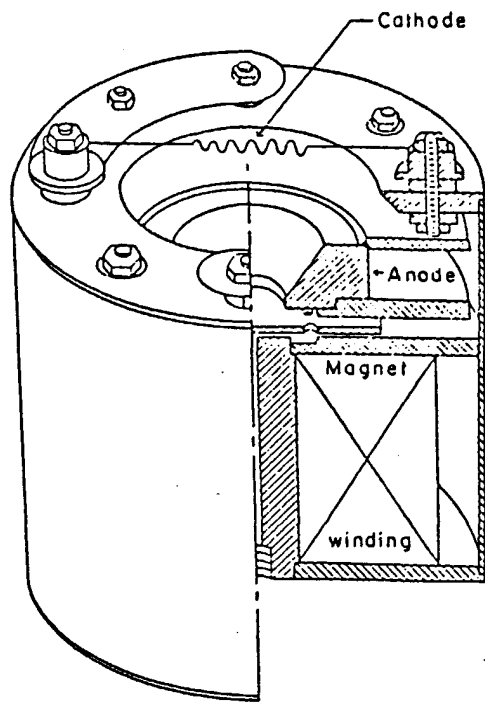


Рис. 3 Ионный источник с эффектом Холла [5].

Низкоэнергетичные ионные пучки значительно большей интенсивности получают в бессеточных ИИ. Одним из наиболее надежных бессеточных ИИ для промышленного применения является источник с эффектом Холла<sup>5</sup> (рис.3). Бессеточные холловские ИИ находят применение для осаждения тонких пленок, очистки поверхности и имплантации<sup>6</sup>. В источниках этого типа ионизация молекул или атомов исходного вещества осуществляется в

условиях замкнутого дрейфа электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях (*BE*-разряд). Источником электронов служит термо- или полый катод. Образовавшиеся ионы ускоряются в направлении оси источника и вдоль оси в направлении катода, в результате образуя сильно расходящийся ионный пучок. В холловских ионных источниках зоны генерации и ускорения ионов совмещены, поэтому энергия строго не определена и пучок имеет сильный разброс ионов по энергии. Неравномерность обработки на удаленной на 190 мм подложке диаметром 400 мм менее 5 %<sup>7</sup>. Ионы генерируются при низком напряжении на разряде (до 150 В), энергия ионов пучка находится в диапазоне от 40 до 120 эВ, ток пучка достигает 6 А при токе разряда 15 А. Недостатком бессеточных одноячейстых ИИ с интенсивным ионным пучком являются значительные потери, связанные с уходом ионов в боковых направлениях и токах на электроды. Увеличение поперечного сечения пучка за счет конструктивного изменения ИИ приводит к возрастанию доли потерь, что налагает принципиальное ограничение на площадь обрабатываемой поверхности.

MEVVA - ионный источник, в котором в качестве плазменной среды, из которой вытягиваются ионы, используется вакуумная дуга в парах металла (*Metal Vapor Vacuum Arc*)<sup>8</sup>.

Вакуумная дуга в парах металла является плазменным разрядом между двумя металлическими электродами в вакууме, анодом и катодом. Давление должно быть достаточно низким, чтобы газ не влиял на процессы в разряде ( $10^{-4}$ - $10^{-6}$  мм.рт.ст.) Проводимость в дуге поддерживается плазмой, образующейся из металла, который выделяет материал твердого электрода (катода). Испарение металла происходит из "катодных пятен", которые представляют собой очень маленькие области с большой плотностью тока на поверхности катода (пятна микронных размеров, в которых плотность тока может быть более  $10^6$  А/см<sup>2</sup>), где материал катода испаряется и ионизируется. Плазменная струя является квазинейтральной, распространяется от катода к аноду, протекает через отверстие в аноде по направлению к вытягивающим сеткам, где из плазмы выделяется ионная компонента и образуется пучок ионов. Обычно используется трехсеточная ионно-оптическая система<sup>9</sup>. Для создания плазмы не требуется магнитное поле, однако, в области транспортировки пучка оно может существовать для повышения эффективности работы источника, которая обычно составляет 10÷25 %.

Долгое время основным предназначением MEVVA источников являлась ионная имплантация и использование в качестве инжекторов тяжелых ионов в синхротроны<sup>10</sup>. Типичными параметрами подобных систем являются: ток дуги 100÷400 А, ускоряющее напряжение десятки и сотни вольт, ток пучка 1÷10 ампер, в связи с значительной мощностью разряда предпочтителен импульсный режим работы, зарядовое состояние ионов  $Q=+(1÷6)$ , энергия

ионов  $100 \div 600$  кэВ, пучки ионов могут быть получены практически из любого твердого электропроводящего материала, диаметр пучка до  $330$  мм<sup>11</sup>.

Низкоэнергетичные MEVVA источники применяются для осаждения тонких пленок металлов распылением. Принципы образования плазмы в низко и высокоэнергетичных MEVVA источниках идентичны, претерпевает изменение только ионно-оптическая система. Компактный низкоэнергетичный ИИ (LEVA – low energy vacuum arc)<sup>12</sup>, представленный на рис.4, имеет форму цилиндра длиной  $160$  мм и диаметром  $60$  мм, ток пучка, создаваемый в результате импульсного дугового разряда в вакууме, достигает  $120$  мА при ускоряющем напряжении  $5$  кВ и токе дуги  $300$  А. Ионно-оптическая система состоит из трех алюминиевых электродов толщиной  $0,5$  мм, имеющих  $19$  отверстий диаметром  $1,5$  мм в гексагональной матрице диаметром  $15$  мм. Энергия ионов пучка составляет около  $1$  кэВ. Источник полностью помещается в вакуумную камеру с остаточным давлением  $10^{-4}$  Па.

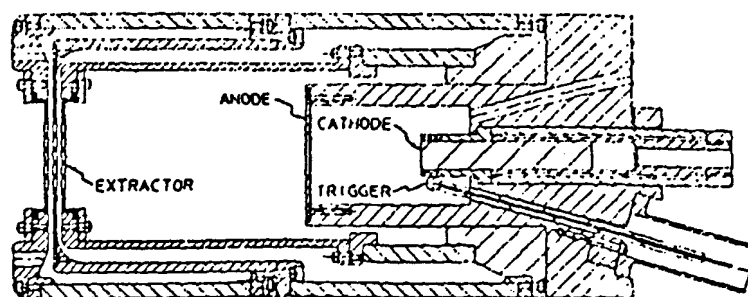


Рис. 4 Низкоэнергетичный ионный источник с вакуумной дугой в парах металлов LEVA [12].

Применение плазменных магнитных линз в условиях вакуумной дуги позволяет получить пучок ионов металла диаметром  $55$  мм с энергией  $100 \div 400$  эВ и интенсивностью  $40$  мА<sup>13</sup>. Установлено, что прозрачность ионно-оптической системы не превышала  $10\%$  вследствие недостаточной компенсации пространственного заряда пучка в результате динамических осцилляций.

Наряду с разрядом между твердыми электродами возможно использование дополнительного дугового разряда в газовой среде в сильном магнитном поле, стимулирующего вакуумную дугу. Подобная комбинация позволяет создавать пучки сложного состава, содержащие ионы газа и твердого электрода<sup>14</sup>. Полученные в этом случае пучки Ag, Xe, N, O, Mg, Al интенсивностью  $0,2 \div 0,3$  А использовались для осаждения тонких пленок распылением. Получение вакуумного дугового разряда в среде определенного газа является перспективным направлением развития MEVVA ИИ.

Негативными аспектами MEVVA источников являются: значительные флуктуации тока пучка, ограниченное время практического использования катода, наличие микрочастиц в составе пучка, обусловленная эрозией катода, необходимость интенсивного отвода тепла, низкая эффективность использования тока дуги ( $I_{beam} \approx 0,08 I_{arc}$ ), преимущественно импульсный режим работы<sup>11</sup>. С целью устранения этих недостатков применяют многокатодные системы (в том числе катоды из различных материалов), фильтрацию плазмы магнитными линзами, снижение рабочего тока дуги<sup>15</sup>.

Принцип действия лазерных ионных источников основан на облучении поверхности твердой мишени лазерным лучом для получения плазмы, из которой можно вытянуть ионы и сфокусировать их в пучок для дальнейшего использования<sup>16</sup>. Лазерный луч будет проходить через поверхность, где плотность электронов низка, и распространяться пока электронная плазменная частота не станет соответствовать частоте лазера. При достижении этого условия происходит быстрый электронный нагрев, интенсивная ионизация и создается плотная горячая плазма. Материал мишени взрывается, образуя чрезвычайно плотную плазменную струю в направлении наибольшего градиента гидродинамического давления.

Особенности ионных источников, созданных на базе лазеров, следующие<sup>17</sup>: высокая степень ионизации, значительное количество ионов в импульсе, короткое время генерирования плазмы, направленные плазменные выбросы, возможность создания разнообразных ядерных частиц, возможность вытягивания ионов непосредственно из плазменной струи.

Развитие лазерных источников было сосредоточено на использовании Nd:YAG<sup>18</sup> и CO<sub>2</sub><sup>19</sup> лазеров, работающих на длинах волн 1,06 мкм и 10,6 мкм соответственно. Обычная ширина импульса для Nd:YAG -лазеров с регулируемой добротностью составляет 10÷15 нс при частоте следования 10÷30 Гц, тогда как в промышленных CO<sub>2</sub>-лазерах обычно применяют неустойчивые оптические резонаторы, чтобы получить импульсную длительность около 100 нс при сравнимой частоте следования. Расходимость пучка много меньше у Nd:YAG-лазера (0,6 против 2 мрад), что позволяет получить более высокую плотность мощности излучения.

Параметры плазмы сильно зависят от плотности мощности лазерного луча, падающего на мишень. Для получения однозарядных ионов лазерный луч фокусируют на поверхности мишени, достигая плотности мощности  $10^7 \div 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Используя в качестве мишени диск из атомарно чистого графита, при надлежащем подборе режима испарения удается получить ряд пленок от графита до алмаза<sup>20</sup>.

При получении ионов с высоким зарядовым состоянием плотность мощности лазерного излучения достигает  $10^{15}$  Вт/см<sup>2</sup>. В случае нежелательного использования высоких значений мощности излучения применяют дополнительный нагрев плазменного выброса ВЧ<sup>18</sup> или ЭЦР<sup>21</sup> разрядами.

Наличие в конструкции ионного источника термокатода или распыляемых электродов приводит к загрязнению пучка и, следовательно, получаемого покрытия. В ИИ с электромагнитным возбуждением плазмы отсутствует термокатод, при этом расходуется только вещество, вводимое в источник извне. В этом случае устраняются загрязнения обрабатываемой поверхности, обусловленные распылением электродов, повышается продолжительность непрерывной работы ИИ даже в случае химически активных исходных веществ<sup>22</sup>.

Ионные источники, работа которых связана с возбуждением плазмы электромагнитной волной в ВЧ или СВЧ диапазоне, или с созданием условий электронного циклотронного резонанса (ЭЦР), составляют хорошо известный класс устройств.

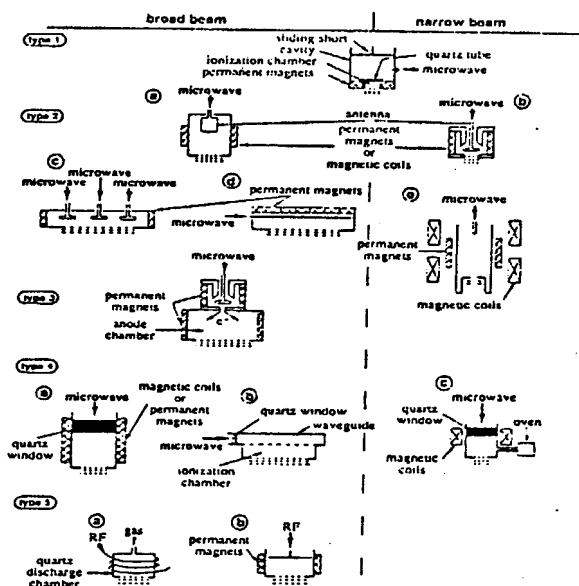


Рис. 5 Классификация ВЧ-ионных источников [23].

Одна из возможных классификаций ИИ данного типа<sup>23</sup> основана на способе подвода электромагнитного излучения: резонаторная или антенная связь (рис.5). ИИ типа 1 на снабжен резонаторной связью<sup>24</sup>. Резонаторы не требуют внешних элементов настройки, настройка осуществляется посредством короткозамкнутого стержня. Тип 2 - это ИИ с антенной связью<sup>25</sup>. ИИ типа 3 называются микроволновыми плазменными катодами<sup>26</sup>, в которых электроны из разряда проникают в анодную камеру так, как будто они эмитируются горячей нитью источника Кауфмана. В ИИ типа 1-3 СВЧ-мощность до 300 Вт подводится коаксиальной линией, при больших значениях подводимой мощности коаксиальная линия заменяется волноводом, как показано в типе 4. ИИ типа 5 характеризуются индуктивной или емкостной связью для подвода ВЧ-мощности.

В ЭЦР-ионном источнике взаимодействие СВЧ излучения с плазмой происходит на электронной циклотронной частоте при низком давлении газа



( $10^{-3} \div 10^{-2}$  Па), при этом в плазме нет столкновений<sup>22</sup>. Если ввести в плазму волну с частотой, равной циклотронной частоте электронов в магнитном поле (обычно рабочая частота составляет  $2,45 \div 10$  ГГц), то происходит чрезвычайно эффективный обмен энергией между волной и электронами. Условием максимизации тока пучка в ЭЦР ИИ является величина напряженности магнитного поля 875 Гс при плазменной частоте 2,45 ГГц<sup>27</sup>. В этом случае достигается электронная температура, необходимая для оптимальной скорости ионизации электронным ударом, а температура ионов остается низкой, которая в свою очередь обуславливает эмиттанс пучка и разброс частиц по энергиям в пучке. Ионизация рабочего вещества обусловлена ударом высокоэнергичными электронами и последующей многоступенчатой ионизацией.

ЭЦР ИИ находят применение для решения многих задач. ИИ, генерирующие пучки ионов с высоким зарядовым состоянием, используются в ускорителях, для ионной имплантации полупроводников и в экспериментах по ядерной физике<sup>28</sup>. Интенсивные ионные пучки однозарядных ионов применяют в технологических операциях очистки, травления, осаждения пленок и модификации поверхности материалов. Осаждение ta-C:H пленок из компактного ЭЦР ИИ<sup>29</sup> проведено со скоростью осаждения до 1000 ангстрем/мин при плотности тока ионов ацетилена до 0,14 мА/см<sup>2</sup>. Однородные пленки диоксида титана на площади  $180 \times 180$  мм<sup>2</sup> получены распылением титановой мишени в плазме ЭЦР-разряда<sup>30</sup>.

В СВЧ-источнике, в отличие от ЭЦР-источника, взаимодействие излучения с плазмой не зависит от резонанса с магнитным полем, давление газа выше (порядка  $10^{-3}$  мм.рт.ст.) и в плазме происходят столкновения<sup>31</sup>. При этом ток ионного пучка очень высок (сотни мА), но ионы в основном однозарядные. Для получения большого числа однозарядных ионов необходима более высокая плотность электронов в плазме, что осуществимо при более высоких давлениях и более сильных магнитных полях, чем в ЭЦР-источнике.

Микроволновые ИИ (нерезонансные) генерируют интенсивные пучки однозарядных ионов, что позволяет их использовать для осаждения тонких пленок ионными пучками с энергией частиц в несколько десятков электронвольт, для имплантации непроводниковых материалов (в частности металлов), в бессеточном варианте микроволновые ИИ эффективно применяются для плазменного анизотропного травления субмикронных структур с минимальными вносимыми дефектами и загрязнением поверхности<sup>22</sup>. Получение ионных пучков низкой энергии осуществляется снижением плотности плазмы. В компактном СВЧ ИИ получен ток ионов аргона до 0,4 мА с энергией 500 эВ<sup>32</sup>. Этот ИИ позволяет получать ионы инертных газов, кислорода, азота, и применяется для исследований в области использования низкоэнергетичных ионных пучков для формирования металлических, нитридных и оксидных пленок.

Недостатком ИИ с электромагнитным возбуждением является сложность конструкции и управления многочисленными рабочими параметрами разряда, связанная с комплексом физических явлений, лежащих в основе принципа действия ИИ<sup>28</sup>. При генерации пучков низкоэнергетических ионов для осаждения пленок в СВЧ ИИ проявляется неточность в определении энергии частиц, обусловленная зависимостью энергии ионов от плавающего потенциала плазмы относительно стенок камеры<sup>22</sup>. Для ИИ характерны отказы, связанные с запылением в процессе работы диэлектрических поверхностей проводящей пленкой.

Вышеописанные источники ионов применялись при генерации пучков положительных ионов. Определенную перспективу для технологического использования приобретают пучки отрицательных ионов. Практическое применение отрицательных ионов обусловлено следующими позитивными аспектами технологии<sup>33</sup> (рис.6):

- возможность имплантации отрицательных ионов в диэлектрики и осаждения тонких пленок из пучков отрицательных ионов на диэлектрики без зарядки поверхности — отрицательный ион при внедрении в поверхность легко теряет слабосвязанный избыточный электрон, который удаляется с поверхности в результате вторичной электронной эмиссии; после установления динамического баланса на поверхности создается незначительный отрицательный заряд (несколько вольт);
- потенциальная энергия отрицательного иона (средство к электрону) значительно ниже потенциальной энергии положительного иона (потенциала ионизации), вследствие этого процесс образования тонкой пленки при осаждении из пучков отрицательных ионов зависит лишь от кинетической энергии иона.

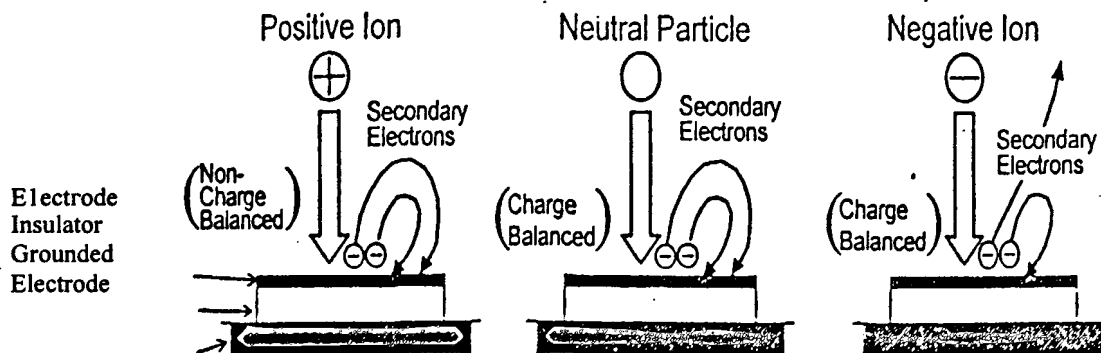


Рис. 6 Процесс зарядки поверхности диэлектрика при имплантации положительных ионов, нейтральных частиц и отрицательных ионов [33].

Отрицательные ионы могут быть образованы путем двойной перезарядки или путем непосредственного вытягивания из источника отрицательных ионов (ИОИ).

Можно выделить два различных типа ИОИ<sup>34</sup>:

- поверхностные источники, в которых отрицательные ионы создаются в результате столкновений частиц с поверхностью, имеющей низкую работу выхода;
- объемные источники, в которых отрицательные ионы образуются в процессе столкновений электрон-молекула и электрон-ион в объеме плазмы разряда.

Наибольшее развитие в области модификации поверхности материалов получили поверхностные ИОИ. В данном типе источников отрицательные ионы образуются в результате распыления поверхности металла, находящейся под отрицательным потенциалом, под воздействием положительных ионов. Атомы, распыленные с поверхности, ионизируются электронным ударом. Вероятность образования отрицательного иона увеличивается при снижении работы выхода поверхности. С этой целью поверхность металла покрывается монослоем цезия<sup>35</sup>.

Номенклатура ИОИ невелика и связана, в основном, со способом получения положительных ионов, бомбардирующих поверхность металла.

В одном из вариантов ИОИ применяется распыление ионами цезия<sup>36</sup>. Ионы цезия образуются в результате непосредственной поверхностной ионизации паров цезия при соприкосновении с нагретой поверхностью. В этом случае цезий выполняет двойственную функцию: во-первых действует как распыляющий агент и, во-вторых, снижает работу выхода поверхности мишени.

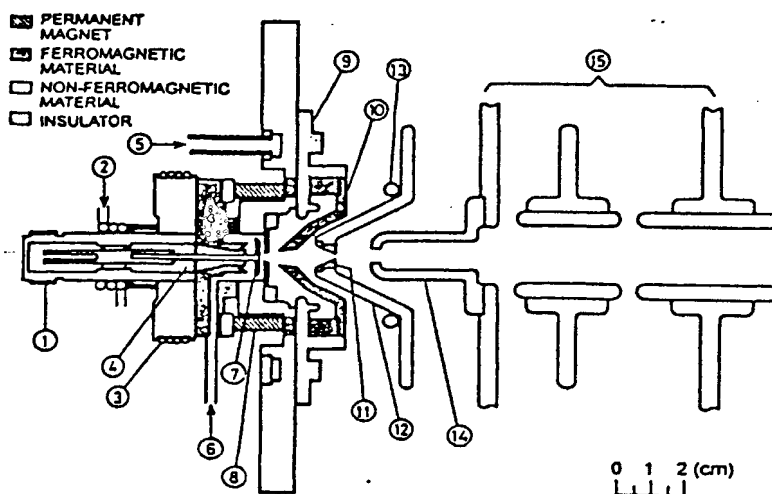


Рис. 7 Источник отрицательных ионов, образование положительных ионов в котором осуществляется в плазме инертного газа с добавлением паров цезия [35].

Более широко представлены ИОИ, в которых образование положительных ионов осуществляется в плазме инертного газа с добавлением паров цезия<sup>35</sup> (рис.7). Используется импульсный дуговой разряд между термоэлектродами из гексаборида лантана; в качестве несущего газа применяется ксенон; типичные величины тока пучка ионов

$\text{Au}^-$ ,  $\text{Cu}^-$ ,  $\text{Pt}^-$ ,  $\text{Ni}^-$ ,  $\text{Ag}^-$ ,  $\text{C}^-$  не превышают 10 мА. Увеличение площади мишени способствует росту тока пучка до 100 мА.

Наиболее перспективно использование безэлектродного разряда. Осаждение алмазных пленок из ИОИ распылительного типа, представленного на рис.8, проведено в условиях бомбардировки ионами цезия, создаваемыми дополнительным компактным СВЧ-источником<sup>33</sup> (2,45 ГГц). При осаждении использовались пучки ионов  $\text{C}_2^-$  с энергией 50÷100 эВ; разброс энергии не превышал 15 эВ. На аналогичной установке с использованием СВЧ-разряда получен ток пучка ионов  $\text{O}^-$  до 142 мкА<sup>37</sup>. При реализации ВЧ-разряда (13,56 МГц) в ИОИ распылительного типа<sup>38</sup> получены пучки ионов  $\text{Cu}^-$ ,  $\text{C}^-$ ,  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{Si}^-$ ,  $\text{Si}_2^-$  с интенсивностью в несколько миллиампер; в газовом режиме при работе с  $\text{O}_2$  и  $\text{SF}_6$  получены ионы  $\text{O}^-$ ,  $\text{F}^-$  интенсивностью до 4 мА. Использование углеродной мишени и азота в качестве несущего газа позволило получить ионы  $\text{CN}^-$ , при осаждении из пучков которых сформированы пленки карбида углерода.

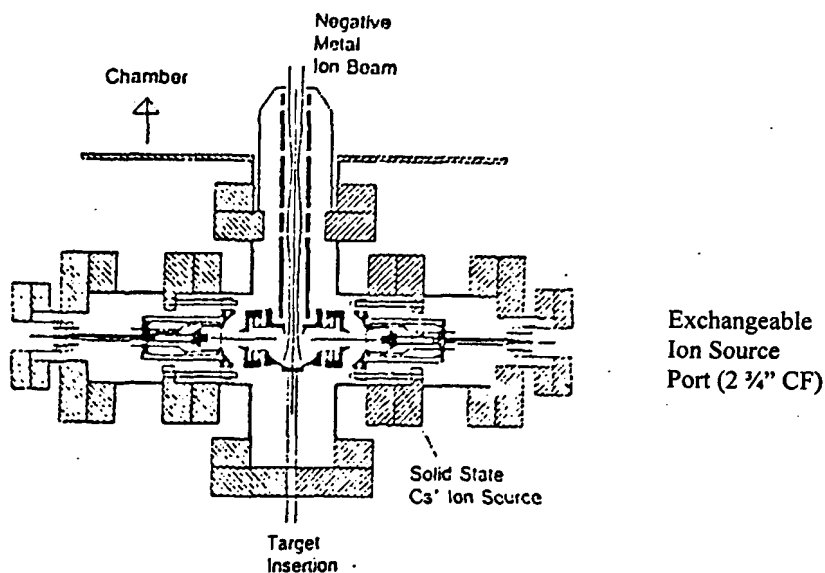


Рис. 8 Источник отрицательных ионов распылительного типа [33].

Таким образом, ИОИ обладают рядом перспективных качеств с целью их применения для модификации материалов: имплантации отрицательных ионов, ионной литографии, осаждении и травлении тонких пленок пучком отрицательных ионов. Однако, на современном уровне развития ИОИ вследствие сложности конструкции, малой интенсивности пучка ионов и площади обрабатываемой поверхности, ИОИ не могут эффективно использоваться в промышленных целях.

## § 2. Методы осаждения тонких пленок.

Термин “DLC — diamond-like carbon” был впервые применен Айзенбергом и Шабо в 1971 году<sup>39</sup> при описании твердых углеродных пленок, полученных в углеродной плазме при низком давлении. Применение этого термина не связано с образованием монокристаллов алмаза, но отражает тот факт, что рентгеновский снимок полученных пленок подобен алмазному и указывает на упорядоченную структуру в пределах 50÷100 ангстрем. Прочие свойства пленок (содержание углерода, оптическая прозрачность, высокое электрическое сопротивление, высокая плотность, химическая инертность и износостойкость) были достаточно близки к свойствам алмаза для того, чтобы использовать описательное название “diamond-like carbon” — “алмазоподобный углерод”.

Технология осаждения пленок углерода, запатентованная Айзенбергом в 1976 году<sup>40</sup>, включала в себя распыление атомарно чистой углеродной мишени ионами аргона, которые создавались в разрядной камере при относительно высоком давлении в разряде Пеннинга с аксиальным магнитным полем. Распыленный материал и ионы аргона извлекались посредством дифференциальной откачки в рабочую камеру, содержащую подложки, смещенные относительно ионного источника на 40÷100 В. Давление в рабочей камере составляло  $10^{-5}$  Торг ( $0,75 \times 10^{-3}$  Па), температура подложек поддерживалась 10 °С, скорость осаждения 1 ангстрем/с (0,36 мкм/час). Эти пленки не содержали водород и именно они были названы “diamond-like carbon”. В последующих работах в конце 70-х годов<sup>41</sup> была показана возможность получения углеродных пленок при более высоком давлении порядка 0,1 Торг (7,5 Па), используя углеводородную плазму, возбуждаемую емкостным ВЧ-разрядом. Эти пленки содержали значительное количество водорода (до 50 %), хотя сохраняли свойства близкие к свойствам алмаза, и были названы “hydrogenated diamond-like carbon” (a-C:H). Скорость осаждения при добавлении водорода значительно возросла (в 30 раз).

Характерными особенностями современных методов получения углеродных пленок являются взаимодействие низкоэнергетичных частиц с поверхностью подложки или растущей пленки; проведение процесса осаждения при низкой (комнатной) температуре подложки.

В настоящее время технология химического осаждения из газовой фазы совместно с одним из способов активации является наиболее распространенным методом получения алмазоподобных пленок (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition).

При электрической активации используются все типы разряда как на переменном<sup>42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50</sup>, так и на постоянном токе<sup>51</sup>.

Осаждение с использованием плазмы ВЧ-разряда<sup>42</sup> осуществляется на установках диодного типа с параллельными электродами. Применяемые установки характеризуются плотностью мощности  $0,01 \div 3$  Вт/см<sup>2</sup> на частоте 13,56 МГц, подводимой к одному из электродов, на котором устанавливается отрицательное автосмещение, и диапазоном рабочего давления  $0,1 \div 100$  Па. Для СВЧ-установок характерными параметрами являются: мощность 8 кВт (или более мощные  $40 \div 130$  кВт) на частоте 2,45 ГГц<sup>49</sup>. Использование СВЧ-активации позволяет получить однородные условия осаждения на большой площади и отделить газовый объем, где формируются ионы и активные радикалы, от подложки. Использование СВЧ-плазмы в сочетании с магнитным полем (875 Гс), обеспечивающим условия электронного циклотронного резонанса<sup>52</sup> (ЭЦР), позволяет добиться устойчивой, сильно разреженной плазмы в диапазоне давлений  $10^{-3} \div 10$  Па. В этих условиях нейтральные частицы осаждаются на подложку за счет диффузионных процессов в газовой фазе, а движением заряженных частиц можно управлять, регулируя конфигурацию полей в области расположения подложки. При использовании совместного ЭЦР-режима и ВЧ-смещения на подложке<sup>50</sup> возникает отрицательное смещение, возбуждаемое ВЧ-мощностью, что ускоряет положительные ионы углерода и/или углеводородов и обуславливает возможность вариации энергии частиц, бомбардирующих подложку.

В простейшем случае тлеющий разряд на постоянном токе зажигается между двумя электродами, один из которых (катод) служит подложкодержателем, в атмосфере углеводородного газа. В конструкции с электродом, создающим седловидное электрическое поле (saddle-field electrode)<sup>51</sup>, используется SF-электрод, выполняющий функцию анода, который располагается между двумя идентичными ему катодами, служащими подложкодержателями. Анод выполняют сеточным, при этом токи анода и катода зависят от напряжения на аноде, давления, взаиморасстояния электродов. Полупрозрачный анод способствует равномерности получаемых пленок. От переменного смещения внешних электродов зависят энергия и тип осаждаемых ионов. Режим процесса осаждения: давление  $50 \div 100$  мТорр, анодное напряжение  $600 \div 900$  В, состав рабочей смеси  $10\% \text{CH}_4 + \text{Ar}/\text{H}$ ,  $\text{CH}_4 + \text{CO}$ .

При термической активации осуществляется нагрев рабочей смеси активатором из тугоплавкого металла до температуры от  $600$  °С до  $2000$  °С в зависимости от типа установки<sup>53</sup>. Термовоздействие обеспечивает диссоциацию молекулярного водорода.

При получении пленки с помощью PECVD-метода в качестве рабочего газа используется углеводородный газ (метан, ацетилен, бензин, циклогексан, ацетон и др.) или его смесь с аргоном<sup>43</sup>, азотом<sup>44-46</sup>, водородом<sup>49</sup>. Условия формирования разряда для создания устойчивой

плазмы обуславливают диапазон рабочих давлений ( $10^{-2} \div 10^2$  Па). Метод позволяет управлять температурой подложки, контролировать энергию осаждаемых ионов посредством задания электрического смещения на проводящей подложке, доля ионов в потоке осаждаемых частиц на подложку относительно мала (обычно 10-20 %).

Физическое распыление мишени ускоренными ионами происходит благодаря выбиванию частиц с ее поверхности. Состояние покидающих мишень частиц во многом определяется процессами, протекающими в измененном приповерхностном слое мишени, ее составом и свойствами<sup>54</sup>. При этом поток частиц, уносимых с мишени, состоит в основном из *атомов*, включая возбужденные и ионизованные, *кластеров* (многоатомных или молекулярных комплексов) и *электронов*. Основными факторами, определяющими рост пленок и структурные превращения в пленках, являются форма и взаимная пространственная ориентация распыляемой и ростовой поверхностей, коэффициент конденсации, температура поверхности подложек и их кристаллографическая ориентация, плотность потока образующих пленку частиц.

Широко распространено магнетронное распыление графитовой мишени в аргоноводородной атмосфере, которое основано на распылении мишени ионами, создаваемыми в ионном источнике магнетронного типа и последующего осаждения, полученных при распылении мишени ионов и кластеров, на подложку<sup>55, 56</sup>. В качестве мишени используется диск из ядерно-чистого графита, устанавливаемый на катоде источника, при этом подложка удаляется от катода на расстояние 50÷90 мм.

Метод магнетронного распыления графитовой мишени в сочетании со стимулированным плазмой газофазным осаждением из смеси газов (углеводород + аргон) является модификацией вышеописанного метода<sup>55</sup>. Пленка образуется при осаждении ионов и/или кластеров, полученных как за счет распыления мишени, так и за счет ионов/кластеров, образовавшихся при разложении газовой смеси. Параметры процесса осаждения связаны с работой магнетронного источника<sup>56</sup>: давление 0,1÷0,2 Па, напряжение на разряде 0,7 кВ, ток разряда 5 А.

При магнетронном распылении необходимо дополнительное оборудование для обеспечения смещения на подложке. Наряду с использованием магнетронного разряда для формирования потока ускоренных ионов применяют ВЧ и ЭЦР-разряды, которые устанавливают автосмещение на подложке. В методе высокочастотного распыления графитовой мишени в аргоноводородной атмосфере распыление мишени происходит аналогично магнетронному распылению, но с использованием тлеющего ВЧ-разряда<sup>55, 57, 58</sup>. Параметры режима обработки<sup>55</sup>: номинальная частота ВЧ-генератора 13,56 МГц; мощность распыления 150 Вт; давление в камере 7 mTorr ( $0.9 \times 10^{-2}$  Па); состав газовой смеси

10 %  $\text{CH}_4$ +90 % Ar. Режим ЭЦР-разряда позволяет снизить рабочее давление, обеспечивает независимый контроль плотности потока излучения на мишень и ускоряющего напряжения для ионов на подложку<sup>59</sup>.

В вышеописанных методах используются в основном разряды при относительно высоком давлении. При формировании пленочных покрытий необходимо снижать как давление остаточных газов, так и рабочее давление процесса, так как при более низком давлении удается снизить загрязнение поверхности подложки и пленки, избежать потерь энергии ионов при столкновениях с атомами остаточного газа на пути к подложке.

Одним из возможных способов снижения рабочего давления является использование источника лазерного излучения в импульсном режиме для испарения графитовой мишени (laser ablation). В качестве источника излучения могут использоваться лазер на YAG:Nd<sup>19</sup> или эксимерный KrF лазер<sup>60, 61</sup>. Процесс проводится при низком давлении порядка  $10^{-7}$  mbar ( $10^{-5}$  Па); обычными рабочими параметрами лазера являются: длина волны (KrF) 248 nm, длительность импульса 18÷40 нс, частота следования импульсов 10 Гц, плотность мощности излучения  $10^8$ ÷ $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Во время процесса<sup>61</sup> диск из пиролитического графита располагается под углом 45 градусов к направлению падающего излучения; расстояние от мишени до подложки составляет 26÷52 мм. Особенностью получаемых данным методом пленок является низкое содержание водорода и высокий процент  $\text{sp}^3$ -связей<sup>60</sup>.

Перспективным методом получения тонких пленок, в частности алмазоподобных, является осаждение непосредственно из пучка ионов. Достоинствами этого метода являются регулирование энергии падающих ионов в широком диапазоне значений, возможность задания массового состава и направленности ионного пучка. Наибольшее распространение получило осаждение из плазменного потока, образованного дуговым разрядом в вакууме с фильтрацией частиц (Filted Cathodic Vacuum Arc Deposition) и осаждение из масс-сепарированных ионных пучков (Mass-Separated Ion Beam Deposition).

Осаждение из плазменного потока, образованного дуговым разрядом в вакууме с фильтрацией частиц (FCVAD), было впервые проведено российскими учеными<sup>8</sup>.

В настоящее время эта технология интересна в связи с рядом ее характеристик<sup>62, 63, 64</sup>:

- низкое давление процесса получения пленки ( $1,5 \times 10^{-3}$  Па);
- возможность качественной фильтрации осаждаемого вещества с получением  $\text{C}^+$  ионных пучков;
- строгий контроль энергии осаждаемых частиц с минимальным разбросом (2÷3 %);



Ионы углерода ( $C^+$ ,  $C^{2+}$ ) создаются в дуговом разряде в вакууме (давление в камере поддерживается порядка  $10^{-3}$  Па). Катод представляет собой диск из ядерно-чистого графита, установленный на охлаждаемый водой блок из нержавеющей стали<sup>64</sup>. Ток дуги составляет 60 А. Фильтрация нейтральных атомов и макрочастиц осуществляется торроидальным магнитным соленоидом<sup>63</sup> (напряженность поля 60 мТ, ток соленоида 7 А) или в скрещенных электрическом и магнитном полях<sup>64</sup>. Температура подложки во время процесса осаждения не превышает 75 °С. Отрицательное смещение, подаваемое на подложку, позволяет контролировать энергию осаждаемых ионов.

Получение углеродной пленки с использованием дугового разряда возможно и при высоком давлении. Метод экранированной дуги (Shielded Arc Ion Plating)<sup>65</sup> основан на дуговом разряде в атмосфере водорода, при этом ток дуги составляет 60 А, давление в камере поддерживается 1 Па. Источником ионов углерода служит мишень из ядерно-чистого графита, устанавливаемая на анод. Плазма вызывает испарение поверхности мишени. Атомы и кластеры углерода, эмитированные с поверхности мишени, ионизируются и взаимодействуют с активированными частицами водорода во время движения в плазме. Для избежания попадания макрочастиц с размером  $0,1 \div 100$  мкм на подложку перед ней устанавливается защитная пластина (shielding plate) из нержавеющей стали.

Получение ионных пучков не ограничено использованием катодной дуги. Существует широкая номенклатура источников ионов, функционирование которых основано на различных физических принципах и направлено на создание ионных пучков, имеющих обширное практическое применения. Ионные пучки можно подвергнуть сепарированию по массам и энергии, не допуская проникновения углеродных кластеров на ростовую поверхность, присутствие которых губительно при образовании алмазной структуры.

Метод осаждения из масс-сепарированных ионных пучков<sup>66, 67</sup> основан на применении источника ионов для создания ионов углерода низкой энергии ( $10 \div 300$  эВ), последующей их энерго- и масс-селекции с подачей пучка ионов в рабочую камеру, откачанную до давления  $10^{-10}$  Торр ( $0,75 \times 10^{-8}$  Па). Электронная бомбардировка СО в ионном источнике<sup>68</sup> позволяет получать ток пучка до 100 мА, разброс ионов по энергиям незначителен и не превышает  $2 \div 3$  эВ.

Недостатком метода является малая площадь обрабатываемой поверхности ( $0,1 \div 0,5$  см<sup>2</sup>) при высокой радиальной неравномерности осаждения вследствие применения устройств селекции ионов<sup>68</sup>. По возможности управления физическими параметрами, обуславливающими процесс роста и свойства пленок, метод является уникальным среди методов осаждения.

Углеродные пленки наносятся на разнообразные материалы, такие как Al, Cu, W, Ni, Mo, Au, Si, GaAs, Ti, TiN, сталь, нержавеющая сталь, стекло, кварц, керамика, поликор, кристаллы NaCl и многие другие. Как правило, подложки должны иметь полированную поверхность. С целью обеспечения адгезии подложки подвергаются предварительной очистке в ультразвуковой ванне с ацетоном или с дистиллированной водой<sup>56</sup>, а непосредственно перед нанесением пленки осуществляется очистка поверхности подложки распылением в аргонородной плазме<sup>57, 58</sup>.

### § 3. Анализ свойств алмазоподобных пленок, полученных различными методами.

Алмазоподобный углерод является метастабильной формой аморфного углерода<sup>69</sup>. Структура и свойства аморфного углерода тесно связаны с относительной долей атомов углерода с  $sp^3$  и  $sp^2$  гибридизацией (доля атомов углерода с  $sp^1$ -гибридизацией пренебрежимо мала) и процентного содержания водорода. Эта зависимость наглядно отображена на треугольной фазовой диаграмме, представленной на рис.9.

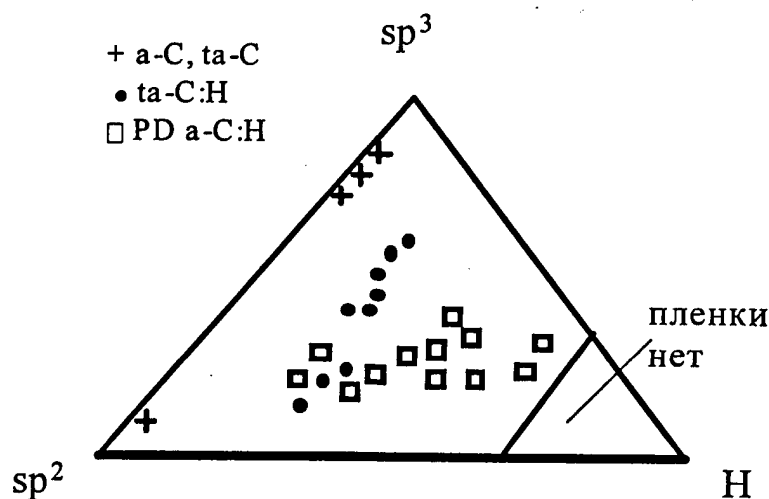


Рис. 9 Треугольная диаграмма, показывающая содержание доли  $sp^3$ ,  $sp^2$  связей углерода и содержания водорода в пленках a-C:H, a-C, ta-C:H [69].

Три угла соответствуют алмазу (100 %  $sp^3$ ), графиту (100 %  $sp^2$ ) и водороду. При высоком содержании водорода (более 80 %) твердая пленка не образуется. Этой области соответствуют такие полимеры, как полиэтилен, полибутадиен, полиацетилен. Повышение доли водорода сопровождается разрывом углеродных связей, укорочению длины полимерной цепочки с образованием, в конечном счете, летучих углеводородов. В отношении остальных возможных вариантов используется следующая терминология: гидрированный аморфный углерод (a-C:H), аморфный углерод (a-C), тетрагональный углерод (ta-C), гидрированный тетрагональный углерод (ta-C:H).

a-C:H соединения могут быть описаны в рамках модели, предложенной Ангусом<sup>70</sup>. Эта модель получила название "FCN — fully constrained non-crystalline network". Модель позволяет предсказывать соотношение  $sp^3/sp^2$ , среднее координационное число и состав пленки в

пределах которых может существовать плотноупакованная углеродная матрица.

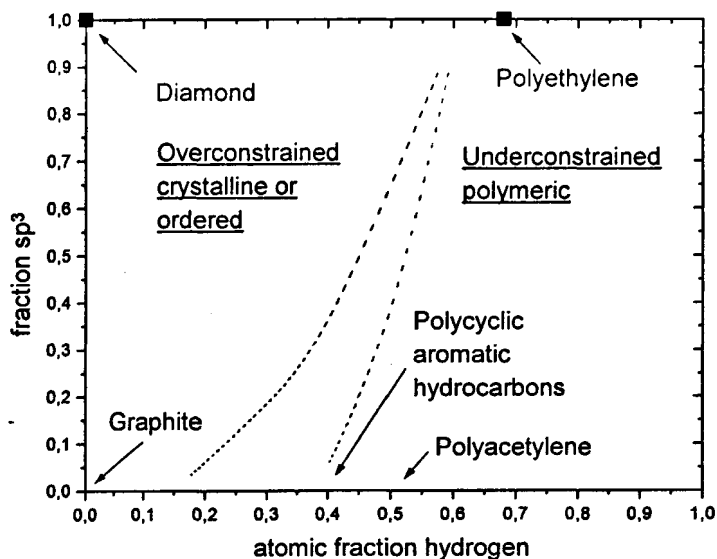


Рис. 10 Доля атомов углерода с  $sp^3$  гибридизацией относительно атомной доли водорода [70].

Две кривые на рис.10 соответствуют различным предположениям об образовании  $sp^2$  кластеров: правая кривая предполагает наличие  $sp^2$  кластеров с одним ароматическим кольцом, левая кривая соответствует наличию  $sp^2$  кластеров с 76 ароматическими кольцами. Если структура слабоупакована (underconstrained), то образуются мягкие полимерные пленки с высоким содержанием водорода и значительной долей  $sp^3$ . а-С:Н пленки с содержанием водорода от 20 до 40 % и долей  $sp^3$  от 20 до 30 % являются твердыми покрытиями с высокими внутренними напряжениями. Этим пленкам соответствует структура с повышенной степенью упаковки (overconstrained).

ta-C и a-C пленки практически не содержат водород или содержат его в незначительном количестве. Эти пленки являются отличным от a-C:Н типом аморфного углерода<sup>70</sup>, причем ta-C пленки содержат значительную долю  $sp^3$  в отличие от a-C пленки, которая состоит в основном из атомов углерода с  $sp^2$  гибридизацией<sup>71, 72</sup>.

Процесс, в результате которого образуется метастабильная фаза аморфного углерода, называется “приповерхностная имплантация” (subsurface implantation)<sup>73</sup>. Он включает в себя три стадии: на первой стадии, имеющей длительность  $10^{-13}$  с, происходят столкновения внедренного иона с атомами поверхности, фотонное и электронное возбуждение; на второй стадии, длительность которой составляет  $10^{-11}$  с, происходит установление термического равновесия возбужденных атомов с окружающими атомами, которое описывается в рамках модели

“термического спайка”; на третьей стадии в течение  $10^9 \div 1$  с происходят диффузионные процессы, химические реакции, ведущие к фазовым преобразованиям и релаксации напряжений. На основе этих представлений предложен ряд моделей формирования алмазоподобной фазы:

- модель Лифшица<sup>74</sup>, основанная на представлении о предпочтительном замещении слабосвязанных атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией;
- модель Робертсона<sup>69</sup>, рассматривающая взаимоисключающее влияние процессов повышения и релаксации плотности пленки;
- пиннинг-модель Копонена<sup>75</sup>;
- модель напряжений Девиса<sup>76</sup>.

Результаты моделирования хорошо объясняют свойства пленок, полученных методами FCVAD и MSIBD. Модель Робертсона имеет более общий характер, рассматривая процесс формирования пленки как результат влияния двух противоположных механизмов: повышение и релаксацию плотности пленки. Фазовая граница между алмазом и графитом была рассчитана Берманом и Симоном в 1955 году<sup>77</sup>.

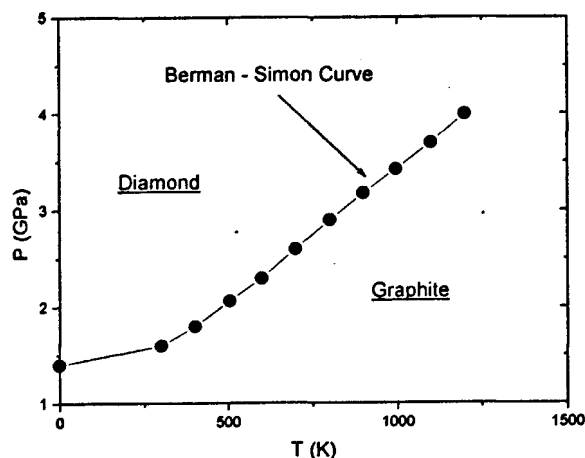
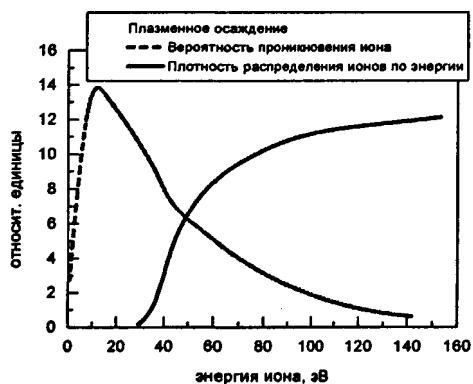


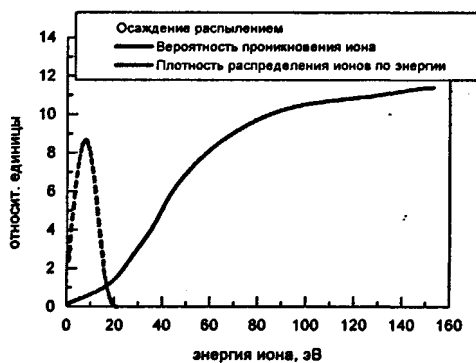
Рис. 11 Области стабильности алмаза и графита на  $P$ - $T$  плоскости, рассчитанные Берманом и Симоном<sup>77</sup>.

Фазовая диаграмма на рис.11 определяет термодинамически стабильную фазу при определенном сочетании давления и температуры. Под давлением в данном случае понимается сумма давления газа в камере и вклад от напряжений в подложке и растущей пленке (имеет решающее значение). Температура определяется температурой подложки. При внедрении иона происходит резкое возрастание давления при относительно низкой температуре в локальной области. В соответствии с диаграммой состояния подобные условия способствуют формированию структуры алмаза в метастабильном состоянии. Возникновение  $sp^3$ -состояний приводит к повышению плотности и напряженности

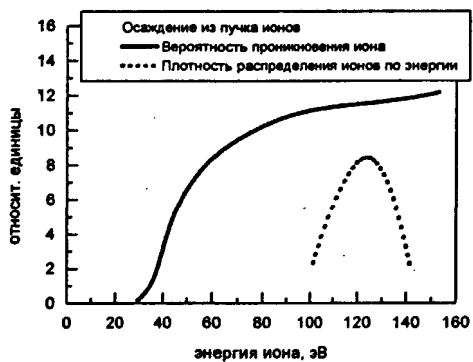
пленки. Глубина проникновения иона зависит от энергии иона. При малой энергии иона (ниже порога проникновения) воздействие иона приводит к образованию  $sp^2$ -состояний. При высокой энергии иона избыток энергии рассеивается в “термическом спайке”, во время которого происходит релаксация плотности и напряжений за счет термически активированной диффузии. При оптимальной энергии иона проникновение иона максимально, релаксация плотности минимальна. Таким образом, энергетические характеристики (энергия и распределение ионов по энергиям) и массовый состав образующих пленку частиц являются одними из основных параметров, определяющих свойства пленки.



а).



б).



в).

Рис. 12 Схематичное изображение распределения ионов по энергиям и вероятности проникновения иона для различных методов получения пленки:

- а) плазменные методы;
- б) осаждение распылением мишени;
- в) осаждение из пучков ионов.

На рис.12 схематично представлены функции распределения ионов по энергиям для процессов получения пленок в плазме, распылением, осаждением из ионных пучков, и указана вероятность проникновения иона в углерод (пороговое значение составляет 25 эВ)<sup>69</sup>.

Плазменные процессы получения тонких пленок характеризуются низким содержанием ионов в плазменном потоке (до 20 %), наличием ряда различных ионов (в том числе водородсодержащих) и широким спектром энергии ионов. Свойства пленок зависят как от энергии частиц, определяемой напряжением смещения подложки, так и от содержания водорода в пленке.

Пленки аморфного гидрогенизированного углерода (а-С:Н), полученные плазменными методами, имеют аморфную структуру, состоящую из микрокристаллических кластеров графита ( $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода), заключенных в плотноупакованную сетку атомов углерода с  $sp^3$ -гибридизацией<sup>51</sup>.

Соотношение  $sp^3/sp^2$  в значительной степени определяется содержанием водорода в пленке, который стабилизирует метастабильную фазу, предотвращая ее переход в графит, причем водород может находиться как в свободном, так и в связанном (С—Н) виде. Установлено, что в пленках отсутствует “чистый алмаз” (С—С связь четырехкоординированных атомов углерода), т.к. большая часть водорода связана именно с  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода<sup>42</sup>. Изменение содержания водорода, которое зависит от метода и режимов осаждения, влияет на структуру и, следовательно, свойства пленки. Повышение содержания водорода в пленке способствует увеличению соотношения  $sp^3/sp^2$  связей углерода<sup>78</sup>.

Комплексное исследование свойств пленок, полученных методом химического осаждения из газовой фазы стимулированного ВЧ-разрядом с использованием ацетилена с постоянным отрицательным смещением на подложке 90 В показало<sup>42</sup>, что полученные пленки имели твердость 5000 кг/мм<sup>2</sup>, внутренние напряжения сжатия  $2 \times 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup> (2ГПа), удельное сопротивление  $10^{-9}$  Ом×см, коэффициент преломления  $n=1,9$ . Методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии была установлена аморфная структура пленки с незначительной долей микрокристаллитов. Соотношение  $sp^3/sp^2$  равно 40 % было определено на основе <sup>13</sup>С ЯМР-спектра.

Вариация параметров процесса получения приводит к изменению свойств пленок. При изменении мощности, давления и температуры подложки в процессе осаждения были получены АПП<sup>47</sup>, проводимость которых составила  $10^{-8} \div 10^{-15}$  (Ом×см)<sup>-1</sup>; оптическая ширина запрещенной зоны варьировалась в пределах 1,9÷3,7 эВ; плотность спинов  $5 \times 10^{17} \div 8 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>; содержание водорода 10÷50 %; полуширина и положение максимума фотолуминесценции находились в пределах 0,8÷0,65 эВ и 2,0÷2,05 эВ соответственно, квантовая эффективность люминесценции 10÷15 %; отношение  $sp^3/sp^2$  40÷90 %.

Таким образом, отличительными чертами пленок, полученных в данных условиях, является содержание водорода до 60 %, доля атомов углерода с  $sp^3$ -гибридизацией 40÷70 %.

*При распылении мишени* энергия ионов не превышает 15 эВ. Так как реальная поверхность описывается некоторым распределением порога проникновения, поэтому внедрение иона обусловлено перекрыванием низкоэнергетичного хвоста вероятности проникновения и

высокоэнергетического хвоста функции распределения ионов по энергиям (см. рис.12). Повышение электрического смещения на подложке способствует увеличению энергии ионов при сравнительно небольшом разбросе значений энергии, и, следовательно, возрастании вероятности проникновения ионов.

В результате распыления графитовой мишени в аргоноводородной атмосфере или в сочетании со стимулированным плазмой газофазным осаждением из смеси газов (углеводород + аргон) получают а-С:Н пленки, причем основным видом гибридизации углеродных атомов, с которыми связан водород, является  $sp^3$  (доля  $sp^2$  составляет  $3 \div 9 \%$ )<sup>55</sup>. Следует отметить, что в первом случае основной является конфигурация  $sp^3CH_1$ , тогда как во втором случае  $sp^3CH_2$  (что характерно для полимерных фаз). Полученные пленки характеризовались сравнительно низким содержанием водорода порядка  $11 \div 18$  ат.%, плотностью  $1,6-2,2$  г/см<sup>3</sup>, удельным сопротивлением  $10^{12} \div 10^{13}$  Ом·см<sup>55</sup>.

При распылении мишени ионами аргона возможно получение структуры не содержащей водород (а-С). Эти пленки содержат значительную долю  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода, неравномерно распределенную по толщине, в отличие от  $sp^2$ -состояний<sup>79</sup>. Смещение на подложке существенно влияет на соотношение  $sp^3/sp^2$ : при отрицательном напряжении 10 В доля  $sp^3$  составила 50 %, при положительном напряжении доля  $sp^2$  составила 60 %<sup>59</sup>.

Твердость а-С пленок (18 ГПа) ниже, чем твердость а-С:Н пленки (30 ГПа)<sup>56</sup>. При осаждении а-С пленки в послойном режиме, т.е. при последовательном нанесении слоев, обогащенных атомами углерода в тетра- или тригональной конфигурации, возможно повысить твердость до 32 ГПа<sup>80</sup>.

Таким образом, при распылении мишени возможно получение углеродных пленок не содержащих водород или с малым содержанием водорода.

Пленки, не содержащие водород, могут быть также получены лазерным испарением мишени (*laser ablation*).

Особенностями получаемых данным методом пленок являются: доля  $sp^3$ , определенная методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, на уровне  $70 \div 77 \%$ , твердость 58 ГПа<sup>61</sup>; узкая запрещенная зона 0,5-0,7 эВ, показатель преломления  $n=2,35 \div 2,45$ <sup>60</sup>.

Ионные пучки, подвергнутые фильтрации или масс-, энергосепарации имеют строго определенный состав и узкую функцию распределения ионов по энергиям (разброс не превышает  $3 \div 5 \%$ ). Структура, полученных в этих условиях пленок (та-С), значительно отличается от структуры а-С:Н пленки, так как отсутствие водорода и строго контролируемое энергетическое воздействие предпочтительны для формирования  $sp^3C-C$  связей.



Характерными свойствами та-С пленок являются: высокая доля  $sp^3$  атомов углерода (80 %<sup>63, 68, 81</sup>, 87,5 %<sup>64</sup>), высокая плотность<sup>62, 64</sup> (2,9 кг/м<sup>3</sup>, 3,37 кг/м<sup>3</sup>), удельное сопротивление пленки<sup>63</sup>, полученной при оптимальной энергии осаждения (максимальной доли  $sp^3$ ), порядка 10<sup>9</sup> Ом×см; оптическая ширина запрещенной зоны<sup>64, 80</sup> порядка 1,7÷2,1 эВ, 2,4 эВ; твердость пленки толщиной 100 нм, составила 59 ГПа; коэффициент преломления и коэффициент поглощения, измеренные на длине волны Ar-лазера 633 нм, соответственно равны<sup>64</sup>  $n=2,49$ ,  $\alpha=0,04 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, пленки, полученные осаждением из моноэнергетичных ионных пучков, содержат высокую долю  $sp^3$  атомов углерода (до 90 %). Высокие значения плотности и твердости пленок сопровождаются значительными внутренними напряжениями в пленках, ухудшающими адгезионные характеристики.

#### § 4. Влияние параметров процесса получения на свойства алмазоподобных пленок.

*Энергия осаждаемых частиц.* Наиболее важным свойством, характеризующим аморфный углерод, является доля  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода, так как другие свойства, такие как электрическое сопротивление, оптическая ширина запрещенной зоны, твердость, шероховатость, химическая инертность напрямую связаны с ним<sup>82</sup>. Интенсивные исследования направлены на установление зависимости доли  $sp^3$  от энергии осаждаемых частиц. Широкие возможности в этом отношении предоставляет метод осаждения из ионных пучков.

Растущее число работ направлено на исследование влияния энергии осаждаемых ионов на изменение доли  $sp^3$  связей в  $ta$ -C пленке<sup>67</sup>. Полученные результаты интерпретируются на основе модели приповерхностной имплантации<sup>83</sup>: при энергии ионов до 30 эВ лишь несколько ионов способны проникнуть в поверхностные слои, рост пленки определяется процессами на поверхности, в пленке преобладают  $sp^2$  связи; диапазон энергий ионов 50÷600 эВ является оптимальным для образования плотных алмазоподобных слоев ( $sp^3$  составляет 80 %), при этом происходит непрерывное проникновение ионов в приповерхностные слои, что определяет внутренний рост пленки; доля  $sp^3$  снижается при дальнейшем увеличении энергии ионов, но остается на уровне 50 % вплоть до 2000 эВ.

Исследование оптических свойств<sup>81</sup> (коэффициент преломления и коэффициент поглощения) при изменении энергии осаждаемых ионов для  $ta$ -C пленок, полученных различными методами (MSIBD, PCAD), показало, что снижение энергии ионов от 100 эВ (оптимальный режим) до 30 эВ для MSIBD образцов приводит к увеличению коэффициента преломления и коэффициента поглощения, что связывается с увеличением доли  $sp^2$  атомов и изменением геометрии  $sp^2$  кластеров. Для PCAD образцов наблюдалось более сильное поглощение, что объясняется различной структурой  $sp^2$ -кластеров, полученных различными методами.

Твердость, плотность, энергия плазмона, электрическое сопротивление зависят от энергии ионов в процессе осаждения<sup>63</sup>. При изменении энергии в диапазоне от 100 эВ до 500 эВ доля  $sp^3$  возрастает, проходит через максимум (80 %) при 140 эВ и далее равномерно снижается до 20 %. Прочие свойства имеют аналогичную зависимость от энергии ионов и при оптимальной энергии 140 эВ составляют: энергия плазмона 31 эВ, напряжения сжатия 11 ГПа, удельное электрическое сопротивление  $8 \times 10^9$  Ом·см, плотность 2,9 г/см<sup>3</sup>. Полученные результаты интерпретируются на основе модели напряжений Девиса<sup>76, 84</sup>. Детальное изучение напряжений в пленках при изменении энергии ионов показало<sup>62</sup>, что при изменении энергии ионов в процессе осаждения в диапазоне 20÷50 эВ возникают напряжения в пленке до 7 ГПа.

В работах, посвященных зависимости свойств пленок от энергии ионов, нет однозначного согласия в определении оптимальной энергии ионов :  $50 \div 600$  эВ<sup>67</sup>,  $140$  эВ<sup>63</sup>,  $100$  эВ<sup>81, 65</sup>,  $75$  эВ<sup>64</sup>,  $30$  эВ<sup>62</sup>. Разброс в значениях оптимальной энергии ионов для получения углеродных пленок с высокой долей  $sp^3$  связей определяется отличиями систем осаждения<sup>63</sup>: фильтрация частиц, сепарация ионов по энергиям, различная напряженность магнитных полей, зарядовое состояние ионов. Другим важным параметром может быть величина потока осаждаемого вещества<sup>63, 64</sup>. Установлено, что снижение скорости осаждения от  $2$  нм/с до  $0,2$  нм/с приводит к возрастанию доли  $sp^3$  связей<sup>85</sup> от  $80\%$  до  $88\%$ .

В методах, не связанных с использованием ионных пучков, изменение электрического смещения на подложке также позволяет варьировать энергию частиц, но проведение исследований в этом случае затруднено широким спектром энергии осаждаемых частиц и влиянием нейтральной компоненты.

Таким образом, осаждение из моноэнергетичных ионных пучков с энергией ионов в диапазоне  $30 \div 300$  эВ обуславливает возможность получения углеродных пленок с различными механическими, электрическими и оптическими свойствами.

*Температура подложки.* Спектр КРС, снятый для пленок, синтезированных испарением графитовой мишени лазерным излучением при температурах подложки  $100$  °С,  $300$  °С,  $500$  °С, различен<sup>60</sup>: спектр пленки, полученной при  $100$  °С, содержит один асимметричный широкий пик; спектр пленки, полученной при  $500$  °С, состоит из двух сильно разделенных пиков. Сдвиг G-зоны с  $1565$  см<sup>-1</sup> до  $1601$  см<sup>-1</sup> указывает на увеличение доли  $sp^2$  связей при увеличении температуры подложки, что подтверждается сканирующей туннельной микроскопией: в пленках, полученных при  $100$  °С, наблюдаются разупорядоченные как гексагональные, так и пентагональные кольца; в пленках, полученных при  $500$  °С, наблюдаются лишь разупорядоченные гексагональные кольца. Присутствие пентагональных колец подразумевает наличие четырехкоординированных атомов углерода. Повышение температуры подложки приводит к повышению шероховатости пленки<sup>60, 61</sup>, к снижению твердости<sup>61</sup>.

Электроннографические исследования образцов, полученных ВЧ-распылением графитовой мишени в аргоноводородной атмосфере, на просвет показали, что пленки углерода, полученные при температурах подложки  $150 \div 300$  °С, являются аморфными. При увеличении температуры подложки свыше  $300$  °С начинает формироваться поликристаллическая фаза. Электронограммы образца, полученного при  $400$  °С, представляют собой типичные для аморфно-поликристаллических образцов картины с размерами поликристаллов  $0,1 \div 0,15$  мкм. Для образцов, полученных при  $T_s = 150$  °С, характерна глобулярная поверхность

с размерами глобул от 0,2 мкм. При увеличении температуры подложки до 200÷250 °С поверхность образца сглаживается, глобулы становятся менее выраженными. При  $T_s=300$  °С появляется четкая структура протяженных канавок шириной 0,02÷0,04 мкм. Повышение  $T_s$  в диапазоне 30÷400 °С вызывает увеличение электропроводности пленок от  $10^{-10}$  до  $10^{-4}$  Ом×см, увеличение оптической ширины запрещенной зоны от 1 до 4 эВ<sup>61</sup>.

При повышении температуры подложки происходит графитизация пленок углерода<sup>67</sup>. EELS анализ пленок, полученных осаждением ионным пучком с энергией частиц 120 эВ при температуре подложки 205 °С, показал, что доля  $sp^2$  связей составила 100 %, хотя для образца, полученного при энергии иона 300 эВ и температуре подложки 165 °С, спектр EELS указывал на высокую долю  $sp^3$ , что характерно для пленок, полученных при комнатной температуре подложки.

При снижении температуры подложки от 250 °С до 30 °С наблюдается<sup>42</sup> увеличение объемного содержания водорода от 38 % до 50 %.

Таким образом, повышение температуры подложки приводит к переходу аморфной структуры пленки к поликристаллической, при этом эффузия водорода и повышение проводимости пленок указывают на увеличение числа и размеров графитовых кластеров.

*Отжиг.* В зависимости от метода получения углеродная пленка может содержать различное количество водорода, находящегося как в связанном, так и в свободном виде. Установлено, что отжиг а-С:Н, а-С и та-С пленок имеет различные критические температуры.

Ступенчатым нагревом в вакууме в диапазоне температур 100÷1000 °С а-С:Н пленок, полученных ВЧ-разложением смеси метан-водород в реакторе емкостного типа определено<sup>46</sup> количество водорода в пленке на уровне 26 ат.%, из которых свободного водорода 4 ат.%, имеющего максимум на кривой газовой выделения при температуре 400 °С. При температурах до 400 °С происходит выделение свободного водорода, которое сопровождается незначительным повышением коэффициента преломления (1,56→1,62), т.е. увеличением плотности с сохранением имеющихся химических связей. При температурах более 400 °С происходит перестройка структуры пленки. При температуре 500 °С наблюдается максимум на кривой газовой выделения, соответствующий разрыву слабых С—Н связей полимерных цепей, при этом зафиксировано количество выделившегося водорода на уровне 10 ат.%. Разрыв сильных связей, сопровождающийся трансформацией структуры материала в графитоподобную и увеличением показателя преломления до 1,8, происходит при 700÷800 °С (количество выделившегося водорода 12 ат.%).

Водород уходит<sup>43</sup> из  $sp^3$  связей при температуре 400 °С для графитоподобных пленок, а для алмазоподобных пленок при температуре 550 °С.

При отжиге в вакууме а-С пленок, полученных испарением графитовой мишени<sup>60</sup>, определены две характерные температуры: при температуре около 600 °С происходит отжиг дефектов в графитовой сетке; при температуре 900 °С происходит преобразование тетрагональных связей в тригональные. Отжиг пленок на воздухе показал, что пленки, полученные при низких температурах подложки проявляют большую стабильность при окислении.

Для та-С пленок при отжиге до 550 °С установлена явная зависимость характера отжига от доли  $sp^3$  связей, т.е. значения энергии частиц во время процесса нанесения пленки (FCAD)<sup>86</sup>. Свойства пленок, полученных при оптимальной энергии (напряжение смещения -100 В), т.е. с максимальной долей  $sp^3$  связей, не изменились после отжига. В спектре КРС пленок, содержащих меньшую долю тетрагонального углерода до отжига, наблюдалось повышение частоты G-зоны и увеличение интенсивности D-зоны, что указывает на протекание процесса графитизации.

Подтверждением графитизации структуры пленки при отжиге может служить резкое увеличение проводимости<sup>87</sup> пленок при превышении температуры до 400 °С при отжиге в диапазоне 200÷1000 °С. Электрическая проводимость не изменялась до температуры 400 °С ( $10^{-12} \div 10^{-10}$  (Ом×см)<sup>-1</sup>), при более высоких температурах наблюдался резкий рост проводимости на 10 порядков (до 10 (Ом×см)<sup>-1</sup>). Малая величина проводимости неотожженных образцов связана с пассивацией водородом свободных связей углерода; рост проводимости при отжиге обусловлен не только эффузией водорода, но также образованием и ростом проводящих частиц графита.

Таким образом, отжиг углеродной пленки сопровождается графитизацией структуры, причем в большей степени этот эффект проявляется для пленок содержащих большее количество водорода и меньшую долю  $sp^3$  связей.

*Состав осаждаемых частиц.* Для получения углеродных пленок используются различные углеводороды независимо от метода получения покрытия. Состав углеводорода и примеси, вводимые в рабочую смесь, оказывают влияние на состав, структуру и свойства получаемых покрытий.

При синтезе пленки методом химического осаждения из паров углеводородов определено содержание водорода в пленке в зависимости от состава исходного вещества<sup>56</sup>. Содержание водорода изменялось от 58 до 26 % при использовании для получения пленки соответственно  $CH_4$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_2H_2$ .

Исследованы оптические свойства пленок, полученных методом химического осаждения из паров углеводородов с использованием

ацетона, пропанола, диоксана, метиленхлорида<sup>88</sup>. Полученные покрытия характеризовались высоким коэффициентом преломления:  $n=2,1$  для ацетоновых пленок,  $n=2,4$  для метиленхлоридных. Пропанольные пленки характеризовались высокой шириной запрещенной зоны: 2,9 эВ.

Проведен сравнительный анализ пленок, полученных из паров циклогексана, пропана, толуола, ацетилена<sup>89</sup>. Показано предпочтительное использование циклогексана для получения твердых покрытий, содержание алмазной фазы в которых достигало 67 %.

Применение углеводородов возможно в смеси с газом-разбавителем (dilution gas), в качестве которого обычно используют водород или аргон. В зависимости от газа-разбавителя возможно получение различного состава и структуры пленки<sup>90</sup>: при добавлении водорода пленка содержала микрокристаллический графит, при использовании аргона обнаружены нанокристаллы алмаза и карбид кремния. При этом эффект наблюдаемый от введения добавки инертного газа, зависит от концентрации газа-разбавителя в смеси. Для концентраций превышающих 75 % в смеси аргона, гелия или неона с бутадиеном обнаружен переход к менее плотной преимущественно  $sp^2$  структуре, что особенно характерно для смесей, содержащих гелий<sup>91</sup>. Введение в среду углеводородов фторсодержащих компонентов позволяет получать<sup>89</sup> пленки с оптической шириной запрещенной зоны в интервале 2,5÷3 эВ.

Значительный интерес привлекает введение в углеродную пленку азота. Изменение микроструктуры пленок связано с образованием гипотетического соединения  $\beta$ - $C_3N_4$ , структура которого аналогична структуре  $\beta$ -нитрида кремния. Изучением а-С:Н пленок, полученных разложением смеси  $CH_4$  и азота в ВЧ-разряде установлено<sup>44</sup>, что при возрастании доли азота в пленке до 8,5 ат.% ( $P_N=37$  %) наблюдается графитизация а-С:Н пленок с увеличением числа и размеров графитовых доменов, снижение среднего координационного числа с увеличением доли  $sp^2$  связей углерода, увеличение плотности пустот (микропор). Введение в а-С:Н пленки азота вызывает снижение напряжений в пленках без значительного снижения твердости. При доли азота в газовой смеси 20÷60 % наблюдалось значительное снижение скорости осаждения (на порядок). Термический отжиг пленок показал, что значительные структурные изменения происходят уже при температуре 300 °С.

Концентрация азота в пленке коррелирует с величиной оптической ширины запрещенной зоны а-С:Н пленок и изменением твердости пленок<sup>48</sup>. Показано, что при увеличении доли азота  $P_N$  в рабочей смеси ( $CH_4:H_2:N_2$ ) наблюдалось снижение  $E_{opt}$  с 2,7 эВ до 2,0 эВ, достижение минимума при  $P_N=15$  % и дальнейший рост до 3,96 эВ при  $P_N=40$  %. При  $P_N=15$  % наблюдался максимум микротвердости (рост с 5 до 10 ГПа) и дальнейшее снижение до 3 ГПа при  $P_N=40$  %.

Для ta-C пленок азот является примесью n-типа, вызывая смещение уровня Ферми от 0,91 эВ выше валентной зоны до 0,64 эВ ниже зоны проводимости<sup>92</sup>. Предполагается, что в ta-C структуре при малых дозах азот легирует  $\delta$ -связи, способствуя образованию метастабильных  $sp^3$  связей углерода<sup>93</sup>. При внедрении более 5% азот способствует образованию стабильных  $sp^2$ -состояний, легируя  $\pi$ -связи, что сопровождается снижением твердости от 70 ГПа до 26 ГПа, ширины запрещенной зоны от 2,7 эВ до 1,1 эВ, электрического сопротивления на 10 порядков. Однако, при легировании ta-C пленок малыми дозами азота (до 5%) обнаружено незначительное первоначальное повышение внутренних напряжений, твердости, ширины запрещенной зоны и электрического сопротивления пленки<sup>94</sup>. При введении азота в a-C пленки установлено<sup>95</sup> увеличение доли  $sp^2$  связей углерода и образование сильных ковалентных связей C—N, что препятствует релаксации структуры и снижению плотности пленки при отжиге до 400 °С.

Актуальность получения азотсодержащих углеродных пленок обусловлена перспективностью их применения в качестве полевых эммитеров. Алмаз обладает отрицательным сродством к электрону и малой работой выхода, что позволяет значительно снизить (на несколько порядков) пороговое напряжение эмиссии. Показано, что плотность тока эмиссии и пороговое напряжение коррелируют с концентрацией азота в рабочей смеси<sup>96</sup>. Минимальные значения напряженности поля (7,2 В/мкм) и энергетический барьер (0,02 эВ) для электронной эмиссии наблюдались при концентрации азота в смеси 9%.

## Выводы.

На основе проведенного анализа следует выделить основные черты современного состояния в области развития технологии тонких пленок:

1. Широкая номенклатура методов получения тонких пленок, отличающихся физическими принципами и технологическими возможностями.

Наибольшее распространение получили методы нанесения пленок в вакууме термическим и электронно-лучевым испарением, ионно-плазменным или ионно-лучевым распылением материала мишени, плазменными методами. Несмотря на широкую применимость этих методов, для них характерны недостатки, связанные с ограниченными возможностями по управлению энергией осаждаемых частиц, переносом вещества к подложке по закону "косинуса" и трудностями контроля количества осаждаемого вещества (таблица №1).

При испарении и распылении материала мишени распространение удаленных с мишени атомов осуществляется по закону "косинуса", поэтому направленный перенос вещества от мишени к подложке отсутствует. Энергия нейтральных частиц, осаждаемых на подложку, при термическом испарении составляет  $\approx 0,2$  эВ, при распылении мишени ионами не превышает  $5 \div 10$  эВ и практически не зависит от энергии ионов, бомбардирующих мишень.

В методах с частичной ионизацией осаждаемого вещества возможно управление энергией ионной компоненты, доля которой в потоке осаждаемого вещества составляет лишь несколько процентов, посредством подачи потенциала смещения на подложку. В этом случае проявляется неточность в определении энергии частиц, обусловленная зависимостью энергии ионов от плавающего потенциала плазмы относительно стенок камеры, а также не учитывается значительное воздействие нейтральной компоненты. Траектории ионов, бомбардирующих подложку, на которую подан потенциал смещения, всегда перпендикулярны к обрабатываемой поверхности, что исключает возможность нанесения покрытия на структуры сложного профиля.

В вышеуказанных методах вследствие осаждения пленки из потока нейтральных частиц или с частичной ионизацией отсутствует точный контроль количества вещества, доставляемого к подложке, например, посредством измерения в процессе осаждения плотности ионного тока на подложку.

2. Перспективность метода обработки, основанного на использовании направленных потоков заряженных частиц (ионных пучков), вследствие высокой управляемости и гибкости метода.



Таблица № 1 Сравнительная характеристика методов получения тонких пленок в вакууме.

Метод нанесения тонкой пленки	Энергия осаждаемых частиц		Направленность потока осаждаемых частиц	Доля ионной компоненты в потоке осаждаемых частиц	Прямой контроль количества осаждаемого вещества
	эВ	управление			
Испарение материала мишени: термическое, электронно-лучевое	≈0,2	нет	закон косинуса	нет	нет
Распыление материала мишени: ионно-плазменное, магнетронное, ионно-лучевое	≈5÷10	нет	закон косинуса	нет	нет
Термоионное осаждение, ion-plating	0,2 + 2000	ВЧ- или постоянное смещение	Нейтралы: закон косинуса Ионы: по нормали к поверхности	1÷10 %	нет
Плазмостимулированное химическое осаждение из газовой фазы	0÷500	ВЧ-смещение	Нейтралы: закон косинуса Ионы: по нормали к поверхности	≈10÷20 %	нет
<i>РИЛС</i> <i>непосредственно из пучков ионов</i>	<i>10÷1000</i>	<i>ускоряющее напряжение ИИ</i>	<i>под любым заданным углом к поверхности</i>	<i>100 %</i>	<i>точный контроль по плотности тока пучка ионов</i>

Отличительными особенностями метода РИЛС являются:

- ускорение ионов до требуемой энергии и формирование пучка осуществляются в ионно-оптической системе источника ионов, при этом энергия ионов определяется лишь ускоряющим напряжением источника и может составлять десятки или сотни эВ, что позволяет синтезировать тонкие пленки, управление свойствами которых осуществляется изменением энергии ионов пучка;
- пространственная направленность при условии малой расходимости ионного пучка позволяет проводить процессы травления и нанесения пленок на структуры сложного профиля, что важно, например, при создании ультрабольших интегральных схем с многоуровневой металлизацией;
- доля ионной компоненты в потоке осаждаемого вещества достигает 100 %, что позволяет осуществлять строго дозированный перенос вещества к подложке посредством контроля в процессе осаждения плотности тока ионов пучка.

3. Основными типами ионных источников, используемых в технологии тонких пленок, являются ИИ с электромагнитным возбуждением, ИИ с дуговым разрядом, магнетронные и лазерные ИИ, ИИ Кауфмана и ИИ с эффектом Холла.

Приоритетное направление технологии ионных источников связано с разработкой, исследованием и внедрением ионных источников, формирующих широкие низкоэнергетичные пучки ионов различного состава и интенсивности, используемые в технологических целях; применением физических принципов формирования ионных пучков, позволяющих вести работу в агрессивных средах (электромагнитное возбуждение, электронный удар); исследованием ионных источников и выявлением параметров ионных пучков, позволяющих получать покрытия с заданными свойствами, оптимизацией технологии получения и последующей обработки тонких пленок с целью удовлетворения требованиям конкретной практической задачи.

4. Алмазоподобные пленки являются интересным технологическим материалом в связи с возможностью изменения свойств пленки (электрических, оптических, механических) в широких пределах в зависимости от режимов осаждения, что позволяет в рамках одного метода осаждения получать материал, удовлетворяющий требованиям разнообразных практических применений. Основными параметрами процесса осаждения, определяющими свойства покрытия, являются: энергия ионов, интенсивность ионов, состав осаждаемого вещества. В таблице №2 представлена общая характеристика свойств тонких алмазоподобных пленок.

5. Исследование и развитие метода РИЛС для производственного применения, обладающего высокой производительностью, формирующего низкоэнергетичные пучки ионов высокой интенсивности и однородности на больших площадях, учитывающего особенности осаждения тонкопленочного функционального покрытия, предназначенного для решения конкретной технической задачи является одним из перспективных направлений развития технологии тонких пленок.

Таблица № 2. Общая характеристика свойств тонких алмазоподобных пленок.

Тип материала	SP <sup>3</sup> , %	C <sub>нз</sub> ат.%	плотность ρ, г/см <sup>3</sup>	Зона Тауца, эВ	Показ. преломл. n	Твердость/вн. напр. ГПа	Способ получения	Литераг.
Тетрагональный ам. угл. ta-C	80÷88 [63,64]	без водорода	3 [63,61] 3,37 [64]	2÷3,5 [62]	2,5 [64]	42/10 [64] 61/10,5 [86]	FCVA MSIBD	[61-64,86]
Тетраг. ам. гидр. угл. ta-CH	77÷85 [104] 90 [103]	30÷40	2,38	2÷2,6	2,45	10,7÷1,2 [103]	PACVD IBD	[97-98]
Аморфный гидр. угл. a-CH	40÷65	20÷60	0,9÷1,3	1,9÷3	1,56 1,9	18÷30 25/2,5	PACVD	[47, 78, 87]
Аморфный углерод a-C	30 [61]	без водорода	—	0,12÷0,52 [61]	2,35÷2,45 [20]	40 [61]	испарение распыление	[20,61]

## *Глава 2. Исследование электрофизических параметров ионного источника с замкнутым дрейфом электронов "Радикал-М250".*

### **§ 1. Экспериментальное технологическое оборудование и методика измерений.**

В ходе работы использовалась установка ионно-лучевой обработки "Каштан", оснащенная источником ионов "Радикал-М250". Структурная схема установки представлена на рис.13. Установка состоит из технологической камеры (1), подложкодержателя (2), агрегата высоковакуумного (3), источника ионов (4), блока питания источника ионов БП-413 (5), системы управления технологическим процессом (6). Агрегат высоковакуумный 3 предназначен для получения высокого вакуума в ионно-лучевых и других вакуумных установках. Откачка агрегата от атмосферного давления до давления 6,3 Па производится насосом НВР-16Д со скоростью откачки 16 л/с. Высокий вакуум в агрегате создается за счет откачки газов турбомолекулярным насосом 01АБ-1500-004 со скоростью откачки не менее 720 л/с, что обеспечивает нормальную работу агрегата при напуске рабочего газа до давления не выше  $2 \times 10^{-1}$  Па. Предельное остаточное давление в агрегате не ниже  $10^{-4}$  Па. Для отсечки турбомолекулярного насоса от откачиваемого объема служит вакуумный затвор ЗЭПМ-250. Агрегат собран на каркасе, закрытом сверху плитой, в которой имеется отверстие для подсоединения к агрегату откачиваемого объема. Питание агрегата осуществляется от сети переменного тока напряжением 380 В с частотой 50 Гц. Максимальная электрическая мощность, потребляемая агрегатом в не более 4,8 кВт.

Технологическая камера 1, изготовленная из нержавеющей стали, имеет объем 30 л. Монтаж подложкодержателя 2 и ИИ 4 на торцы камеры осуществляется во встречном направлении, обеспечивая обработку подложек в вертикальной плоскости. Охлаждаемый водой подложкодержатель 2 диаметром 200 мм изготовлен из меди, имеет возможность совершать сложное колебательно-вращательное движение.

Система управления технологическим процессом 6 включает в себя блок управления агрегатом высоковакуумным, блок питания турбомолекулярного насоса БП-267, вакуумметр теплоэлектрический блокировочный 13ВТЗ-003 для измерения форвакуума, вакуумметр ВМБ-14 для измерения высокого вакуума, систему напуска рабочего газа СНА-2.

Система напуска двухканальная СНА-2 предназначена для дистанционного, регулируемого напуска газов по двум каналам в различных электронно-ионных, ионно-плазменных и других установках. Система напуска состоит из натекателя с пьезоэлектрическим приводом и блока управления. Напуск рабочего газа в технологическую камеру

осуществляется из баллона через редуктор, натекатель системы напуска и ИИ. Контроль давления газа в баллоне и на входе в натекатель осуществляется манометрами газового редуктора.

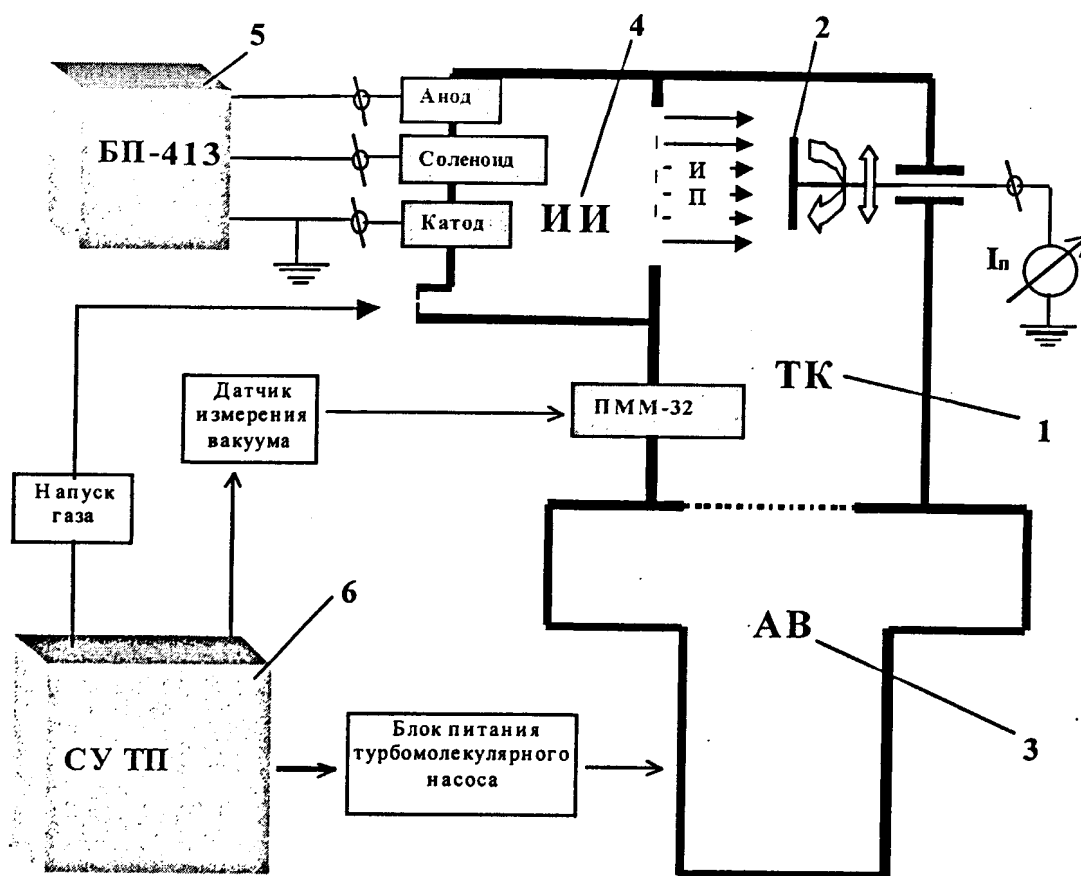


Рис. 13 Структурная схема установки ионно-лучевой обработки «Каштан».

Блок питания ИИ БП-413 5 обеспечивает ступенчатое переключение и выдачу трех фиксированных стабилизированных напряжений  $U_p$ : 1,05 кВ, 1,7 кВ, 2,45 кВ; с блока также осуществляется питание соленоида ИИ постоянным током с плавной регулировкой (от 1 до 7 А). На блоке предусмотрены приборы для измерения напряжения на разряде  $U_p$ , тока разряда  $I_p$ , тока ионного пучка  $I_n$ , тока соленоида  $I_c$ . Питание устройства осуществляется от трехфазной четырехпроводной с нулевым проводом сети переменного тока напряжением  $380 \pm 38$  В частоты 50 Гц. Максимальная электрическая мощность, потребляемая устройством, не более 6 кВА.

Общий вид и структурная схема ИИ 4 представлены на рис.14. ИИ конструктивно состоит из: ускоряющего электрода (катод 1), анода, фланца (катод 2) со штырями, соосными с отверстиями в аноде и ускоряющем электроде. Анод изолирован от катодов кольцевыми

изоляторами. На анод подается высокое напряжение до 2,5 кВ; штырьевой фланец и ускоряющий электрод заземлены. Магнитное поле создается соленоидом. Катоды (1 и 2) и кожух являются магнитопроводом. Извлечение ионов и формирование пучка ионов осуществляется ускоряющим электродом.

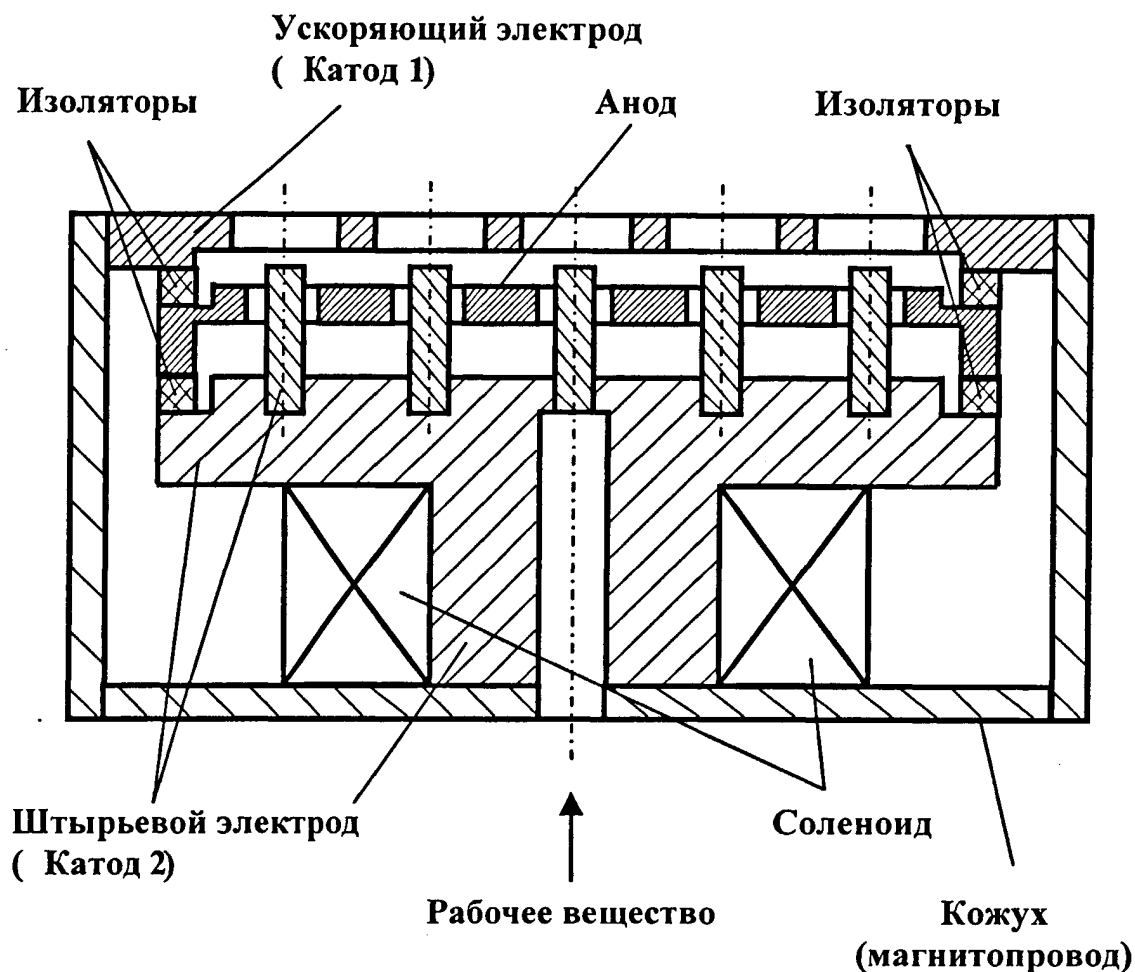


Рис. 14 Структурная схема источника ионов с замкнутым дрейфом электронов «Радикал-М250».

ИИ формирует слабо расходящийся пучок ионов рабочего газа диаметром 250 мм, распространяющийся в технологической камере до подложкодержателя на расстояние  $70 \pm 180$  мм. В качестве рабочих веществ могут использоваться углеводороды, хлор-фторсодержащие газы, аргон, кислород, органические соединения. Перед технологическим процессом камера откачивается до предварительного вакуума  $5 \times 10^{-4}$  Па; рабочее давление изменяется в диапазоне  $1 \times 10^{-2} \div 1.5 \times 10^{-1}$  Па. В пространстве транспортировки ионного пучка образуется ионно-пучковая плазма (ИПП).

### Измерение давлений.

Напуск рабочего газа в технологическую камеру производится из баллона через редуктор ДКП-1-65 и натекаТЕЛЬ системы напуска СНА-2. Контроль давления газа в баллоне и на входе в натекаТЕЛЬ осуществляется манометрами газового редуктора МТ-УХЛЗ. Точность дозировки напуска газов (при атмосферном давлении на входе) в диапазоне давлений  $2,66 \div 13,3 \text{ Па} \pm 0,2$  доли шкалы измерителя давления.

Измерение форвакуума осуществляется вакууметром теплоэлектрическим блокировочным 13ВТЗ-003 с помощью теплоэлектрического преобразователя ПМТ-6-3, действие которого основано на зависимости теплопроводности газа от температуры. Основная погрешность измерения по аналоговому выходу находится в пределах от -40 до +60 % в диапазоне от 10 до 3000 Па.

Для измерения высокого вакуума предусмотрен вакууметр ВМБ-14, снабженный преобразователем ПММ-32-1. Преобразователь представляет собой магнитный электроразрядный датчик с холодным катодом инверсно-магнетронного типа. Основная относительная погрешность измерения (по сухому воздуху или азоту) не превышает от -50 до +100 %. В связи с тем, что градуировка вакуумметра ВМБ-14 произведена по сухому воздуху (азоту), при измерении давления в камере на различных рабочих газах для получения действительных значений давления выполнен пересчет по формуле:

$$P = N / K, \text{ где}$$

N – показания вакуумметра, Па;

K – относительная чувствительность ионизационного преобразователя к данному газу (таблица №3).

Таблица № 3 Относительная чувствительность ионизационного преобразователя к данному газу.

Газ	Воздух	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	He	Ne	Ar	Kr	Xe	CCl <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
K	1,0	1,0	0,43	0,16	0,27	1,29	1,9	2,82	0,7	0,8	0,85	1,4	1,5

### Измерение токов и напряжений.

Измерение напряжения на разряде  $U_p$ , тока разряда  $I_p$ , тока ионного пучка  $I_n$ , тока соленоида  $I_c$  осуществлялось с помощью приборов, встроенных в блок БП-413 и имеющих класс точности 1,5.

В ряде случаев при измерении электрических параметров использовался :

— вольтметр универсальный электрометрический В7Э-42; пределы допускаемого значения основной погрешности при измерении:

- постоянных токов не более  $\pm 1,5$  % на поддиапазонах  $10^{-8}$ – $10^{-1}$  А;
- электрического сопротивления не более  $\pm 5$  % на поддиапазонах  $10^3$ – $10^9$  Ом;

— вольтметр цифровой Щ1516; пределы допускаемого значения основной погрешности при измерении :

- постоянных напряжений не более  $\pm 1$  % на диапазоне 1000 В;

В условиях бомбардировки обрабатываемой поверхности ионами пучка возникает эмиссия электронов с поверхности, что обуславливает завышенное значение тока пучка, измеряемого приборами. Учитывая низкий диапазон энергий ионных пучков (не более 500 эВ), формируемых ИИ, вклад составляющей вторичных электронов в измеряемую величину тока пучка принимается не более 10 %.

#### Анализ распределения ионов по энергиям в ИП.

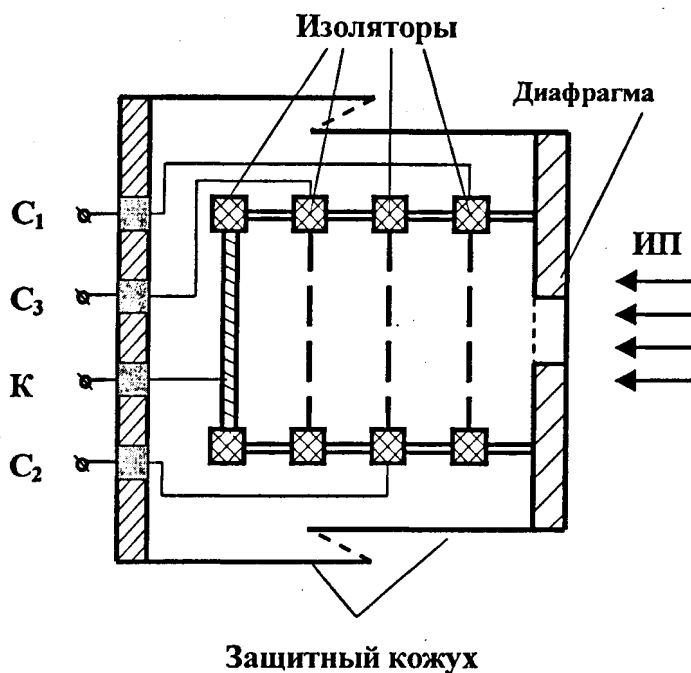
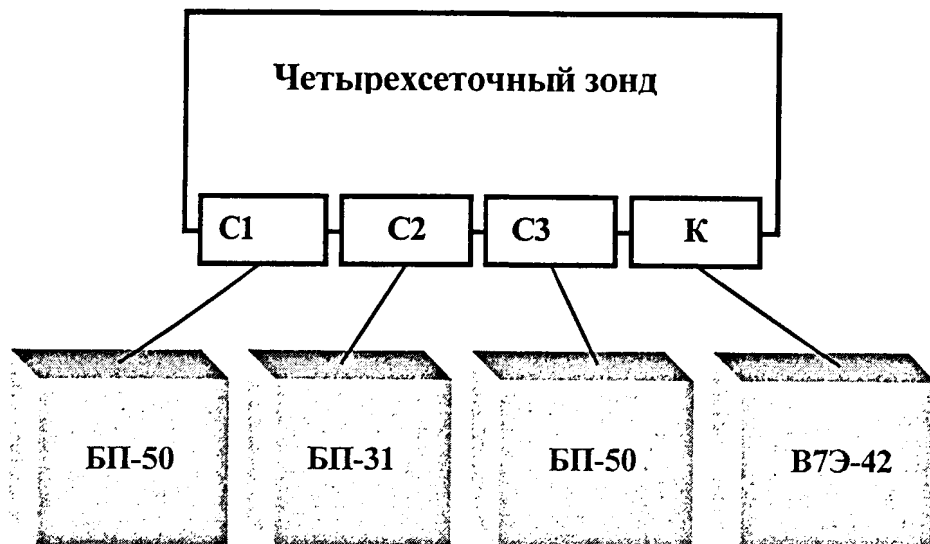
Для проведения анализа распределения ионов по энергиям в ИП применялась измерительная система, основой которой является четырехсеточный зонд, устанавливаемый в посадочные места подложкодержателя (рис.15).

Условиями применимости четырехсеточного зонда для проведения анализа ИПП являются<sup>99</sup>:

- ток ионов пучка, проникающих в зонд, при всех значениях напряжения остается гораздо меньше разрядного тока; для этого площадь поверхности улавливания зарядов зондом должна быть достаточно малой;
- длина свободного пробега ионов и электронов в плазме должна быть много больше толщины слоя объемного заряда у поверхности зонда.

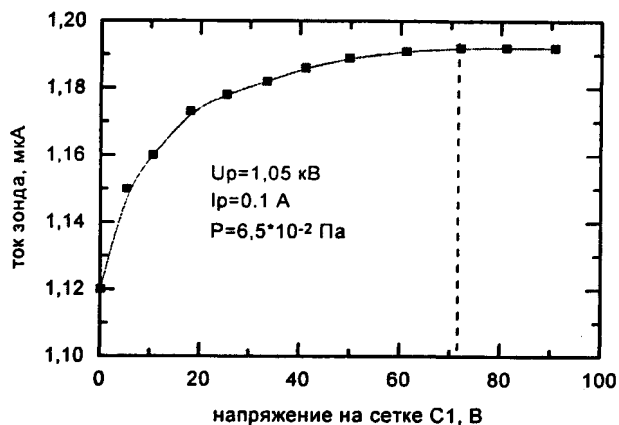
Зонд представляет собой конструкцию из диафрагмы D из нержавеющей стали (применение диафрагмы позволило снизить ток ионов пучка, проникающих в зонд на 75 %), изолированных друг от друга сеток  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  и медного коллектора К. Их охватывает заземленный кожух из нержавеющей стали, выполняющий функцию экрана. Размер ячеек сеток составляет  $0,5 \times 0,5$  мм, расстояние между сетками 3 мм. При измерении кривых задержки ионного тока на коллектор на первую сетку  $C_1$  подавался потенциал  $\varphi_1 = -80$  В, необходимый для разделения ИПП с выделением ионной компоненты пучка. Вторая сетка  $C_2$  является анализирующей. Для проведения анализа распределения ионов по энергиям, связанного с продольной компонентой скорости ионов, на нее подавался потенциал  $0 \leq \varphi_2 \leq 1,5$  кВ. Третья сетка  $C_3$  служит для подавления вторичной эмиссии с коллектора, на нее подавалось постоянное смещение  $\varphi_3 = -30$  В.



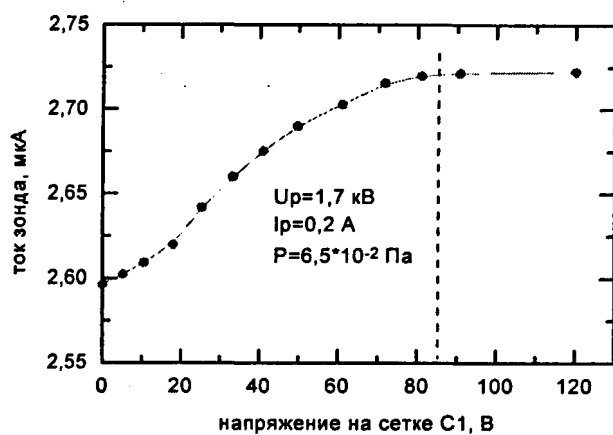


**Рис. 15 Структурная схема четырехсеточного зонда и системы измерения энергетических характеристик пучков ионов.**

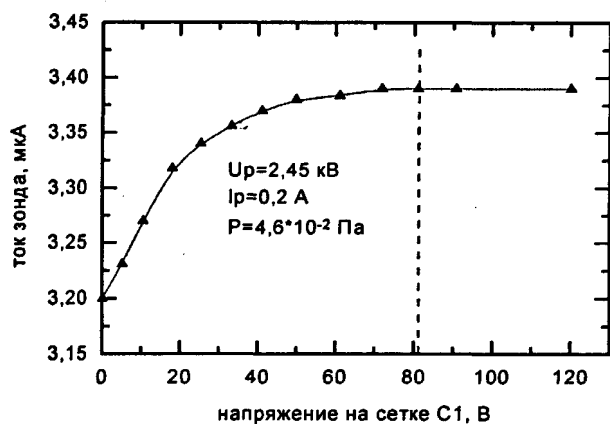
Определение потенциалов на сетках  $C_1$  и  $C_3$ , необходимых для разделения ИПИ и для подавления вторичной эмиссии с коллектора, проводилось экспериментально.



а).



б).



в).

Рис. 16 Зависимость тока зонда, от напряжения на первой сетке С<sub>1</sub>:

а)  $U_p = 1,05 \text{ кВ}$ ; б)  $U_p = 1,7 \text{ кВ}$ ; в)  $U_p = 2,45 \text{ кВ}$ .

При нахождении  $\varphi_1$  выводы с сеток С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> были соединены с коллектором К. Анализ изменения тока зонда при изменении  $\varphi_1$  проводился в следующих режимах :

Таблица № 4.

$U_p$ , кВ	$I_p$ , А	$I_c$ , А	$P$ , Па
1,05	0,1	2,8	$6,5 \times 10^{-2}$
1,7	0,2	2,8	$6,5 \times 10^{-2}$
2,45	0,2	2,8	$4,6 \times 10^{-2}$

На полученных зависимостях (рис.16) четко прослеживается область насыщения тока зонда при напряжениях на  $C_1$ , превышающих 80 В. Характер зависимости  $I_3(\varphi_1)$  обусловлен запирианием электронной компоненты тока пучка, подаваемого в зонд.

При нахождении  $\varphi_3$  выводы сетки  $C_2$  были разомкнуты. Анализ изменения тока зонда при изменении  $\varphi_3$  проводился в следующих режимах:

Таблица № 5.

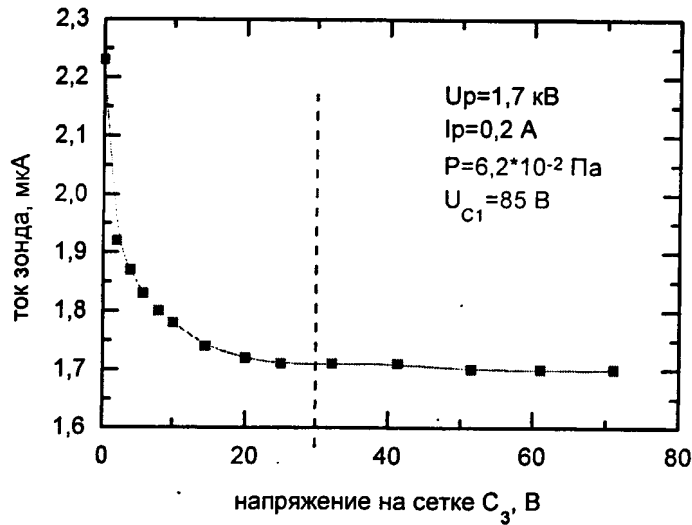
$U_p$ , кВ	$I_p$ , А	$I_c$ , А	$P$ , Па	$U_1$ , В
1,05	0,1	2,8	$6,5 \times 10^{-2}$	80
1,7	0,2	2,8	$6,5 \times 10^{-2}$	85
2,45	0,2	2,8	$4,6 \times 10^{-2}$	85

На полученных зависимостях (рис.17) четко прослеживается область стабилизации тока зонда при напряжениях на  $C_1$ , превышающих 80 В. Характер зависимости  $I_3(\varphi_3)$  обусловлен: запирианием вторичной эмиссии электронов с коллектора, запирианием низкоэнергетичных положительных ионов пучка.

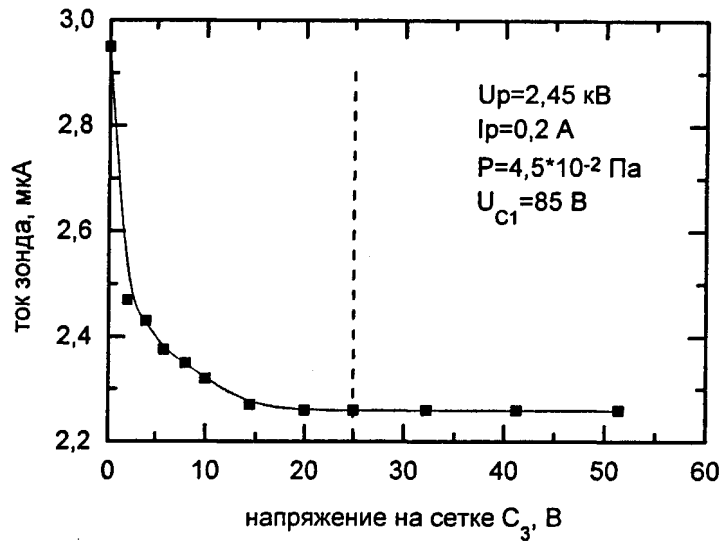
Кривая задержки ионного тока является интегральным законом распределения ионов по энергиям  $F(E)$ , выражающим число ионов, энергия которых не превышает некоторого порогового значения  $U_{зад}$ .

Плотность распределения ионов по энергиям  $f(E)$  определяется дифференцированием кривых задержки ионного тока:

$$f(E) = F'(E) = \partial I_{зад} / \partial U_{зад}$$



а).



б).

Рис. 17 Зависимость тока зонда, от напряжения на третьей сетке C<sub>3</sub>:  
а) U<sub>p</sub> = 1,05 кВ; б) U<sub>p</sub> = 1,7 кВ.

Так как  $f(E)$  выражает число ионов, обладающих энергией в диапазоне от  $E$  до  $E + \partial E$ , то средняя энергия  $E_{cp}$  ионов пучка может быть оценена как среднее арифметическое взвешенное:

$$E_{cp} = [\sum E_i f(E_i)] / \sum f(E_i)$$

При расчете осуществлялась аппроксимация экспериментальных кривых гиперболическими сплайнами, шаг дискретизации составил 1 эВ.

Для сравнительного анализа проведена оценка статистических параметров плотности распределения ионов в различных режимах работы ИИ:

— показателя дисперсии, являющегося в данном случае характеристикой рассеивания, разброса значений энергии ионов около среднего значения

$$\sigma^2 = [\sum (E_i - E_{cp})^2 f(E_i)] / \sum f(E_i)$$

— показателя асимметрии распределения

$$A_s = [\sum (E_i - E_{cp})^3 f(E_i)] / \sum f(E_i)$$

#### Измерение напряженности магнитного поля ИИ в ячейке.

При измерении напряженности магнитного поля использовался теслаамперметр Ф4354/1. Основная погрешность прибора на пределах измерений 150; 300; 600 мТл и 0,3; 3; 30; 300; 3000 мА не превышает  $\pm 2,5\%$ . В качестве датчика э.д.с. Холла используется датчик типа Х101.

При исследовании магнитного поля ИИ осуществлялось:

- измерение распределения магнитного поля вдоль образующей штыря;
- определение зависимости максимума напряженности магнитного поля от тока соленоида;
- распределение максимума напряженности магнитного поля в ячейках, расположенных вдоль радиуса ИИ.

Измерение распределения магнитного поля вдоль образующей штыря осуществлялось на ИИ, из которого был удален анод, благодаря этому стало возможным перемещать датчик теслаамперметра по всей высоте штыря. Нулевое положение датчика теслаамперметра и расположение элемента Холла на датчике показаны на рис.18. Нулевым считается положение, при котором датчик расположен на уровне верхней грани штыря. В ходе экспериментов использовалась центральная ячейка ИИ. Ток соленоида поддерживался постоянным и равным  $I_c = 2,8$  А.

При определении зависимости максимума напряженности магнитного поля от тока соленоида:

- при удаленном аноде из ИИ датчик устанавливался в положение, соответствующее максимальному показанию прибора (на расстоянии  $3,5 \pm 4$  мм от верхней грани штыря);
- при сборке ИИ с анодом датчик устанавливался вдоль штыря (вплотную к штырю) до упора в анод, таким образом, на каждой геометрии измерение напряженности магнитного поля осуществлялось в одной и той же точке, так как расстояние анод-ускоряющий электрод фиксировано;
- все измерения проводились в центральной ячейке.

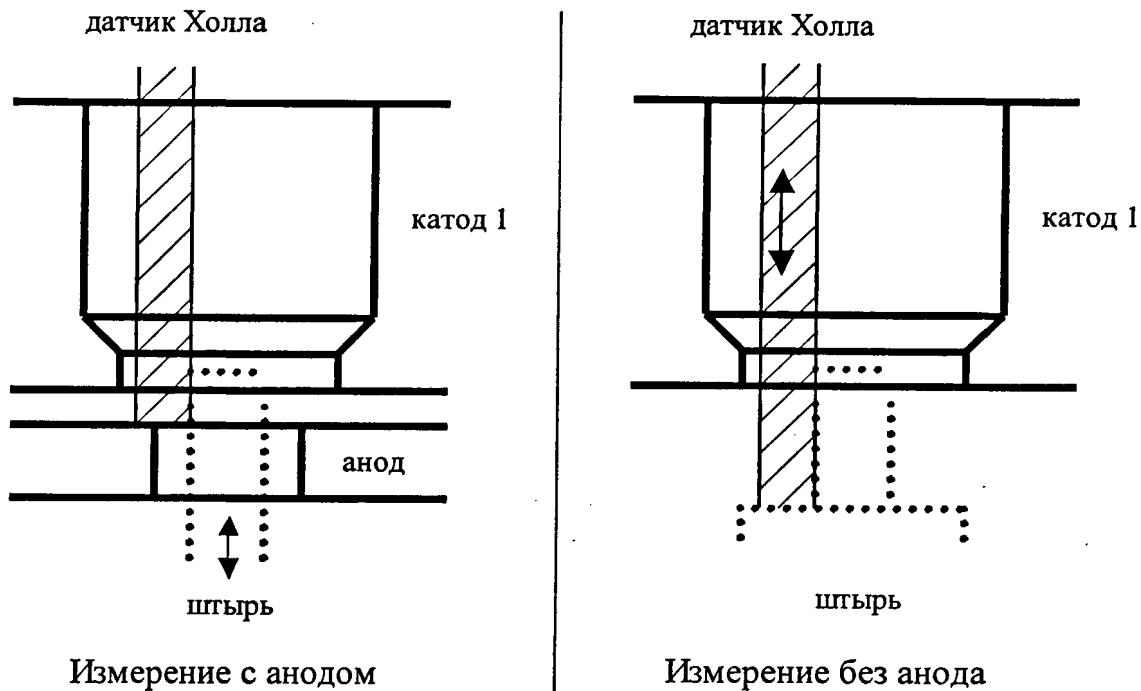


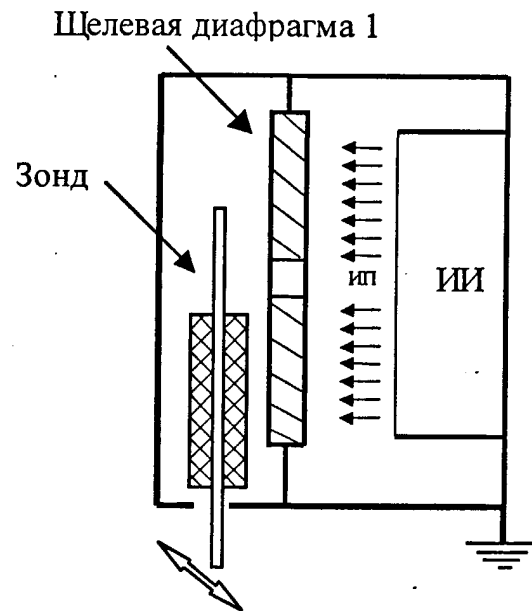
Рис. 18 Положение датчика Холла при измерении напряженности магнитного поля в ячейке ионного источника.

Распределение максимума напряженности магнитного поля вдоль радиуса ИИ определялось аналогично снятию зависимости максимума напряженности магнитного поля от тока соленоида, но в каждой отдельной ячейке ИИ, расположенной вдоль радиуса, при фиксированном токе соленоида  $I_c = 2,8$  А.

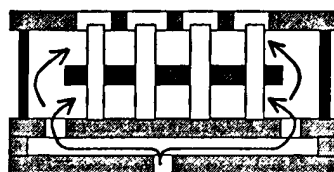
Методика измерения распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка

В процессе исследования использовалось приспособление, представленное на рис.19, состоящее из диафрагмы 1 и зонда 2. Диафрагма представляет собой пластину из немагнитного материала толщиной 2 мм, в которой прорезана щель шириной 5 мм и длиной 220 мм. Диафрагма устанавливалась в камере ИИ на расстоянии 115 мм или 80 мм от плоскости ускоряющего электрода ИИ, причем в процессе настройки диафрагмы щель располагалась вдоль диаметра ИИ. Ионный ток части ионного пучка, прошедшей сквозь щелевую диафрагму, измерялся с помощью зонда, выполненного в виде штыря из немагнитного материала диаметром 2 мм, и перемещаемого за диафрагмой вдоль щели на расстоянии 3 мм от диафрагмы. Функция диафрагмы в данном случае заключалась в исключении погрешности измерений, обусловленной краевым эффектом. Токоприемная часть зонда гарантированно

перекрывала высоту щели, тем самым обеспечивая постоянство площади токоприемника, равной  $0,1 \text{ см}^2$ . Зондовые измерения распределения плотности тока пучка осуществлялись с использованием в качестве рабочего газа аргона.

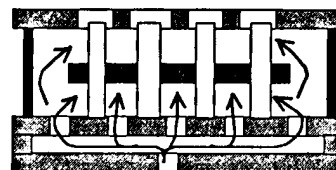


а).



поток газа

б).



поток газа

в).

**Рис. 19 Структурная схема системы для измерения распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка (а) и способ напуска газа в ионный источник: (б) через периферию ИИ; (в) через периферию и центральную часть ИИ.**

## § 2. Исследование ионно-оптической системы источника ионов “Радикал-М250”.

Ионно-оптическая система источника ионов “Радикал-М250”. Характеристики ионного пучка определяются параметрами плазмы и извлекающего электрода, то есть ионно-оптической системой. Например, ток ионного пучка зависит от плотности плазмы, ее электронной температуры, потенциала экстрактора и его геометрии. Эмиттанс пучка определяется ионной температурой плазмы и геометрией экстрактора, а состав пучка – составом плазмы. Известна широкая номенклатура ИОС, отличающихся числом сеток (одно- и многосеточные), числом отверстий (одно- и многоячейстые), размерами геометрических элементов конструкции и их относительным расположением. Исследование и разработка ИОС обусловлена необходимостью оптимизации параметров формируемого ионного пучка с целью соответствия требованиям конкретного технологического процесса.

ИОС ИИ “Радикал-М250”, являясь оригинальной разработкой, представляет собой многоячейстую конструкцию, одна из ячеек которой представлена на рис.20.

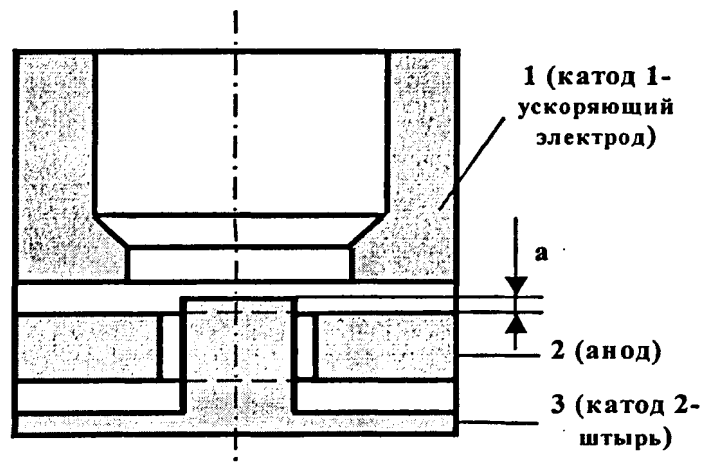


Рис. 20 Принципиальная схема ячейки ионно-оптической системы источника ионов “Радикал-М250”.

В таких источниках с холодным катодом в каждой ячейке реализован замкнутый дрейф электронов в скрещенных электрическом  $E$  и магнитном  $B$  полях в промежутке катод-анод размером порядка ларморовского радиуса электронов. Ионизация практически любых веществ обеспечивается высокоэнергетичными электронами, ускоряемыми в специально организованной потенциальной “яме” и в локализованных скрещенных электрическом  $E$  и магнитном  $B$  полях, обеспечивающих максимальное изменение энергии электронов в



промежутке анод-катод. Удержание электронов в промежутке катод-анод осуществляется скрещенными электрическим  $E$  и магнитным  $B$  полями, потенциальной ямой и линзообразным магнитным полем пробочной конфигурации<sup>100</sup>.

Движение электронов массой  $m$  и зарядом  $e$  вдоль магнитных силовых линий в ускоряющем зазоре в дрейфовом приближении описывается следующим образом:

$$0,5m(v_1^2 - v_{01}^2) = -e(U_0 - U) - M(B - B_0) \quad , \text{ где}$$

$v_1, v_{01}$  – составляющие скорости электронов, параллельные магнитному полю (индекс “0” относится к центральной силовой линии);

$U_0, U$  – потенциалы;

$M = const$  – магнитный момент электронов;

$B_0$  – индукция магнитного поля в точке эмиссии электронов;

$B$  – индукция магнитного поля.

Таким образом, для электронов с малой величиной  $M$  механизмом удержания может быть электрическое поле (потенциальная яма), а при достаточно большом значении  $M$  – пробочное отношение  $B/B_0$ .

Положение штыря относительно анода в рассматриваемой ИОС влияет на распределение магнитного и электрического полей и, следовательно, определяет условия формирования ИП. Представляет интерес исследование влияния изменения геометрии ИОС, связанного с изменением положения штыря относительно анода, по следующим направлениям:

- исследование распределения магнитного поля в ячейке ИИ;
- исследование энергетических характеристик ИП (получение функций распределения ионов пучка по энергиям, расчет средней энергии пучка);
- исследование зависимости тока пучка и тока разряда от давления в технологической камере;

Положение штыря ранее не учитывалось при разработке ионной оптики, и модификация ИОС осуществляется впервые подобным образом.

Исследования проводились на ИИ с различными вариантами ИОС, в которых штырь занимал следующие положения (табл.6):

Таблица № 6 Условные обозначения вариантов геометрии ионно-оптической системы при модификации ИОС.

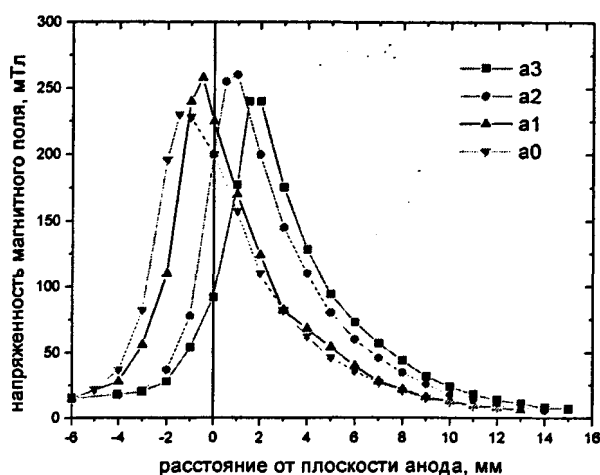
Обозначение геометрии ИОС	“a0”	“a1”	“a2”	“a3”
Расстояние анод-штырь а, мм	0	1	2	3

*Исследование распределения магнитного поля в ячейке ИИ.* Цель экспериментальной работы заключается в установлении зависимости распределения напряженности магнитного поля в ячейке ИИ от геометрии ионно-оптической системы источника.

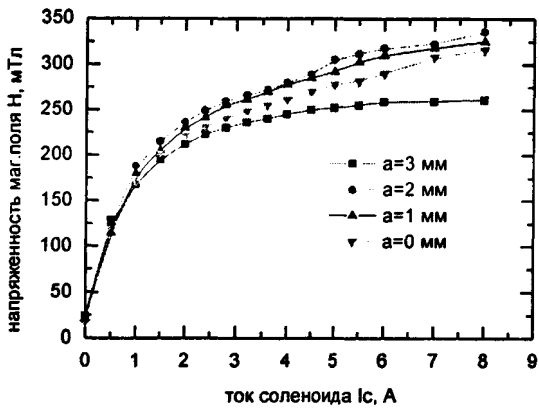
Результаты и анализ экспериментов. Измерение напряженности магнитного поля в ячейке ИИ проведено для различных положений штыря относительно анода  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ . Методика проведения измерений изложена в главе 2, §1.

Измерение распределения магнитного поля вдоль образующей штыря осуществлялось на ИИ, из которого был удален анод, благодаря этому стало возможным перемещать датчик теслаамперметра по всей высоте штыря. Полученные результаты, представленные на рис.21, указывают на наличие максимума напряженности поля на расстоянии 2 мм от верхней грани штыря. Положение максимума напряженности на штыре постоянно для каждой геометрии. Величина максимума напряженности поля зависит от геометрии ячейки и составляет  $230 \div 260$  мТл, достигая наибольшего значения при положении штыря  $a_2$ . При вариации положения штыря происходит изменение положения максимума напряженности поля в ускоряющем зазоре относительно плоскости анода, что оказывает влияние на условия ионизации рабочего вещества в ИИ.

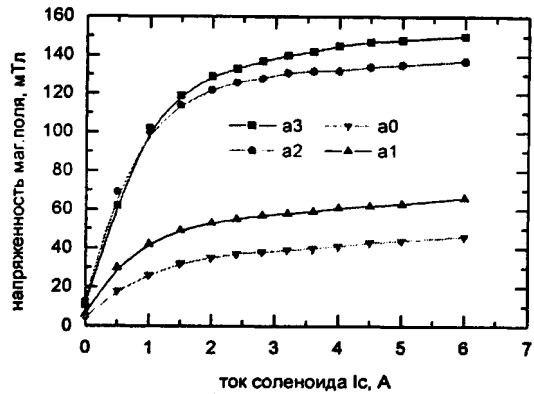
На рис.22 представлены зависимости максимума напряженности магнитного поля от тока соленоида. На графиках четко прослеживается область насыщения магнитного поля при превышении  $I_c = 3$  А. Достижение насыщения магнитного поля обуславливает выбор рабочего режима по току соленоида  $I_c \leq 3$  А. (2,8 А). В сборке ИИ с анодом максимальные значения напряженности магнитного поля достигаются при положении штыря  $a_2$  и  $a_3$ .



**Рис. 21** Распределение напряженности магнитного поля вдоль образующей штыря для различных геометрий ИОС.

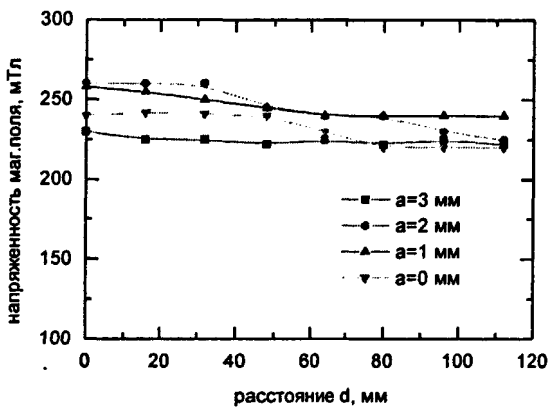


а).

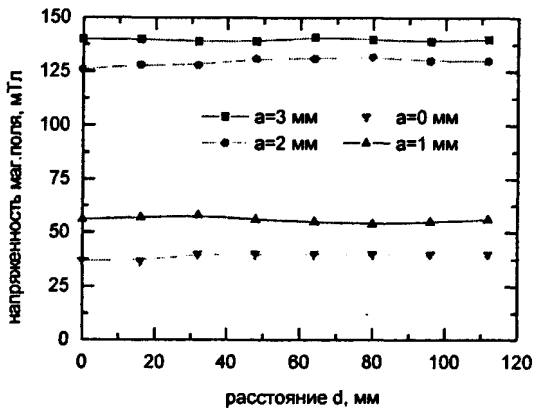


б).

Рис. 22 Зависимость максимума напряженности магнитного поля от тока соленоида  $I_c$ : а) без анода; б) с анодом.



а).



б).

Рис. 23 Распределение максимума напряженности магнитного поля в ячейках, расположенных вдоль радиуса ИИ: а) без анода; б) с анодом.

Распределение максимума напряженности магнитного поля в ячейках, расположенных вдоль радиуса ИИ, представлено на рис.23. В сборке ИИ с анодом неравномерность распределения магнитного поля не превышает 1 %.

*Исследование энергетических характеристик ионного пучка.* Цель экспериментальной работы заключается в установлении зависимости энергетических характеристик пучков ионов от геометрии ионно-оптической системы, напряжения на разряде и величины потока газа.

Результаты экспериментов. Методика определения энергетических характеристик ИП изложена в главе 2, §1. Эксперименты были проведены для положения штыря в ячейке ИИ относительно анода  $a_0, a_{0,5}, a_1, a_2, a_3$  при напряжениях на разряде 1,05 кВ, 1,7 кВ, 2,45 кВ и различных потоках газа в ИИ. В качестве рабочего газа использовался циклогексан, аргон, кислород.

На рис.24-27 представлены экспериментальные кривые задержки ионного тока  $F(E)$  и графики плотности распределения ионов по энергиям  $f(E)$ , полученные дифференцированием кривых задержки. Из графиков следует, что ионный пучок характеризуется разбросом ионов по энергиям. Действительно, в ИИ данного типа ионизация происходит в ускоряющем промежутке под воздействием электрического и магнитного полей. Изменение положения штыря относительно плоскости анода вызывает смещение максимума напряженности магнитного поля в ускоряющем зазоре источника. Вследствие этого зона эффективной ионизации рабочего вещества также перемещается в ускоряющем зазоре, поэтому область "рождения" наибольшего числа ионов смещается относительно эквипотенциалей. Энергия иона определяется разностью потенциалов между эквипотенциалю в месте "рождения" иона и потенциалом подложки, имеющей потенциал земли. В силу вышесказанного в данных условиях происходит формирование ионных пучков, имеющих различное распределение ионов по энергиям в пучке и среднюю энергию ионов пучка. Протяженность зоны ионизации в ячейке источника определяет энергетический разброс ионов пучка.

**Таблица № 7 Показатель асимметрии  $A_s$  и среднеквадратичное отклонение СКО распределения ионов циклогексана по энергиям в пучке.**

Показатель	$U_p$ , кВ	Геометрия ячейки				
		$a_0$	$a_{0,5}$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
$A_s$	1,05	1,6	0,65	0,85	0,34	0,177
	1,7	1,38	0,75	0,7	0,35	0,28
	2,45	1,27	1,03	0,55	0,36	0,4
СКО	1,05	120	105	150	140	134
	1,7	130	160	210	200	210
	2,45	143	220	275	265	240

Расчет статистических параметров распределения позволяет провести анализ изменения распределения ионов по энергиям. С этой целью были

рассчитаны показатель асимметрии  $A_s$  и среднеквадратичное отклонение для всех полученных зависимостей. Показатель асимметрии и среднеквадратичное отклонение представлены в таблицах №7-8.

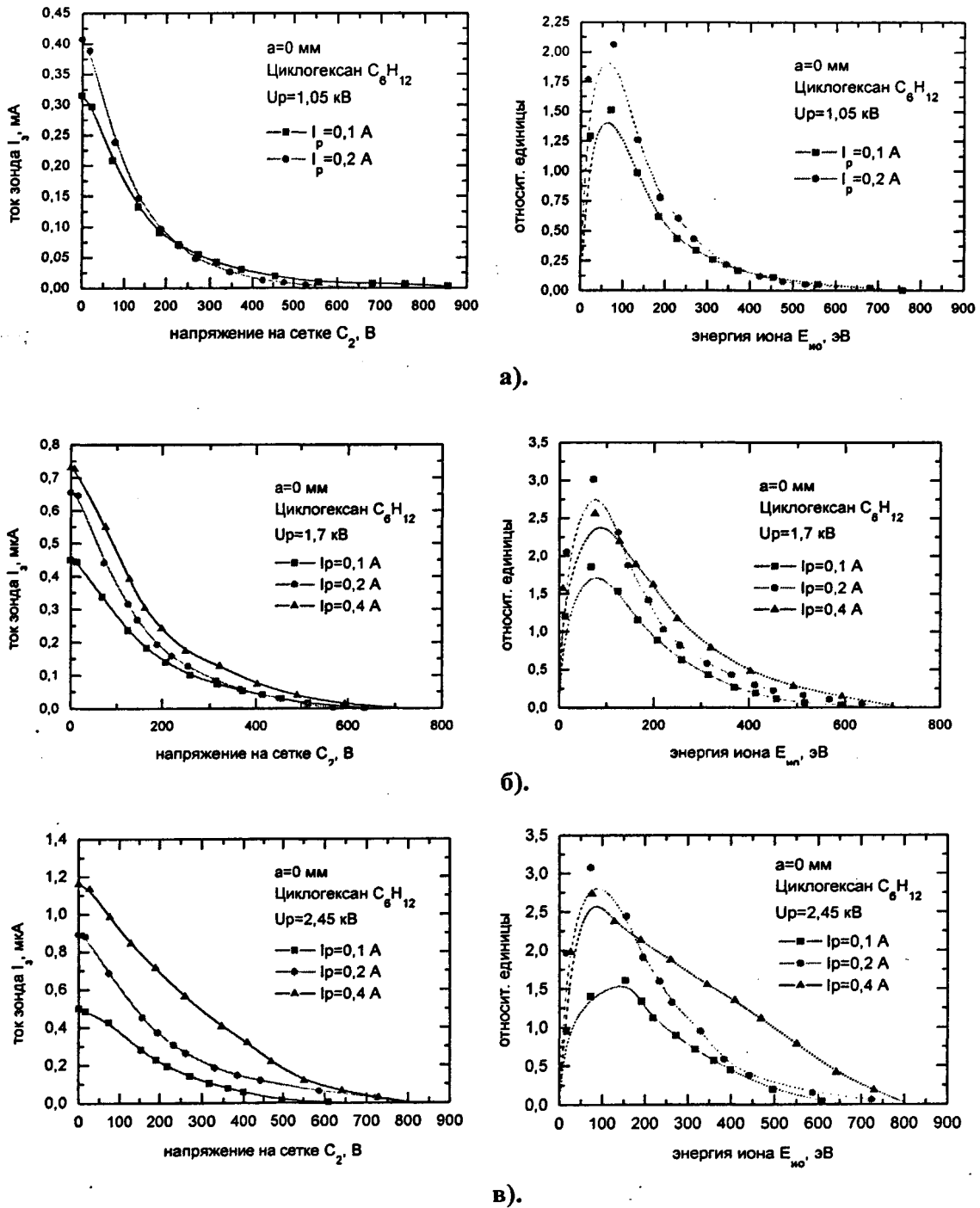
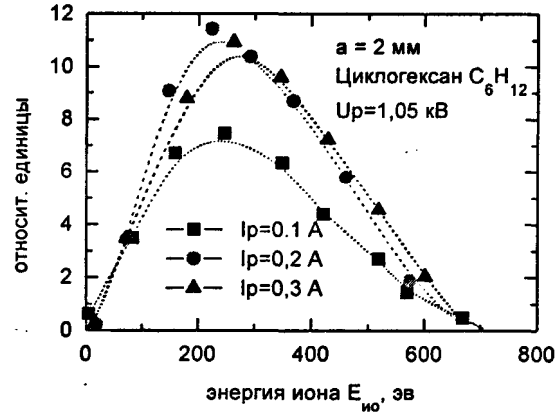
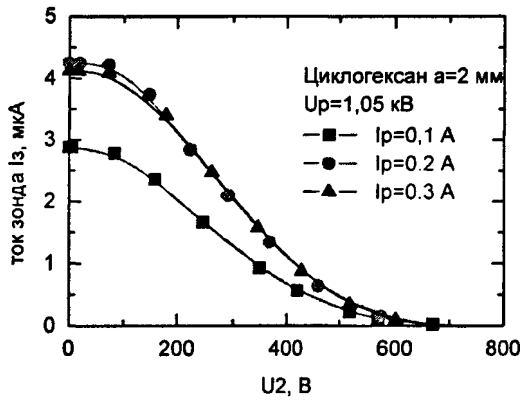
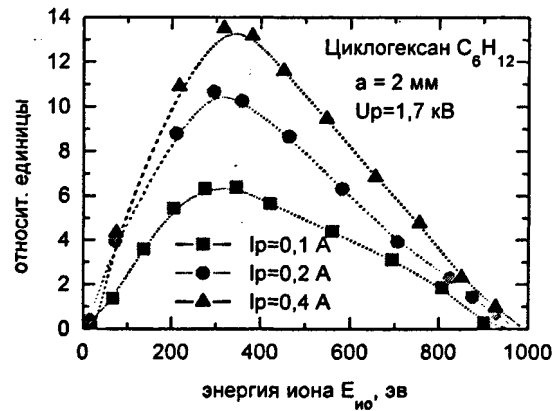
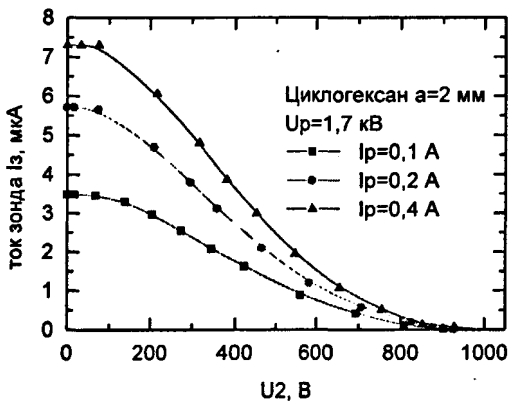


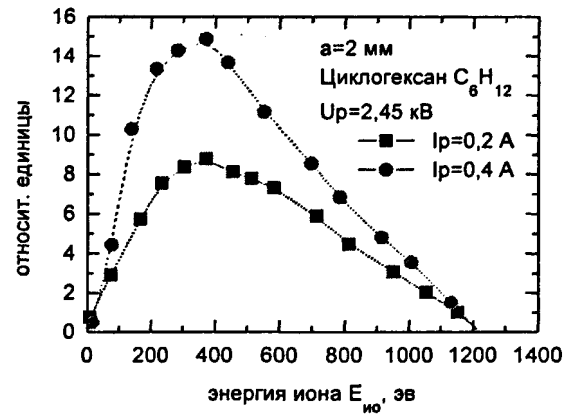
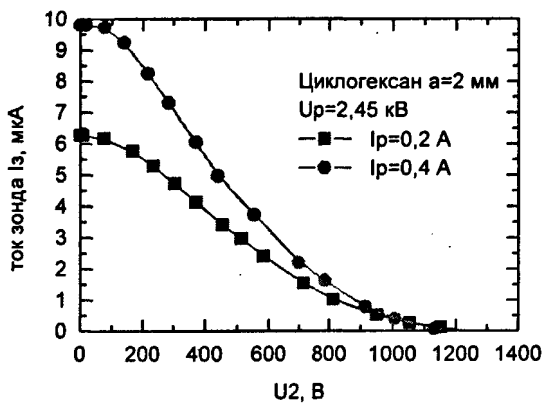
Рис. 24 Кривые задержки ионного тока  $F(E)$  и графики плотности распределения ионов по энергиям  $f(E)$  для пучков ионов циклогексана для геометрии ИОС  $a\theta$ : а).  $U_p=1,05$  кВ; б).  $U_p=1,7$  кВ; в).  $U_p=2,45$  кВ.



а).

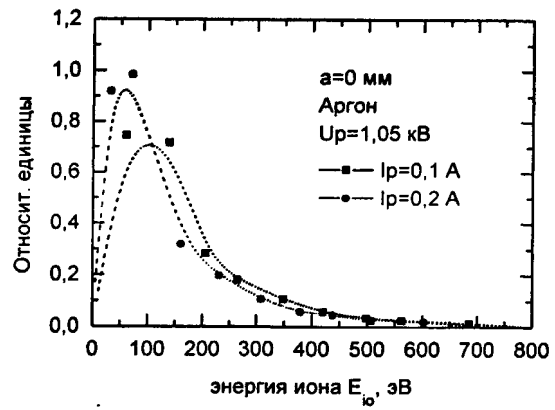
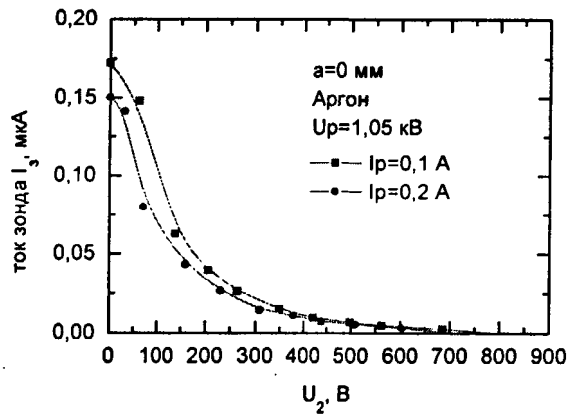


б).

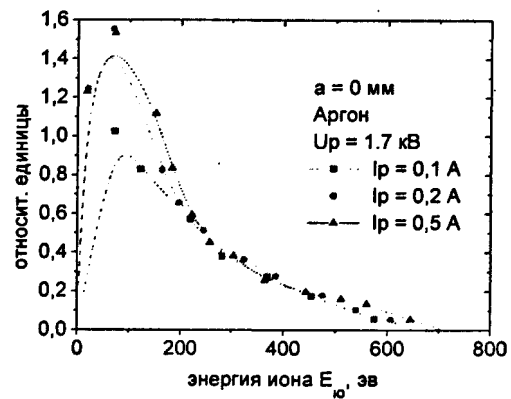
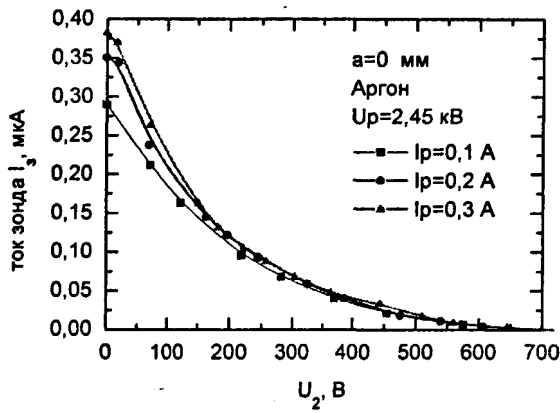


в).

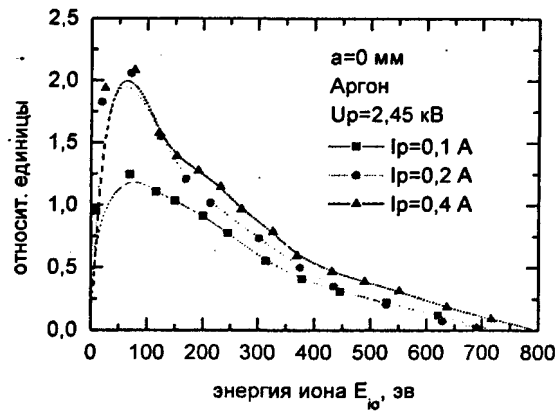
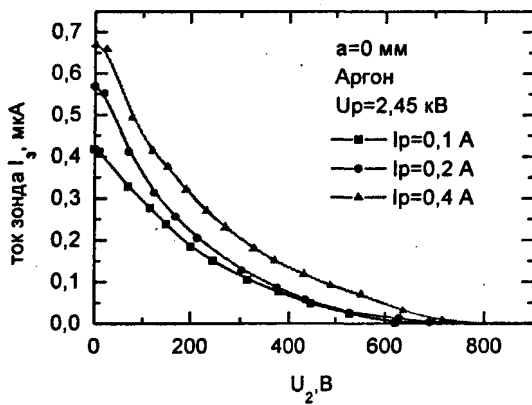
Рис. 25 Кривые задержки ионного тока  $F(E)$  и графики плотности распределения ионов по энергиям  $f(E)$  для пучков ионов циклогексана для геометрии ИОС  $a_2$ : а).  $U_p=1,05$  кВ; б).  $U_p=1,7$  кВ; в).  $U_p=2,45$  кВ.



а).

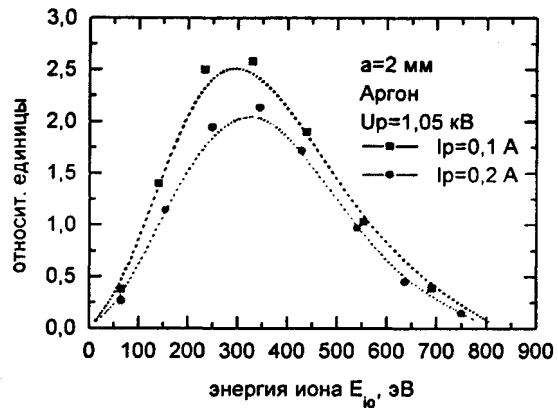
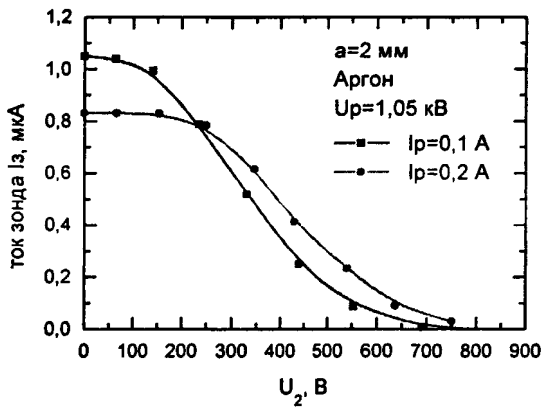


б).

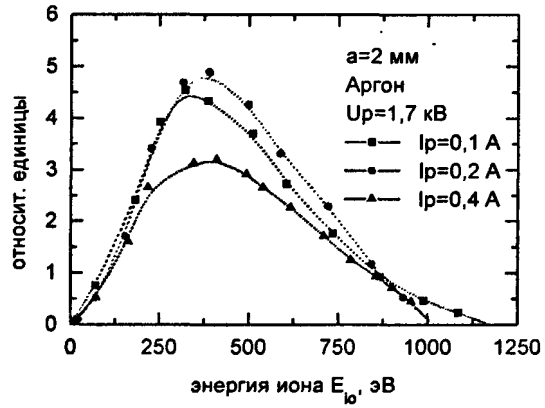
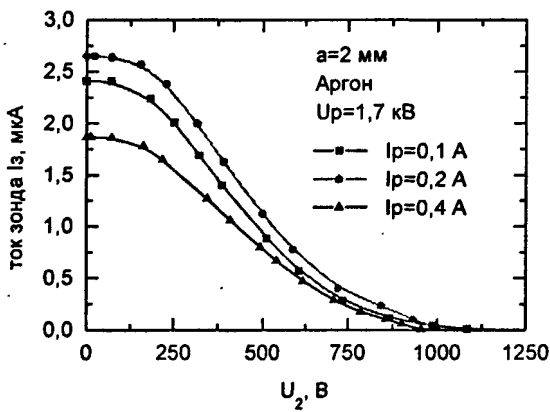


в).

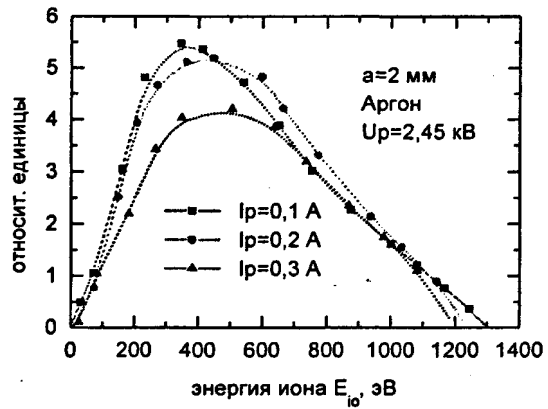
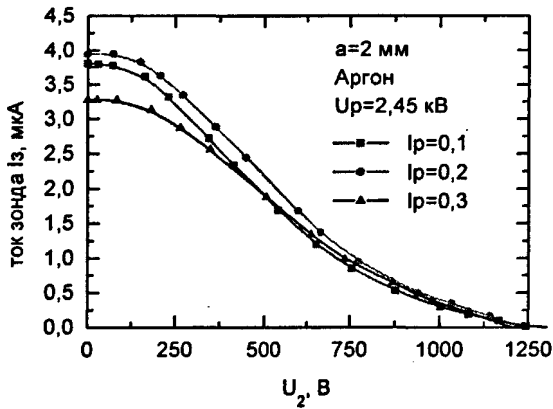
Рис. 26 Кривые задержки ионного тока  $F(E)$  и графики плотности распределения ионов по энергиям  $f(E)$  для пучков ионов аргона для геометрии ИОС  $a\theta$ : а).  $U_p=1,05$  кВ; б).  $U_p=1,7$  кВ; в).  $U_p=2,45$  кВ.



а).



б).



в).

Рис. 27 Кривые задержки ионного тока  $F(E)$  и графики плотности распределения ионов по энергиям  $f(E)$  для пучков ионов аргона для геометрии ИОС а2:  
 а).  $U_p=1,05$  кВ; б).  $U_p=1,7$  кВ; в).  $U_p=2,45$  кВ.



Таблица № 8 Показатель асимметрии  $A_s$  и среднеквадратичное отклонение СКО распределения ионов аргона по энергиям в пучке.

Показатель	$U_p$ , кВ	Геометрия ячейки				
		$a_0$	$a_{0,5}$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
	1,05	1,85	0,4	0,32	0,32	-0,1
$A_s$	1,7	1,15	0,58	0,33	0,34	0,3
	2,45	0,95	0,72	0,35	0,4	0,35
	1,05	125	130	150	150	130
СКО	1,7	145	155	210	205	200
	2,45	160	230	255	255	250

Изменение распределения ионов по энергиям сопровождается изменением средней энергии ионов пучка. В таблице №9 и на рис.28 представлены значения средних энергий ионов пучка аргона, циклогексана, кислорода для различных вариантов ИОС и режимов осаждения.

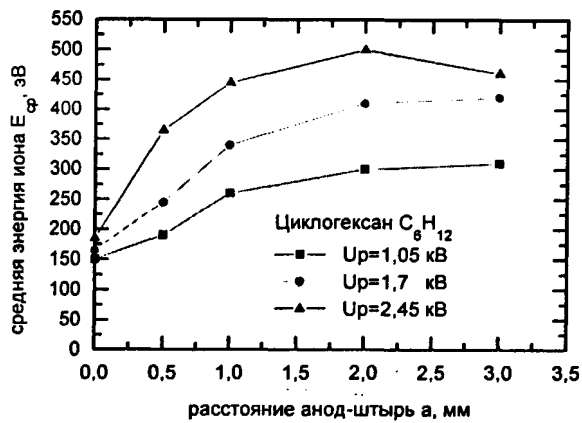
#### Анализ результатов экспериментов.

Из полученных графиков распределения и статистических параметров следует:

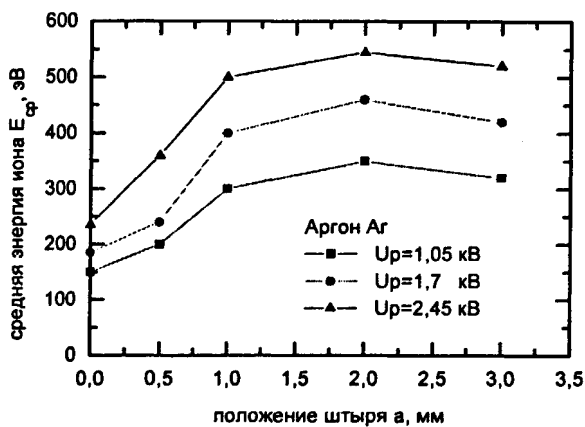
- при изменении положения штыря от  $a_0$  до  $a_3$  наблюдается снижение показателя асимметрии распределения от 1,6 до 0,1, которое сопровождается увеличением доли высокоэнергетичных ионов в пучке и смещением пика распределения в более высокоэнергетичную область;
- показатель асимметрии распределения для каждой геометрии ячейки изменяется в зависимости от напряжения на разряде: характер изменения показателя зависит от геометрии ячейки; так, при положении штыря  $a_0$  и  $a_1$  наблюдается снижение асимметрии, при  $a_{0,5}$  и  $a_3$  наблюдается увеличение асимметрии, при  $a_2$  асимметрия распределения ионов практически не меняется;
- при изменении положения штыря от  $a_0$  до  $a_3$  наблюдается изменение СКО, причем при положении штыря  $a_0$  изменение значения СКО наименьшее, соответствующие функциям распределения, имеющим наименьшую ширину;
- четко прослеживается зависимость СКО от напряжения на разряде, а именно, при повышении напряжения на разряде происходит увеличение СКО, что соответствует ухудшению моноэнергетичности пучка.

Проведенный расчет средних энергий ионов указывает на изменение средней энергии ионов в пучке от 150 до 520 эВ, обусловленное изменением положения штыря от  $a_0$  до  $a_3$  соответственно. Максимальная энергия, соответствующая “хвосту” функции распределения, равна примерно половине прикладываемого напряжения на разряде и не

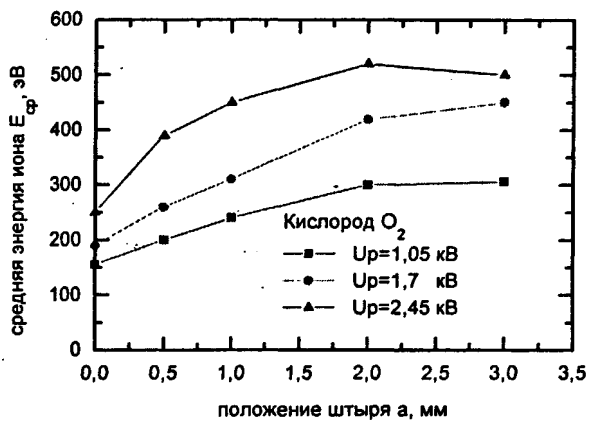
превышает 1100-1200 эВ. Установлено, что энергия частиц слабо зависит от вида газа и потока газа в ИИ.



а).



б).



в).

Рис. 28 Зависимость средней энергии ионов пучка от положения штыря в ячейке ИОС: а) циклогексан; б) аргон; в) кислород.

Таблица № 9 Зависимость средней энергии ионов пучка от напряжения на разряде и положения штыря в ячейке ионно-оптической системы источника ионов "Радикал-М250".

Положение штыря а, мм	Средняя энергия иона $E_{ср}$ , эВ											
	Аргон				Циклогексан				Кислород			
	1,05 кВ	1,7 кВ	2,45 кВ		1,05 кВ	1,7 кВ	2,45 кВ		1,05 кВ	1,7 кВ	2,45 кВ	
0	150	165	185		150	185	235		155	190	250	
0,5	190	245	365		200	240	360		200	260	390	
1	260	340	445		300	400	500		240	310	450	
2	300	410	500		350	460	545		300	420	520	
3	310	420	460		320	420	520		305	450	500	

*Исследование зависимости тока пучка и тока разряда от давления в технологической камере.* Цель экспериментальной работы заключается в выяснении влияния геометрии ионно-оптической системы, напряжения на разряде и потока рабочего вещества на изменение следующих параметров:

- зависимости тока пучка и тока разряда от давления в технологической камере;
- соотношения тока пучка и тока разряда.

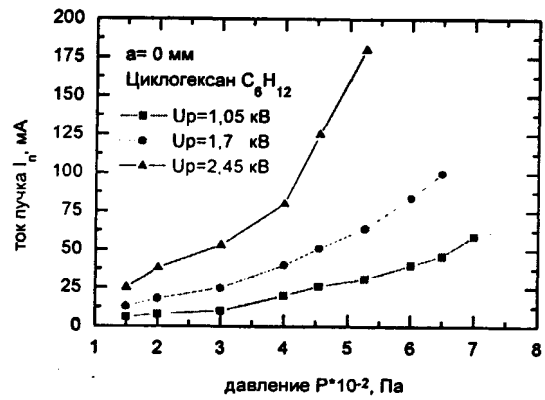
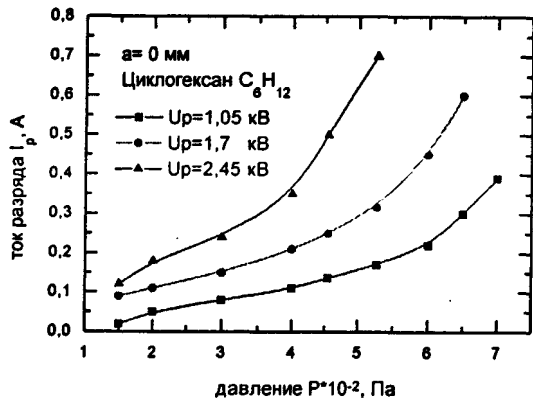
Результаты экспериментов. При проведении экспериментов использовались различные газы: аргон (инертный газ), циклогексан (молекулярный газ), кислород (химически-активный газ), применение которых обусловлено важностью вышеназванных газов при проведении технологических операций: аргон – очистка поверхности; циклогексан – нанесение углеродной пленки; кислород – травление углеродной пленки.

Зависимости были получены для различных газов при напряжениях на разряде  $U_p$ : 1,05 кВ; 1,7 кВ; 2,45 кВ.

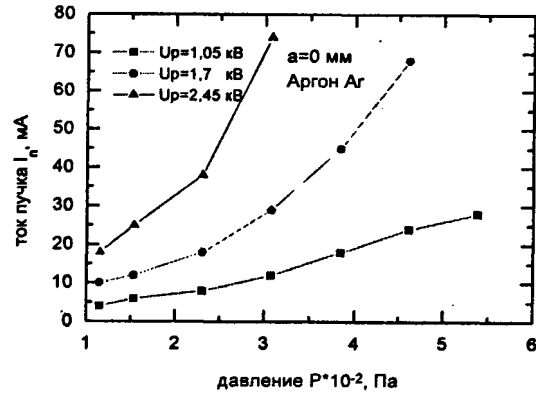
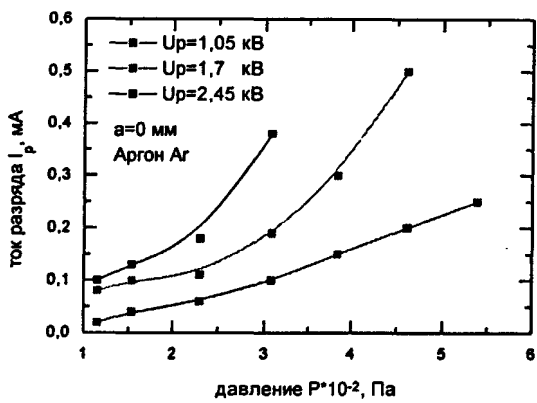
Во всех экспериментах напряженность магнитного поля в ячейках ИИ поддерживалась неизменной. Методики измерения давления в технологической камере, токов пучка и разряда, напряжения на разряде изложены в главе 2, §1.

На рис.20-30 представлены зависимости тока пучка  $I_n$  и тока разряда  $I_p$  ионов рабочего газа от давления в технологической камере для различных вариантов положения штыря в ячейке. Полученные зависимости имеют практически линейный характер. Нелинейность проявляется при малом потоке газа в источник и усиливается при приближении штыря к аноду ( $a0$ ). Абсолютные значения тока пучка при удалении штыря от анода возрастают, максимальный ток пучка достигается для  $a2$  и составляет на аргоне 260 мА при токе разряда 450 мА, на циклогексане 370 мА при токе разряда 540 мА, на кислороде 600 мА при токе разряда 800 мА.

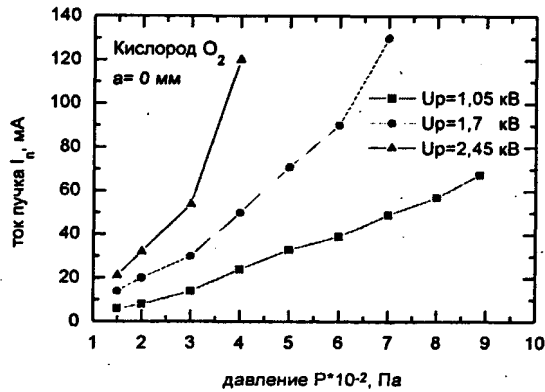
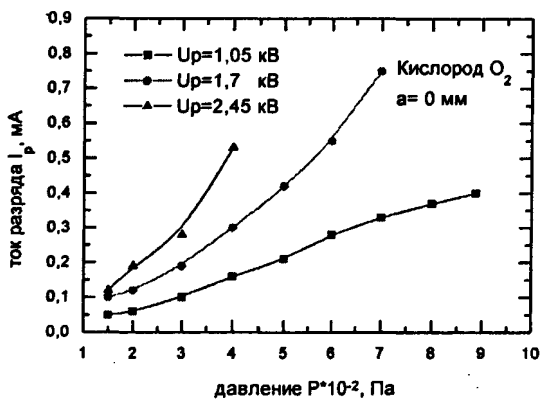
В таблице №10 и на рис.31 представлены значения соотношения тока пучка  $I_n$  и тока разряда  $I_p$  для различных вариантов геометрии ячейки. При увеличении параметра  $a$  (т.е. погружении штыря в ускоряющий электрод) наблюдается возрастание отношения  $I_n/I_p$ . Максимальные значения достигаются для  $a2$  и  $a3$  (на аргоне максимальное значение составляет 60 %, на циклогексане 70 %, на кислороде 80 %). При установке штыря в плоскости анода ( $a0$ ) ток пучка не превышает 20 % от тока разряда.



а).

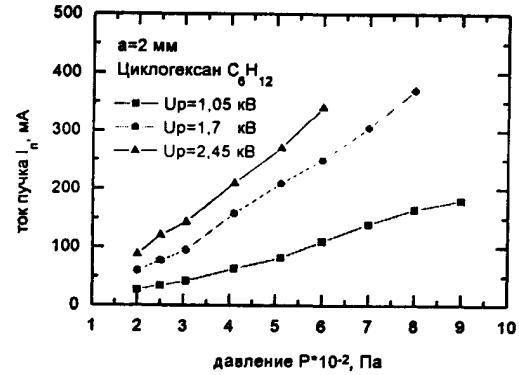
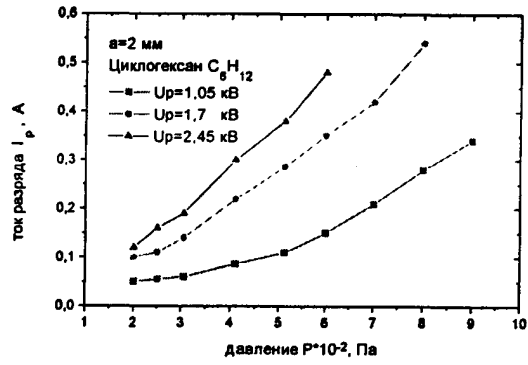


б).

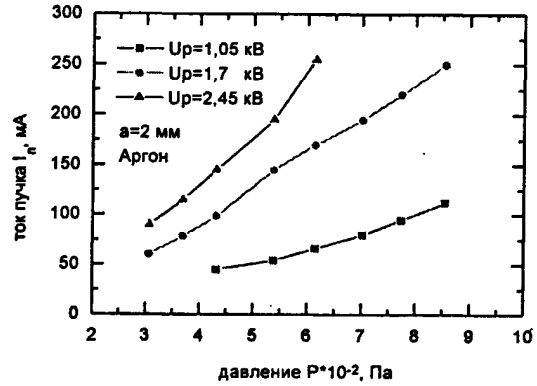
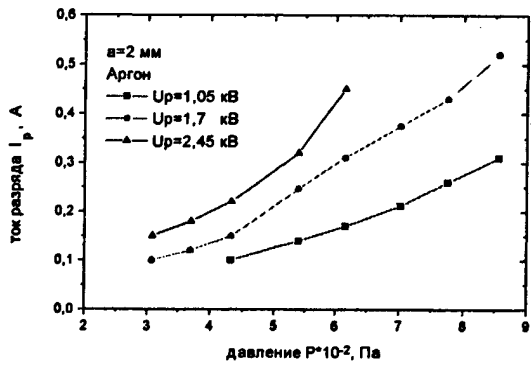


в).

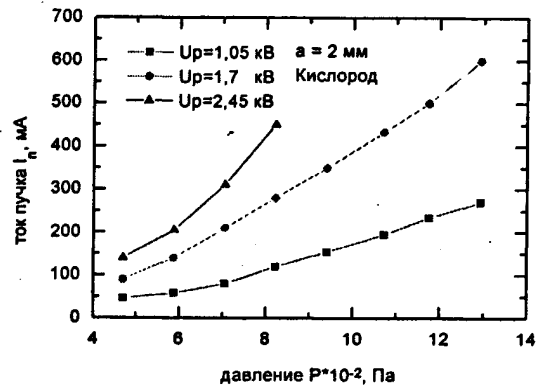
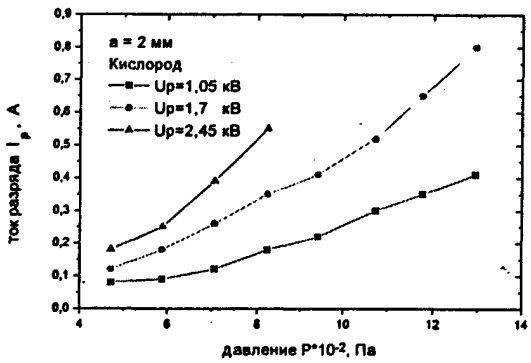
Рис. 29 Зависимость тока пучка  $I_n$  и тока разряда  $I_p$  от давления в технологической камере для геометрии ячейки ИОС  $a=0$  мм для пучков ионов:  
а) циклогексан; б) аргон; в) кислород.



а).



б).



в).

**Рис. 30** Зависимость тока пучка  $I_n$  и тока разряда  $I_p$  от давления в технологической камере для геометрии ячейки ИОС  $a=2$  мм для пучков ионов: а) циклогексан; б) аргон; в) кислород.

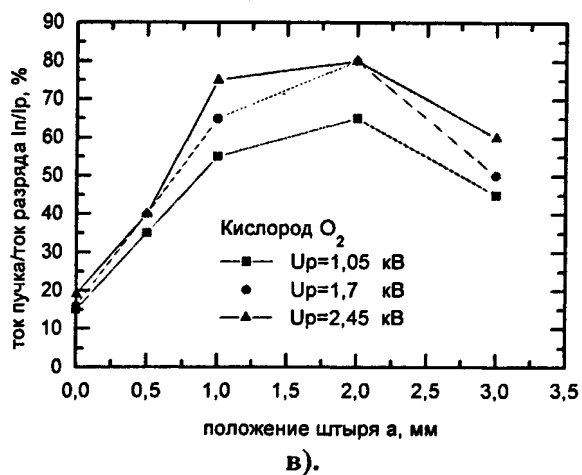
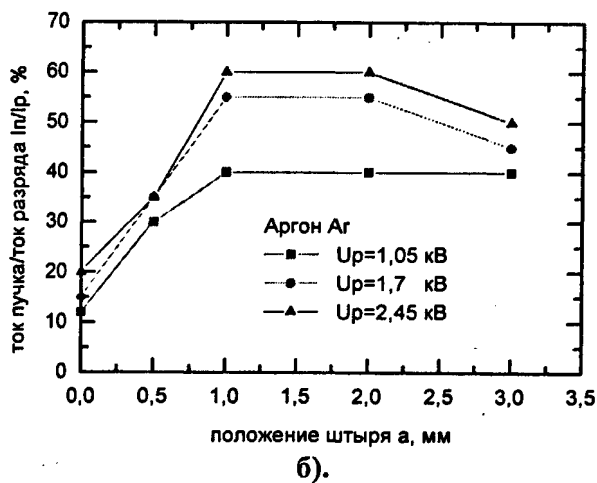
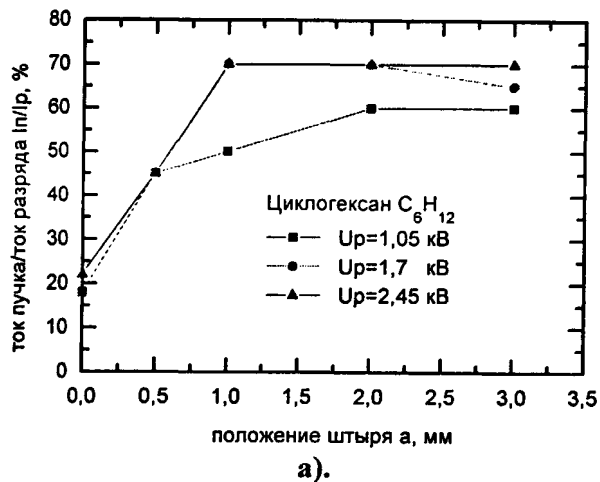


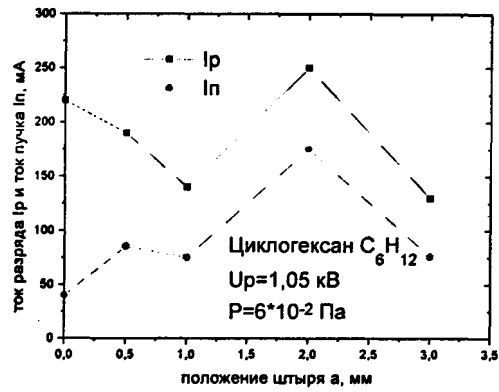
Рис. 31 Зависимость отношения тока пучка и тока разряда  $I_b/I_p$  от положения штыря в ячейке ИОС: а) циклогексан; б) аргон; в) кислород.

Таблица № 10 Соотношение тока пучка и тока разряда для различных геометрий ионно-оптической системы.

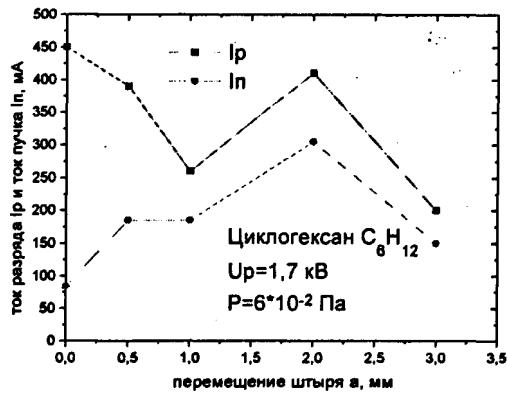
Положение штывря а, мм	Ток пучка/ток разряда, $I_n/I_p$ %								
	Аргон			Циклогексан			Кислород		
	1,05	1,7	2,45	1,05	1,7	2,45	1,05	1,7	2,45
3	40	45	50	60	65	70	45	50	60
2	40	55	60	60	70	70	65	80	80
1	40	55	60	50	70	70	55	65	75
0,5	30	35	35	45	45	45	35	40	40
0	12	15	20	18	18	22	15	16	19

Анализ результатов экспериментов. Изменение отношения токов обусловлено изменением как тока пучка, так и тока разряда. На рис.32 представлены значения тока пучка и тока разряда при различных напряжениях на разряде и фиксированном давлении в камере  $P=6 \times 10^{-2}$  Па для положений штывря  $a_0, a_1, a_2, a_3$ . Максимальные абсолютные значения тока пучка и тока разряда достигаются для  $a_2$ , при этом отношение тока пучка и тока разряда составляет до 80 %, что также является максимальным из наблюдаемых для различных вариантов геометрии ячейки. При положении штывря  $a_3$  и  $a_1$  отношение токов ухудшается незначительно (до 60÷75 %), но абсолютные значения как тока пучка, так и тока разряда снижаются в несколько раз. При положении штывря  $a_{0,5}$  и  $a_0$  происходит дальнейшее ухудшение технологического режима при увеличении тока разряда и снижении тока пучка, вследствие этого отношение  $I_n/I_p$  значительно уменьшается (до 20 %). Следует отметить, что отношение  $I_n/I_p$  коррелирует с изменением напряженности магнитного поля в зависимости от положения штывря.

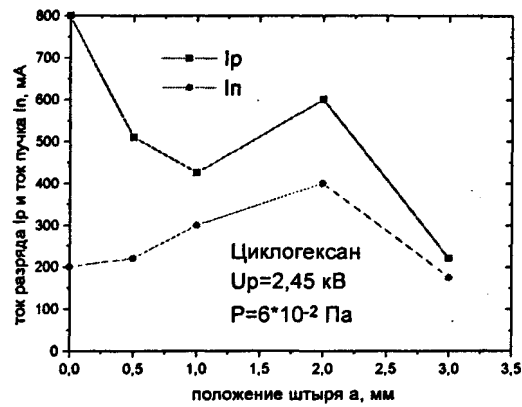




а).



б).



в).

Рис. 32 Зависимость тока пучка  $I_n$  и тока разряда  $I_p$  от положения штыря в ячейке ИОС при различных напряжениях на разряде и фиксированном давлении в камере  $P=6 \cdot 10^{-2}$  Па: а)  $U_p=1,05$  кВ; б)  $U_p=1,7$  кВ; в)  $U_p=2,45$  кВ.

### § 3. Нейтрализация низкоэнергетичных широких пучков ионов высокой интенсивности.

В системе источник ионов — обрабатываемый объект можно выделить три области<sup>101</sup> (рис.33):

I область — образование плазмы, формирование и ускорение пучка ионов;

II область — распространение пучка в эквипотенциальном пространстве;

III область — область вблизи поверхности объекта обработки.

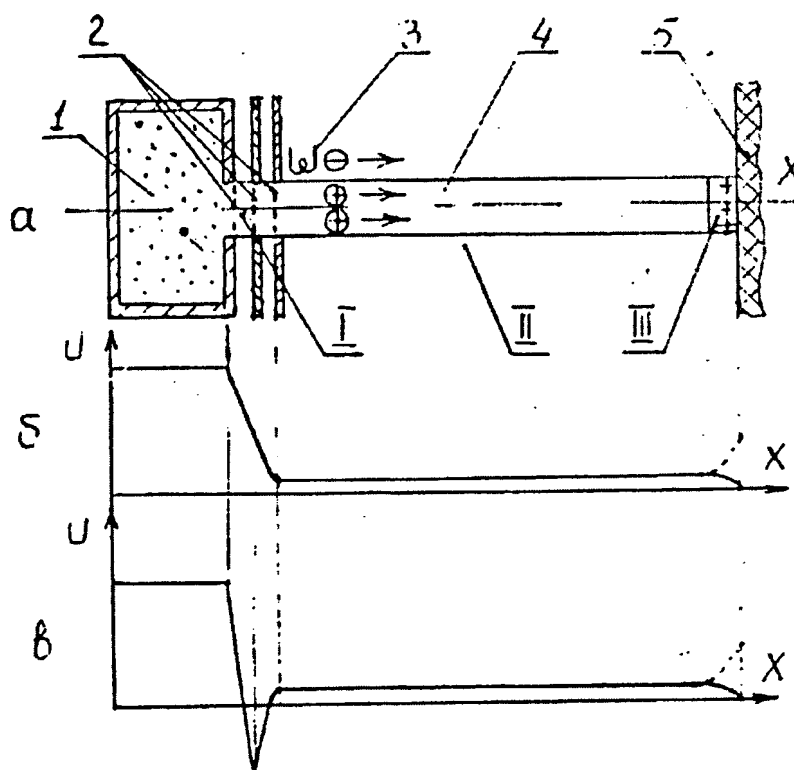


Рис. 33 Система источник ионов-обрабатываемый объект: *a* — схема системы; *b* и *с* — распределение потенциала в двух- трехсеточном источниках, соответственно;

I — область образования плазмы и формирования пучка ионов; II — область распространения пучка; III — область вблизи обрабатываемой поверхности;

(1) разрядная камера; (2) ионно-оптическая система; (3) катод нейтрализации;

(4) пучок ионов; (5) подложка; сплошной линией показано распределение потенциала для проводящей подложки, пунктирной — распределение потенциала для диэлектрической подложки.

При распространении пучка ионов в промежутке источник ионов — обрабатываемый объект образуется пучковая плазма, состоящая из ускоренных ионов и медленных электронов, возникающих в результате взаимодействия пучков ионов с обрабатываемым объектом и арматурой. Пучковая плазма в данных условиях является потенциальной ямой для медленных электронов, осциллирующих в направлении перпендикулярном оси пучка. Потенциал пучковой плазмы обычно не превышает  $+(10-40)$  В относительно земли<sup>101</sup>. Вблизи обрабатываемой поверхности потенциал уменьшается до нуля, если объект выполнен из проводящего материала, и возрастает, если обрабатываемый объект — диэлектрик. Величина переходной области примерно равна ленгмюровскому слою.

На обрабатываемой поверхности происходят следующие процессы: нейтрализация ионов пучка с образованием газового потока, удаление материала в результате физического распыления или химического взаимодействия ионов с материалом подложки, эмиссия электронов с поверхности при ионной бомбардировке, поступление потока электронов из пучковой плазмы на диэлектрическую поверхность или с катода нейтрализации, расположенного вблизи источника ионов.

При обработке проводящих слоев заземленный образец имеет нулевой потенциал и электроны из пучковой плазмы не попадают на него.

При обработке диэлектрика, которым является, например, осаждаемая алмазоподобная или кремнийорганическая пленка, его поверхность заряжается до положительного потенциала, величина которого определяется условием равенства плотности тока электронов, отбираемых из пучковой плазмы, и плотности тока пучка ионов. Наличие потенциала на поверхности диэлектрика не только уменьшает энергию бомбардирующих ее ионов, но и может вызывать нежелательные явления в обрабатываемой структуре, например, пробой осаждаемой на проводящую подложку диэлектрической пленки, появление наведенного заряда.

Для управления потенциалом на поверхности диэлектрика между источником ионов и обрабатываемым объектом устанавливают катод нейтрализации, позволяющий полностью нейтрализовать положительный поверхностный заряд на диэлектрике.

Цель экспериментов заключалась в осуществлении токовой компенсации пучка ионов и перекомпенсации на 100 % в процессах осаждения тонких диэлектрических пленок из пучков ионов, сформированных источником ионов "Радиал-М250".

#### Результаты и анализ экспериментов.

В качестве источника дополнительных электронов, необходимых для осуществления компенсации тока пучка ионов, использовался термокатод, установленный на выходе источника ионов.

Эксперименты проводились в три этапа:

1. Нейтрализация тока пучка ионов при обработке металлического образца, находящегося под потенциалом земли.
2. Компенсация тока пучка ионов в процессе осаждения тонкой диэлектрической пленки непосредственно из пучка ионов.
3. Нейтрализация потенциала на поверхности диэлектрика в процессе осаждения тонкой пленки.

На рис.34 представлены графики зависимости тока пучка ионов аргона от тока накала термокатода. В данном случае пучок ионов аргона был направлен на медный заземленный подложкодержатель. Обработка осуществлялась в различных режимах при вариации напряжения на разряде (1÷3 кВ) и тока пучка (50÷150 мА).

Из полученных зависимостей следует, что использование дополнительной эмиссии медленных электронов позволяет эффективно осуществлять компенсацию тока пучка ионов до нулевого значения и перекомпенсацию на 100 % и более. В таблице №11 представлены режимы осаждения тонких диэлектрических пленок непосредственно из пучков ионов циклогексана и ВТОМС в условиях токовой компенсации пучка ионов и без нее.

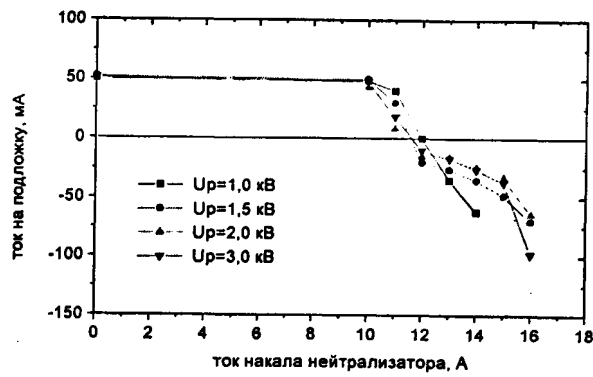
Таблица № 11 Режимы осаждения тонких диэлектрических пленок из пучков ионов в условиях токовой компенсации ионного пучка.

Вещество	$I_{и}, А$	$U_p, кВ$	$I_p, мА$	$I_{п}, мА$	$I_c, А$	$P, Па$
$C_6H_{12}$	0	1,0	0,2	110	2,8	$4 \times 10^{-2}$
	13	1,0	0,2	0÷(-40)	2,8	$4 \times 10^{-2}$
ВТОМС	0	1,0	0,14	75	2,8	$1,5 \times 10^{-2}$
	14	1,0	0,14	0	2,8	$1,5 \times 10^{-2}$

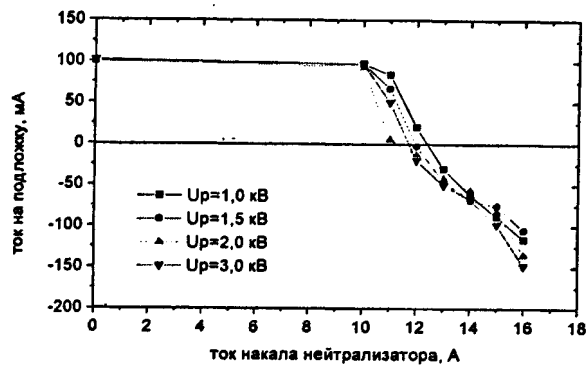
В таблице №12 представлены результаты измерения потенциала изолированного подложкодержателя в процессе осаждения диэлектрической пленки без дополнительной эмиссии электронов в ионный пучок.

Таблица № 12 Потенциал изолированного подложкодержателя в процессе осаждения тонкой диэлектрической пленки без токовой компенсации пучка ионов.

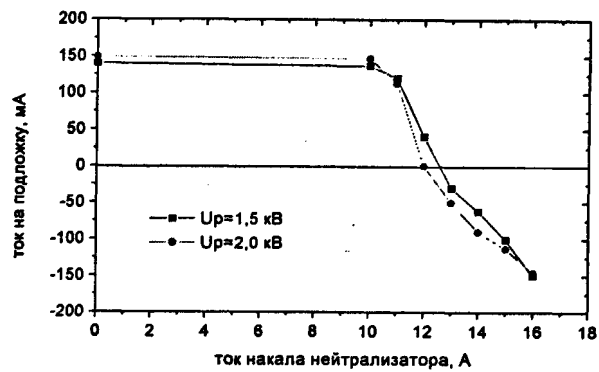
$U_p, кВ$	$I_{п}, мА$	$U_{подл}, В$
1,0	100	230
1,7	50	410
	100	300
	170	260
	100	370
2,4	100	370



а).

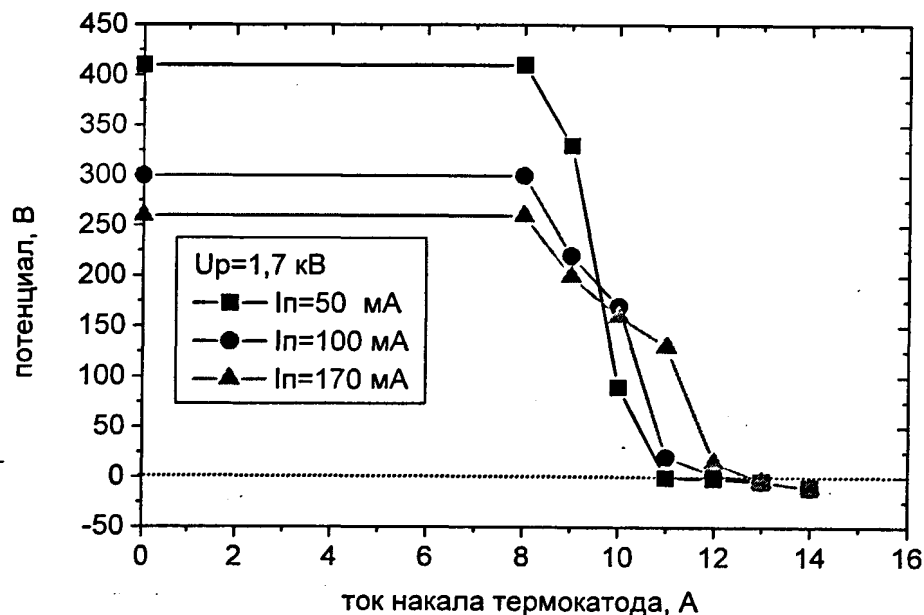


б).



в).

Рис. 34 Зависимость тока пучка ионов аргона на металлическую заземленную подложку от тока накала катода-нейтрализатора. Ток пучка до нейтрализации: а)  $I_n=50$  мА; б)  $I_n=100$  мА; в)  $I_n=150$  мА.



**Рис. 35** Зависимость потенциала изолированного подложкодержателя от тока накала катода-нейтрализатора в процессе осаждения диэлектрической пленки при напряжении на разряде  $U_p=1,7$  кВ и токе пучка до нейтрализации 50 мА, 100 мА, 170 мА.

На рис.35 представлены графики зависимости изменения потенциала изолированного подложкодержателя, близкого к потенциалу на поверхности диэлектрической пленки от тока накала термокатода при дополнительной эмиссии медленных электронов в ионный пучок, испускаемых термокатодом.

Как следует из полученных данных, величина поверхностного потенциала на диэлектрике составляет сотни вольт, повышение напряжения на разряде приводит к возрастанию потенциала; увеличение тока пучка способствует нейтрализации заряда на диэлектрической поверхности при неизменном напряжении на разряде и снижению потенциала. В процессе токовой компенсации посредством введения в ионный пучок медленных термоэлектронов осуществляется нейтрализация заряда на поверхности диэлектрика, причем возможно достижение отрицательного потенциала до -10 В.

## Выводы.

Предложен, исследован и развит метод управления параметрами пучков ионов, позволяющий осуществлять независимое управление энергией и интенсивностью ионов пучка, формируя ионные пучки со значением средней энергии ионов в диапазоне  $150 \div 500$  эВ и интенсивностью до  $2 \text{ мА/см}^2$  посредством модификации ионно-оптической системы источника и вариации режимов разряда, а также определять функции распределения ионов по энергиям и проводить расчет средних энергий ионов пучка и статистических параметров распределения на основании экспериментальных кривых задержки ионного тока четырехсеточного зонда.

Установлено, что механизмом, определяющим энергетические характеристики ионов пучка, является изменение зоны эффективной ионизации рабочего вещества в ячейке ИИ при вариации режимов формирования ионного пучка и взаимного расположения электродов ИИ.

Дано теоретическое обоснование немонотонного характера распределения ионов по энергиям в пучке вследствие зависимости энергии ионов от положения "места рождения" иона по отношению к эквипотенциалам электрического поля в ячейке.

Экспериментально показано, что энергия ионов слабо зависит от вида газа и потока газа в ИИ.

Установлено, что увеличение параметра «а» при перемещении штывря в ячейке сопровождается возрастанием интенсивности пучка, а также повышением отношения тока пучка и тока разряда. Максимальные показатели достигаются для геометрии ИОС  $a_2$ , при этом ток пучка составляет на аргоне 260 мА при токе разряда 450 мА ( $I_n/I_p=60\%$ ), на циклогексане 370 мА при токе разряда 540 мА ( $I_n/I_p=70\%$ ), на кислороде 600 мА при токе разряда 800 мА ( $I_n/I_p=80\%$ ).

Показано, что эмиссия медленных электронов в ионно-пучковую плазму в процессе осаждения диэлектрической пленки непосредственно из пучков ионов углеводородов или кремнийорганических веществ позволяет эффективно осуществлять компенсацию тока пучка на обрабатываемую поверхность, способствуя нейтрализации потенциала на поверхности растущей диэлектрической пленки.

### **Глава 3. Зависимость процесса обработки от технологических параметров.**

#### **§ 1. Исследование процесса нанесения тонких пленок непосредственно из пучков ионов.**

Цель экспериментальной работы заключается в установлении влияния на скорость осаждения тонких пленок параметров ионных пучков, напряжения на разряде, состава и потока газа.

Результаты и анализ экспериментов. Углеродные пленки осаждались на пластины монокристаллического кремния КДБ-10 диаметром 76 мм из пучков ионов углеводородов. Перед нанесением пленки осуществлялась очистка поверхности пластин в пучке ионов аргона без разгерметизации камеры. Осаждение проводилось в различных режимах работы ИИ (изменение напряжения на разряде и тока пучка). Методика измерения толщины покрытия изложена выше (глава 2, § 1), оперативное измерение толщины проводилось по цветовой гамме пленки и на микроскопе МИИ-4. По полученным данным с учетом длительности процессов были рассчитаны скорости осаждения покрытия.

На рис.36 представлены скорости осаждения тонкой пленки из пучков ионов циклогексана и ацетона. Максимальная скорость достигается при осаждении АПП из пучков ионов циклогексана при положении штыря  $a_2$  и составляет 1500 ангстрем/мин при токе пучка 450 мА при напряжении на разряде 1,7 кВ.

Полученные зависимости могут быть описаны выражением:

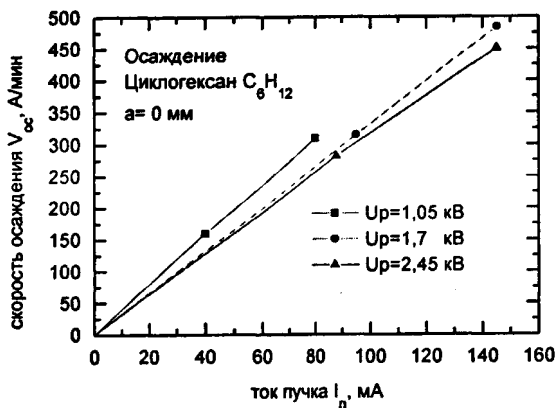
$$V_{oc} \approx K_m \times j_n, \text{ где}$$

$K_m$  - технологический коэффициент пропорциональности;

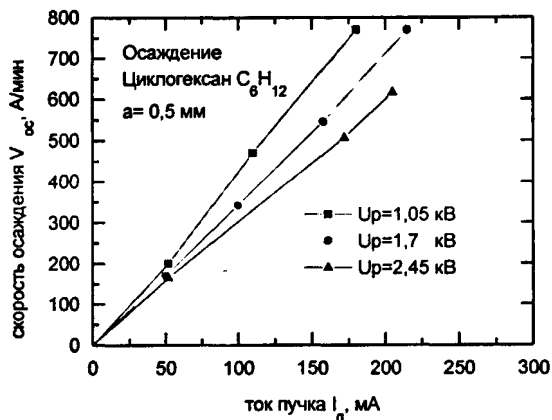
$j_n$  - плотность тока пучка ионов.

Технологический коэффициент пропорциональности  $K_m$  зависит, главным образом, от состава молекулы рабочего вещества, а также напряжения на разряде в процессе осаждения.

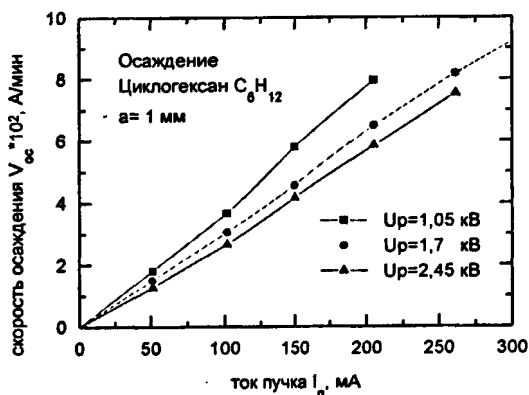




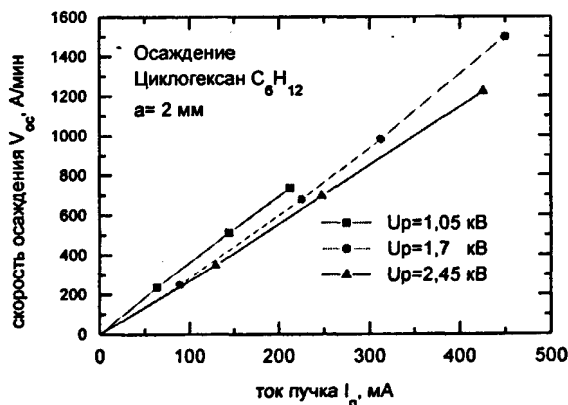
а).



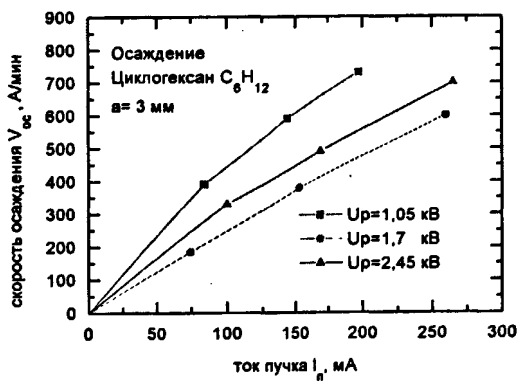
б).



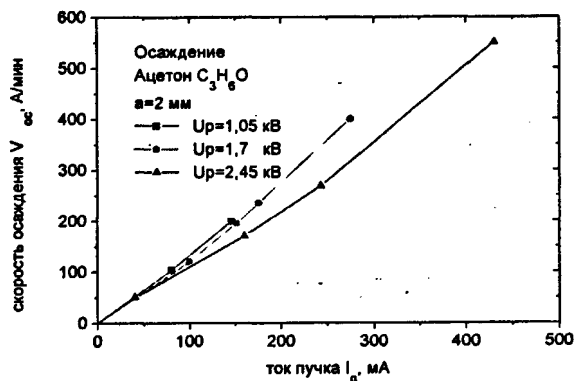
в).



г).



д).



е).

Рис. 36 Скорость осаждения алмазоподобной пленки из пучков ионов циклогексана при различных напряжениях на разряде для геометрии ИОС: а)  $a0$ ; б)  $a0,5$ ; в)  $a1$ ; г)  $a2$ ; д)  $a3$  и для пучков ионов ацетона: е)  $a2$ .

В таблице №13 представлены скорости осаждения и величина давления в камере в различных режимах работы ИИ для тока пучка  $I_n = 150$  мА ( $j_n = 0,5$  мА/см<sup>2</sup>).

**Таблица № 13 Скорость осаждения и давление в технологической камере для различных вариантов геометрии ИОС и напряжения на разряде для пучка ионов интенсивностью  $0,5 \text{ мА/см}^2$ .**

Uр, кВ	a0		a1		a2	
	анг/мин	Р, Па	анг/мин	Р, Па	анг/мин	Р, Па
1,05	—	—	580	$7 \times 10^{-2}$	525	$6,7 \times 10^{-2}$
1,7	480	$7 \times 10^{-2}$	470	$5 \times 10^{-2}$	450	$4,5 \times 10^{-2}$
2,45	440	$5 \times 10^{-2}$	420	$3,75 \times 10^{-2}$	410	$3,7 \times 10^{-2}$

Из таблицы следует, что повышение скорости осаждения при условии постоянного напряжения на разряде наблюдается при уменьшении параметра "а"; на каждой геометрии ячейки скорость осаждения увеличивается при снижении напряжения на разряде. При этом для получения постоянного значения плотности тока пучка (в данном случае  $j_n = 0,5 \text{ мА/см}^2$ ) при различных напряжениях на разряде, как следует из таблицы, необходимо изменять давление газа в камере, причем при возрастании напряжения давление в камере необходимо снижать, т.е. уменьшать поток рабочего вещества в область ионизации.

Рассмотренная тенденция изменения скорости осаждения от технологических параметров может быть объяснена на основе следующих предположений:

1. Изменение массового состава иона в различных режимах формирования ионного пучка. Действительно, при увеличении напряжения на разряде определенное значение плотности тока пучка достигается при меньшем давлении, скорость осаждения при этом снижается, следовательно, при большем напряжении в процессе ионизации осуществляется образование ионов с меньшей массой (т.е. имеющих меньшее число атомов углерода, приходящихся на один ион), что сопровождается снижением массы вещества, доставляемой ионами к подложкодержателю, и скорости осаждения.

2. Влияние процессов самораспыления пленки при вариации технологических режимов. Действительно, увеличение параметра "а" и напряжения на разряде сопровождается как снижением скорости осаждения при постоянной плотности тока пучка, так и повышением средней энергии ионов. Следовательно, снижение скорости роста пленки может быть связано с возрастанием интенсивности процесса удаления наносимых слоев вследствие повышения энергии осаждаемых ионов.

Для качественной оценки изменения состава иона проведем расчет скорости роста пленки, осаждаемой из пучков ионов углеводородов, в рамках упрощенной модели, основанной на представлении о послыном механизме нанесения покрытия.

1. Оценим поток ионов на подложкодержатель при интенсивности пучка  $I_n=150$  мА (плотность тока пучка  $0,5$  мА/см<sup>2</sup>). Допустим, что ионы пучка являются однозарядными, то есть каждый ион несет элементарный заряд  $e=1,6 \times 10^{-19}$  Кл. В этом случае поток ионов на подложкодержатель составит  $N=0,9I_n/e=8,4375 \times 10^{17}$  с<sup>-1</sup>, где для учета вторичной эмиссии электронов с подложкодержателя введен поправочный коэффициент  $0,9$  (т.е. вторичная эмиссия электронов принимается не более  $10\%$ ). При этом в течение одной минуты одного квадратного сантиметра подложкодержателя достигнет число ионов  $n=60 \times N/S=1,61 \times 10^{17}$  мин<sup>-1</sup> × см<sup>-2</sup>, где площадь подложкодержателя  $S=314$  см<sup>2</sup>.

2. Оценим число частиц для послойного заполнения  $1$  см<sup>2</sup> пленкой толщиной  $1$  ангстрем.

Длина связей составляет

C–H 1,09 ангстрема  
 C–C (sp<sup>3</sup>) 1,54 ангстрема  
 C=C (sp<sup>2</sup>) 1,34 ангстрема.

Пренебрегая содержанием водорода в пленке и осредняя длину углеродных связей до  $1,45$  ангстрема, рассмотрим формирование пленки из шариков диаметром  $d=1,45$  ангстрема. В ряду длиной  $1$  ангстрем содержится  $10^8/d=6,9 \times 10^7$  частиц; в слое толщиной  $1$  ангстрем на площади  $1$  см<sup>2</sup> содержится  $n_{сл}=2/3 \times (6,9 \times 10^7)^2=3,17 \times 10^{15}$  частиц. Величина  $n_{сл}$  является завышенной, так как в этом случае не учитывается “пустотность” структуры.

3. Оценим скорость осаждения пленки.

Сделав предположение о числе атомов  $m$ , приходящихся на один ион, можно оценить скорость осаждения  $v_{ос}=m \times n/n_{сл}$  (таблица №14).

Таблица № 14 Расчетная скорость осаждения АПП из пучка ионов, каждый из которых содержит  $m$  атомов.

$m$	1	2	4	6	8	10	18
$V_{ос}$ анг/мин	50	101	202	302	460	575	1035

Расчет проведен в предположении плотной структуры пленки. Если ввести поправочный коэффициент, учитывающий возможную пористость пленки в пределах  $40\%$ , тогда в зависимости от параметров разряда каждый ион должен содержать примерно  $6 \div 9$  атомов. Например, экспериментальное значение скорости осаждения для геометрии “a2” при напряжении на разряде  $2,45$  кВ при токе пучка  $150$  мА составляет  $410$  анг/мин, расчетная скорость осаждения при условии осаждения из ионов, содержащих в себе шесть атомов равна  $302 \times 1,4 \approx 423$  анг/мин. Однако, для большинства режимов осаждения экспериментальные

значения скоростей осаждения ниже расчетных. Это обстоятельство может быть связано с погрешностью расчета, обусловленной простотой модели. Другим фактором является влияние на рост пленки процесса самораспыления наносимых слоев, как указывалось ранее.

Скорость осаждения в значительной степени зависит от состава молекулы исходного рабочего вещества. В таблице №15 представлены значения скорости осаждения углеродной пленки из пучков ионов циклогексана, ацетона, углерода интенсивностью 150 мА. Скорость осаждения пленки из пучков ионов углерода получена в результате оценочного расчета, проведенного на основе предположения о послойном росте пленки.

Таблица № 15 Скорость осаждения углеродной пленки из пучков ионов циклогексана, ацетона, углерода интенсивностью 0,5 мА/см<sup>2</sup>.

Скорость осаждения из пучков ионов циклогексана (экспер.) анг/мин	Скорость осаждения из пучков ионов ацетона (эксперимент) анг/мин	Скорость осаждения из пучков ионов углерода (расчет) анг/мин
400÷500	150÷200	70

Соотношение скоростей осаждения из пучков ионов циклогексана и углерода при одинаковых плотностях тока пучка составляет:

$$(V_{осцз} / V_{осцг}) \approx (K_{мцз} / K_{мцг}) \approx 6,5 \div 7$$

Соотношение скоростей осаждения из пучков ионов ацетона и углерода при одинаковых плотностях тока пучка составляет:

$$(V_{осац} / V_{осцг}) \approx (K_{мац} / K_{мцг}) \approx 2,5 \div 3$$

Соотношение скоростей осаждения из пучков ионов циклогексана и ацетона при одинаковых плотностях тока пучка составляет:

$$(V_{осцз} / V_{осац}) \approx (K_{мцз} / K_{мац}) \approx 2,5 \div 3$$

Индексы *уз*, *цз*, *ац* соответствуют ионам углерода, циклогексана и ацетона.

Соотношение скоростей осаждения коррелирует с отношением числа атомов углерода в молекулах ацетона и углерода (3:1), циклогексана и углерода (6:1), циклогексана и ацетона (2:1). Очевидно, снижение скорости осаждения в случае применения ионов ацетона и углерода по отношению к ионам циклогексана связано с уменьшением числа атомов углерода, приходящихся на каждый ион в потоке осаждаемого вещества. Дополнительный вклад в изменение скоростей осаждения вносит присутствие кислорода в молекулах ацетона.

## § 2. Исследование процесса очистки поверхности пучками ионов инертных и химически активных веществ.

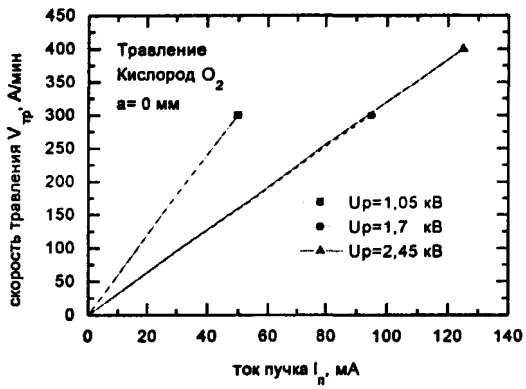
Предметом исследования является процесс очистки поверхности, в частности, удаление пленочного покрытия, пучками ионов кислорода или аргона.

Результаты и анализ экспериментов. Измерение толщины удаленного слоя осуществлялось по изменению цвета пленки до и после травления. При травлении в один процесс устанавливались образцы с покрытием разной толщины, что позволило повысить точность оценки толщины удаленного слоя. По полученным данным с учетом длительности процессов травления были рассчитаны скорости травления алмазоподобной пленки.

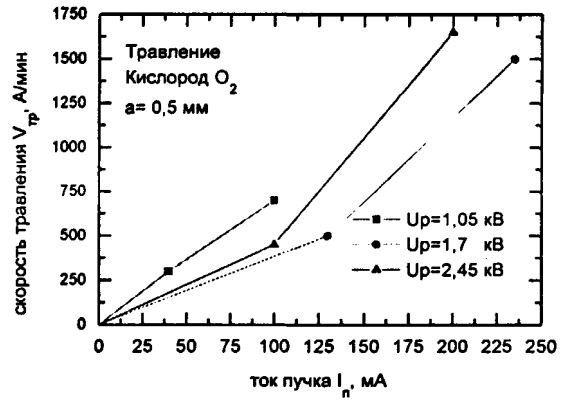
На рис.37 представлены скорости травления алмазоподобной пленки пучками ионов кислорода на ионном источнике с различной геометрией ячейки. Полученные зависимости имеют практически линейный характер. Максимальная скорость достигается при положении штыря "а2" и составляет 2000 анг/мин при токе пучка 400 мА и напряжении на разряде 1,7 кВ.

Проведем качественное рассмотрение процесса травления алмазоподобной пленки ионами кислорода в рамках модели послойного удаления покрытия (аналогично процессу осаждения). При токе пучка 150 мА в течении одной минуты одного квадратного сантиметра подложкодержателя достигнет число ионов кислорода  $n=60 \times N/S = 1,61 \times 10^{17} \text{ мин}^{-1} \times \text{см}^{-2}$ , где  $S=314 \text{ см}^2$ ,  $N=8,4375 \times 10^{17} \text{ с}^{-1}$ . Как следует из расчета процесса осаждения, в слое пленки толщиной 1 ангстрем на площади  $1 \text{ см}^2$  содержится  $n_{\text{сл}}=3,17 \times 10^{15}$  частиц. Удаление углерода из пленки возможно в виде СО или СО<sub>2</sub>. В первом случае скорость травления составит  $V_{\text{et}}=102 \text{ анг/мин}$ , во втором  $V_{\text{et}}=51 \text{ анг/мин}$ . Расчетные значения меньше экспериментальных и отличаются в 7÷10 раз. Возможно, что углерод покидает пленку не только в виде отдельных атомов. После первоначального подтравливания возможен отрыв углеродных кластеров, чем и объясняются более высокие экспериментальные значения скорости травления.

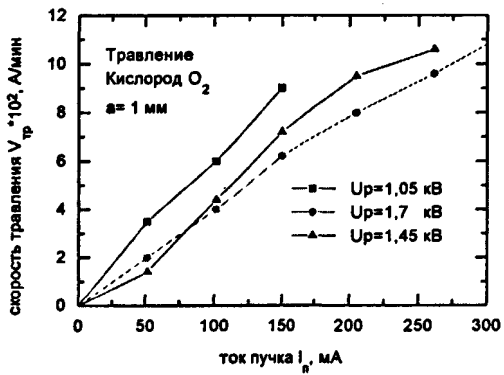
На рис.38 представлены зависимости скорости травления углеродной пленки и скорости травления диоксида кремния SiO<sub>2</sub> пучками ионов аргона. Скорость травления углеродной пленки аргоном низкая в сравнении со скоростью удаления углерода кислородом и составляет 70 анг/мин при токе пучка 150 мА. Более эффективно использование аргона для удаления слоев SiO<sub>2</sub>. Скорость травления SiO<sub>2</sub> достигает 450 анг/мин при токе пучка аргона 250 мА.



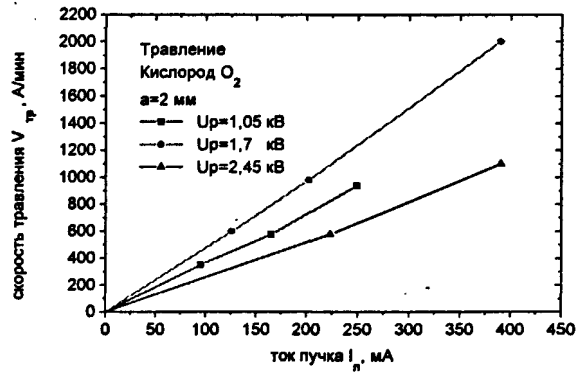
а).



б).

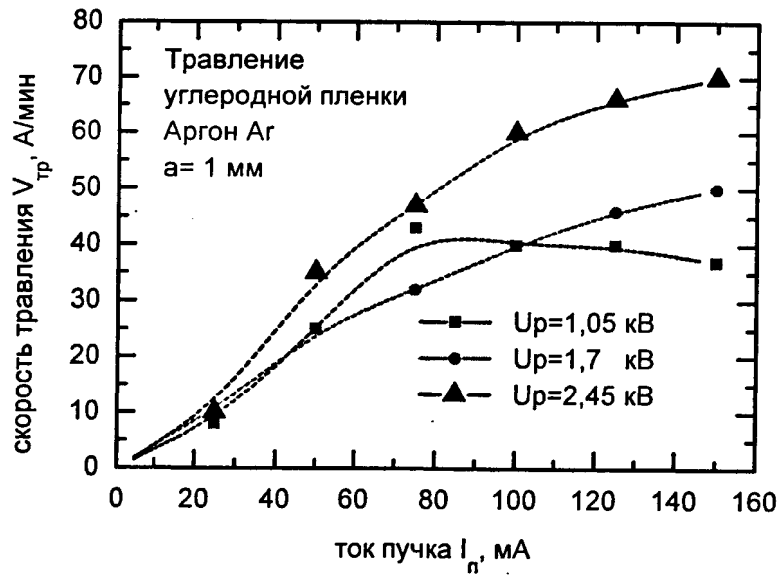


в).

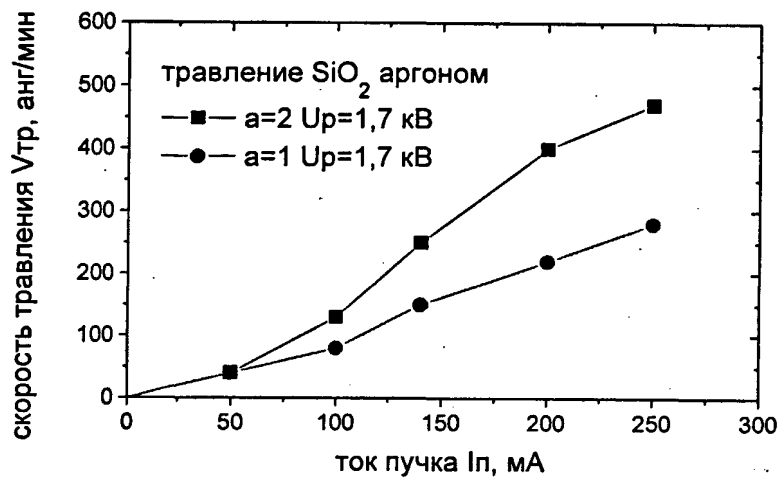


г).

Рис. 37 Скорость травления алмазоподобной пленки пучками ионов кислорода при различных напряжениях на разряде для геометрии ячейки ИОС:  
а) а0; б) а0,5; в) а1; г) а2.



а).



б).

Рис. 38 Скорость травления при различных напряжениях на разряде и геометрии ИОС пучками ионов аргона: а) алмазоподобной пленки; б)  $\text{SiO}_2$ .

### § 3. Исследование зависимости распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка от технологических параметров.

Исследование распределения плотности тока ионного пучка вдоль диаметра пучка проводилось с целью определения неравномерности распределения плотности тока вдоль диаметра, обуславливающей неравномерность обработки в процессе осаждения пленки из ионных пучков на неподвижную подложку.

Результаты измерений. Методика измерения плотности тока пучка изложена в главе 2, §1. Исследование распределения плотности тока пучка осуществлялось на ИИ с геометрией ИОС "а2". Эксперименты проводились по следующим направлениям:

- определение зависимости распределения плотности тока пучка от напряжения на разряде  $U_p$ ;
- определение зависимости распределения плотности тока пучка от величины потока газа в ИИ (от тока пучка  $I_n$  или тока разряда  $I_p$ );
- определение зависимости распределения плотности тока пучка от напряженности магнитного поля в ячейке ИИ (от тока соленоида  $I_c$ );
- определение распределения плотности тока пучка в различных вертикальных сечениях пучка (на расстоянии 85 мм и 120 мм от плоскости ускоряющего электрода);
- определение влияния на распределение плотности тока пучка способа подачи газа в ИИ (подача газа только через периферию ИИ; подача газа как через периферию, так и через центральную область ИИ).

а). Рассмотрим распределение плотности тока пучка на расстоянии 120 мм от плоскости ускоряющего электрода в случае подачи газа через периферию ИИ (рис.19(б)).

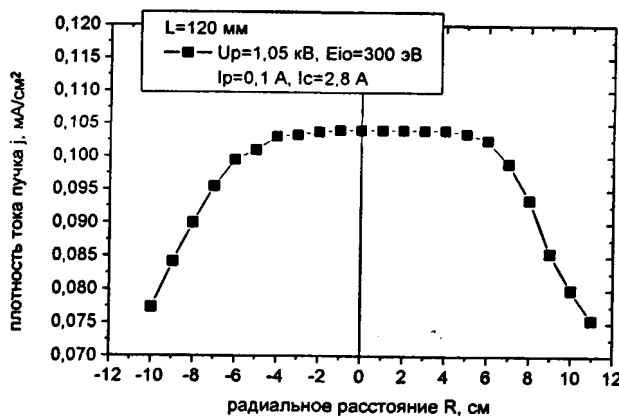
Графики, отражающие профиль распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка, представлены на рис.39-43. В таблице №16 указаны значения неравномерности плотности тока пучка на диаметре 150 мм.

При напряжении на разряде  $U_p=1,05$  кВ, токе разряда  $I_p=0,1$  А и токе соленоида 2,8 А неравномерность пучка не превышает  $\pm 2,5$  % на диаметре 150 мм (рис.39(а)). При повышении тока пучка  $I_p=0,2$  А (рис.39(б)) или тока соленоида  $I_c=6$  А (рис.39(в)) происходит ухудшение распределения плотности тока в пучке, а именно, уменьшение зоны, неравномерность на которой не превышает  $\pm 2,5$  %. Профиль распределения плотности тока при этом становится более выпуклым.

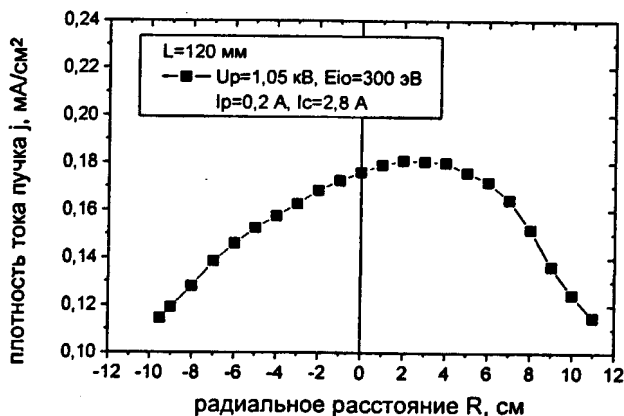


Таблица № 16 Неравномерность распределения плотности тока пучка на диаметре 150 мм.  
Неравномерность распределения плотности тока пучка на диаметре 150 мм  
 $\pm \Delta, \%$

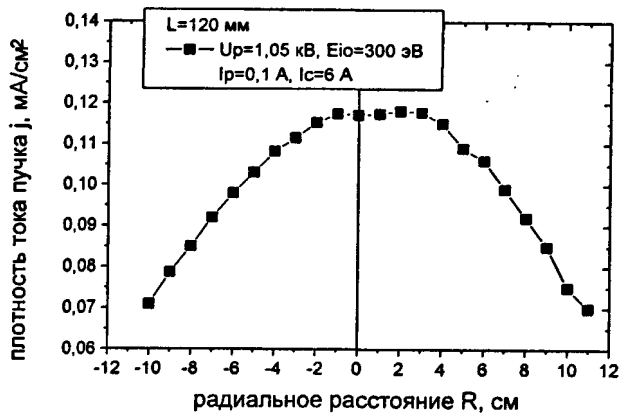
Напряжение на разряде U <sub>p</sub> , кВ	Ток разряда I <sub>p</sub> , А	Неравномерность распределения плотности тока пучка на диаметре 150 мм $\pm \Delta, \%$		
		I <sub>c</sub> =1,5 А	I <sub>c</sub> =2,8 А	I <sub>c</sub> =6,0 А
1,05	0,1	—	2,5	12
	0,2	—	7	—
1,7	0,1	7,5	2	7,5
	0,2	1,5	2	7,5
	0,3	—	2	—
	0,4	5	5	5
2,45	0,1	—	7	—
	0,2	3	3	3
	0,3	—	2,5	—



а).



б).



в).

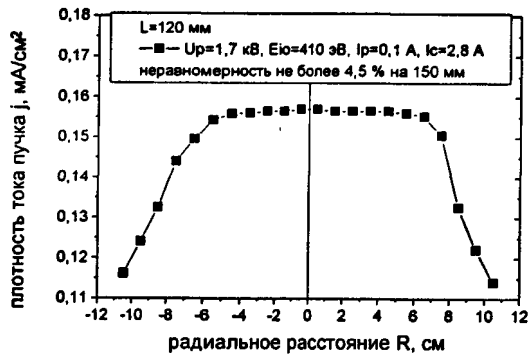
Рис. 39 Распределение плотности тока пучка вдоль диаметра пучка ионов аргона на расстоянии 120 мм от ИИ при подаче газа через периферию ИИ:  $U_p=1.05$  кВ; а)  $I_p=0.1$  А,  $I_c=2.8$  А; б)  $I_p=0.2$  А,  $I_c=2.8$  А; в)  $I_p=0.1$  А,  $I_c=6$  А.

При напряжении на разряде  $U_p=1,7$  кВ профиль распределения плотности тока пучка претерпевает значительные изменения. При величине тока соленоида  $I_c=2,8$  А и токе разряда  $I_p=0,1$  А наблюдается плоское распределение с неравномерностью не более  $\pm 2\%$  на диаметре 150 мм (рис.40(а)). При повышении тока пучка ( $I_p=0,2$  А, рис.40(б)) в распределении плотности тока появляется центральный прогиб, однако, значение неравномерности при этом не ухудшается ( $\pm 2\%$  на 150 мм). При токе разряда  $I_p=0,3$  А (рис.40(в)) центральный прогиб значительно уменьшается, распределение приближается к плоскому, причем зона равномерности больше, чем в случае для  $I_p=0,1$  А, так как неравномерность на диаметре 100 мм при  $I_p=0,3$  А составляет лишь  $\pm 0,75\%$  против  $\pm 1,25\%$  при  $I_p=0,1$  А. Подобная тенденция указывает на расширение пучка при данных параметрах разряда. Дальнейшее увеличение тока пучка ( $I_p=0,4$  А, рис.40(г)) приводит к выпуклому профилю распределения плотности тока, неравномерность при этом повышается до  $\pm 5\%$  на диаметре 150 мм. Следовательно, при неизменной напряженности магнитного поля в ячейке ИИ при изменении величины тока пучка формируются ионные пучки с различным профилем распределения плотности тока вдоль диаметра пучка (рис.41).

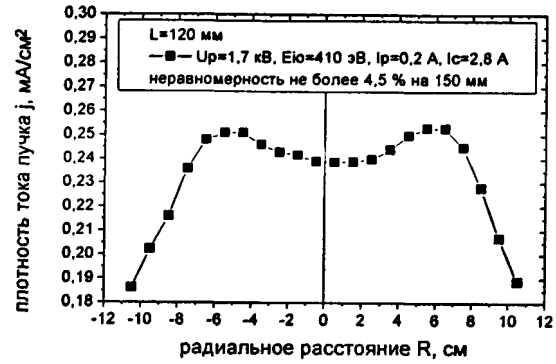
Вариация напряженности магнитного поля (тока соленоида) при фиксированном потоке газа в источник также приводит к изменению профиля распределения плотности тока пучка. При напряжении на разряде  $U_p=1,7$  кВ и постоянном токе разряда  $I_p=0,2$  А изменение тока соленоида (1,5 А, 2,8 А, 6 А) способствует образованию плоского (неравномерность  $\pm 1,5\%$ ), вогнутого (неравномерность  $\pm 2\%$ ) и выпуклого (неравномерность  $\pm 7,5\%$ ) профиля соответственно (рис.42(б)). Следует отметить, что при вариации магнитного поля прогиб в распределении не образуется в случае  $I_p=0,1$  А и  $I_p=0,4$  А, т.е. при относительно малом или большом потоке газа в ИИ (рис.42(а,в)).

При относительно слабом (1,5 А) или высоком (6 А) токе соленоида за счет вариации тока пучка можно получить плоское или выпуклое распределение плотности тока, однако, неравномерность в этом случае достаточно велика и составляет  $\pm(5\div 7)\%$ .

При слабом потоке газа и токе соленоида ( $I_p=0,1$  А,  $I_c=1,5$  А) в распределении проявляется структура пучка, т.е. в областях, соответствующих ячейкам ИИ, интенсивность пучка несколько выше, чем в областях между ячейками. Однако, повышение потока газа в ИИ или напряженности магнитного поля в ячейке ИОС позволяет значительно снизить перепад интенсивностей в вышеуказанном отношении (рис.42(а)).



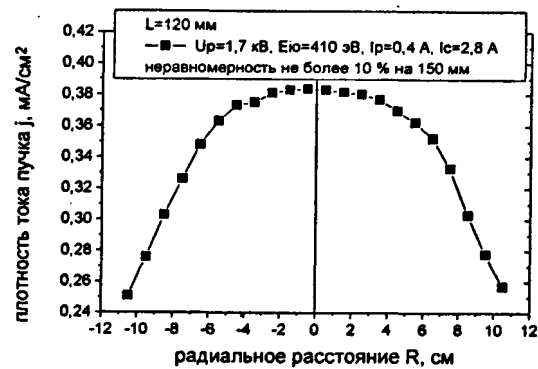
а).



б).



в).



г).

Рис. 40 Распределение плотности тока пучка вдоль диаметра пучка ионов аргона на расстоянии 120 мм от ИИ при подаче газа через периферию ИИ:  $U_p=1,7$  кВ,  $I_c=2,8$  А; а)  $I_p=0,1$  А; б)  $I_p=0,2$  А; в)  $I_p=0,3$  А; г)  $I_p=0,4$  А.

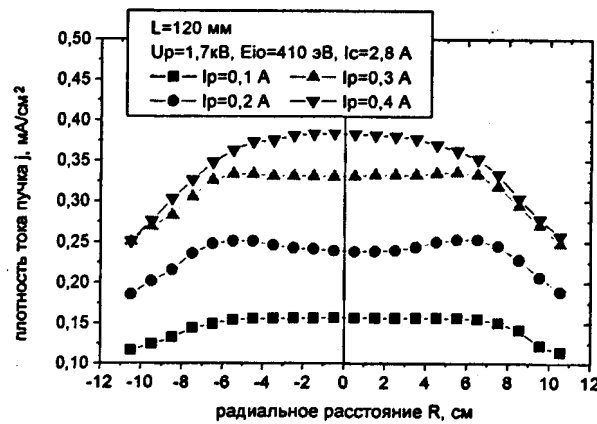
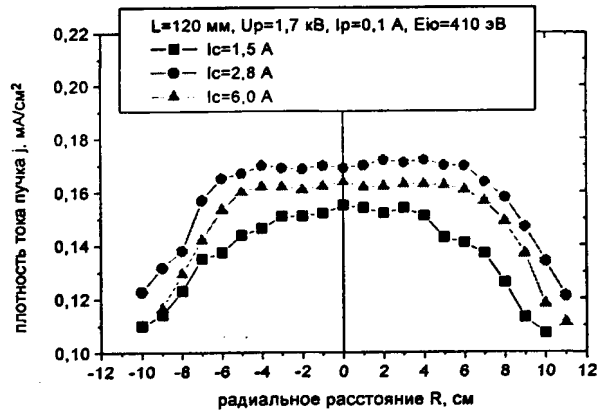
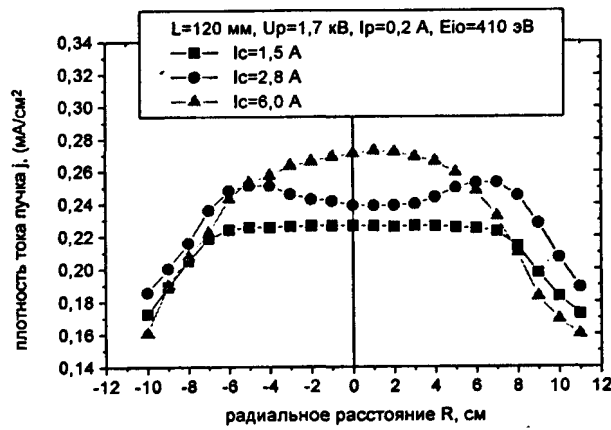


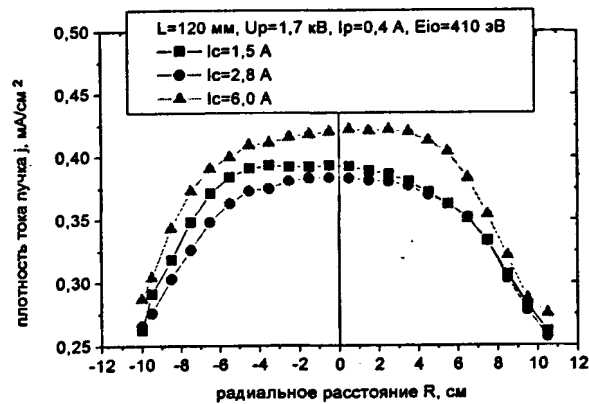
Рис. 41 Распределение плотности тока пучка вдоль диаметра пучка ионов аргона на расстоянии 120 мм от ИИ:  $U_p=1,7$  кВ,  $I_c=2,8$  А;  $I_p=0,1$  А,  $I_p=0,2$  А,  $I_p=0,3$  А,  $I_p=0,4$  А.



а).



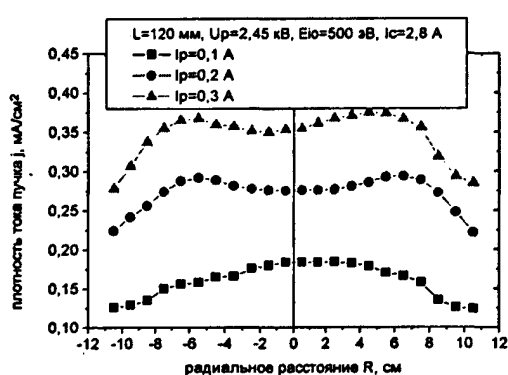
б).



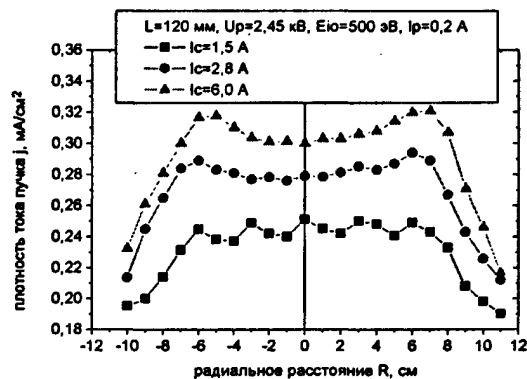
в).

Рис. 42 Зависимость распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка ионов аргона от напряженности магнитного поля в ячейке ИОС на расстоянии 120 мм от ИИ при подаче газа через периферию ИИ:  $U_p = 1.7$  кВ, а)  $I_p = 0.1$  А; б)  $I_p = 0.2$  А; в)  $I_p = 0.4$  А.

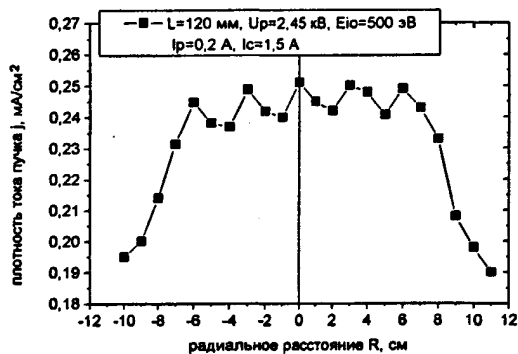
При напряжении на разряде  $U_p=2,45$  кВ и токе соленоида  $I_c=2,8$  А характер (рис.43(а)) изменения распределения плотности тока вдоль диаметра ИИ для различных режимов аналогичен рассмотренному при напряжении  $U_p=1,7$  кВ: при токе разряда  $I_p=0,1$  А наблюдается выпуклое распределение, однако, зона равномерности меньше (неравномерность составляет  $\pm 5\%$  на диаметре 150 мм); при токе разряда  $I_p=0,2$  А и  $I_p=0,3$  А профиль распределения имеет центральный прогиб (неравномерность не превышает  $\pm 3\%$  и  $\pm 2,5\%$  соответственно на диаметре 150 мм). При  $U_p=2,45$  кВ в отличие от режима при  $U_p=1,7$  кВ при увеличении потока газа центральный прогиб практически не снижается. При сохранении тока разряда  $I_p=0,2$  А и увеличении тока соленоида до 6 А центральный прогиб в распределении сохраняется (неравномерность не превышает  $\pm 3\%$  на диаметре 150 мм), в то время как для режима при  $U_p=1,7$  кВ наблюдалась значительная выпуклость профиля и возрастание неравномерности до  $\pm 7,5\%$  (рис.43(б)). При сохранении тока разряда  $I_p=0,2$  А и снижении тока соленоида до 1,5 А в профиле распределения значительно проявляется структура пучка (этого явления не наблюдалось при  $U_p=1,7$  кВ и  $I_p=0,2$  А), неравномерность при этом составляет  $\pm 3\%$  на диаметре 150 мм (рис.43(в)).



а).



б).



в).

**Рис. 43** Распределение плотности тока вдоль диаметра пучка ионов аргона на расстоянии 120 мм от ИИ при подаче газа через периферию ИИ:  $U_p=2,45$  кВ, а)  $I_c=2,8$  А,  $I_p=0,1 \div 0,3$  А; б)  $I_p=0,2$  А,  $I_c=1,5 \div 6,0$  А; в)  $I_p=0,2$  А,  $I_c=1,5$  А.

б). Рассмотрим распределение плотности тока пучка на расстоянии 120 мм от плоскости ускоряющего электрода в случае подачи газа как через периферию ИИ, так и через центральную часть ИИ (рис.19(в)).

Из графиков, представленных на рис.44, следует, что в случае подачи газа через центральную область ИИ распределение плотности тока носит исключительно выпуклый характер. Неравномерность распределения составляет  $\pm(2,5\div 5)$  % на диаметре 100 мм, т.е. значительно выше, чем при напуске газа только через периферию ИИ. Снижение равномерности распределения плотности тока обусловлено значительным возрастанием интенсивности центральной части пучка.

При  $U_p=1,05$  кВ и токе соленоида  $I_c=2,8$  А повышение тока пучка (от  $I_p=0,1$  А до  $I_p=0,3$  А) сопровождается ростом интенсивности центральной области пучка, что вызывает возрастание неравномерности от  $\pm 2,5$  % до  $\pm 3,5$  % на диаметре 100 мм (рис.44(а)).

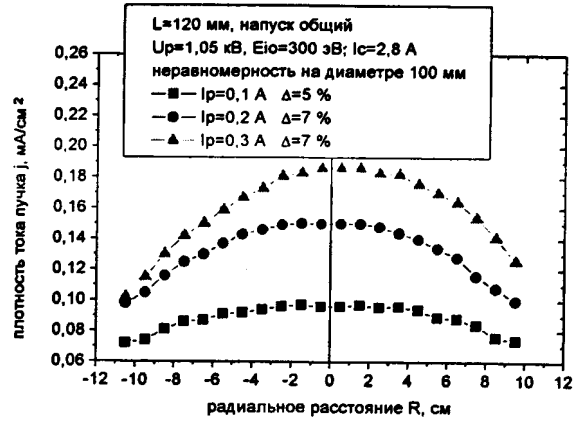
При  $U_p=1,7$  кВ и токе соленоида  $I_c=2,8$  А в зависимости от тока пучка наблюдается неравномерность в диапазоне  $\pm(2,5\div 5)$  % на диаметре 100 мм (рис.44(б)). При слабом потоке газа в ИИ ( $I_p=0,1$  А) неравномерность определяется структурой пучка и составляет  $\pm 5$  %. При увеличении потока газа происходит сглаживание кривой распределения плотности тока и увеличение зоны равномерности за счет расширения пучка, неравномерность при  $I_p=0,3$  А снижается до  $\pm 2,5$  %.

При увеличении напряжения на разряде до  $U_p=2,45$  кВ существенное значение приобретает эффект “структуры пучка” (рис.44(в)). В этом случае повышение потока газа в ИИ не приводит к сглаживанию кривой распределения, на которой четко просматриваются выпады интенсивности в областях расположения ячеек ИОС. Однако, при повышении потока газа в ИИ (до  $I_p=0,3$  А) вследствие более интенсивного растекания газа к краю ИИ наблюдается снижение неравномерности от  $\pm 4$  % до  $\pm 3$  %.

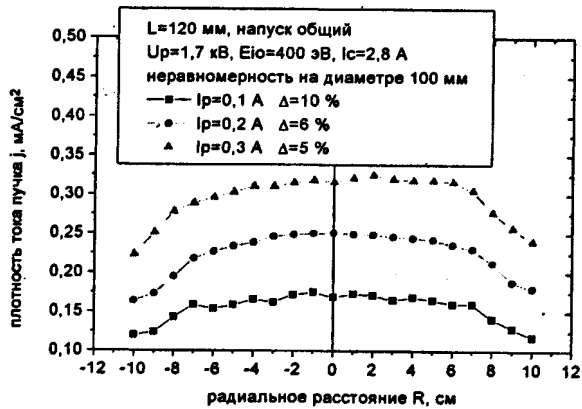
в). Рассмотрим распределение плотности тока пучка на расстоянии 85 мм от плоскости ускоряющего электрода в случае подачи газа через периферию ИИ.

Отметим особенности распределения плотности тока пучка в сравнении с аналогичным способом подачи газа, но при расстоянии от ИИ 120 мм. Из графиков, представленных на рис.45 и соответствующих рассматриваемому случаю, следует:

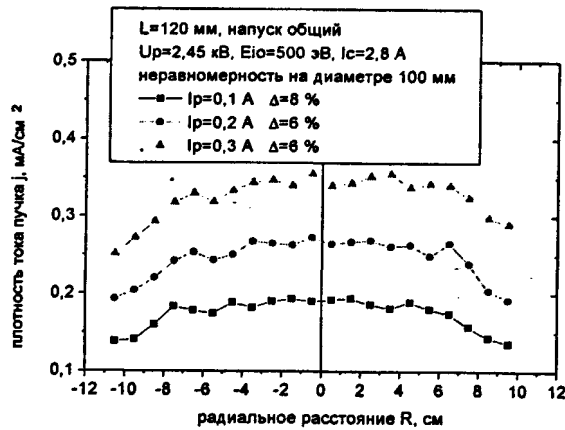
- повышение плотности тока пучка в 2 раза при изменении расстояния от зонда до ИИ от 120 мм до 85 мм;
- отсутствие прогиба в распределении плотности тока пучка;
- наличие на кривой распределения пиков интенсивности, определяющих структуру пучка, особенно четко выделенных в центральной части пучка.



а).



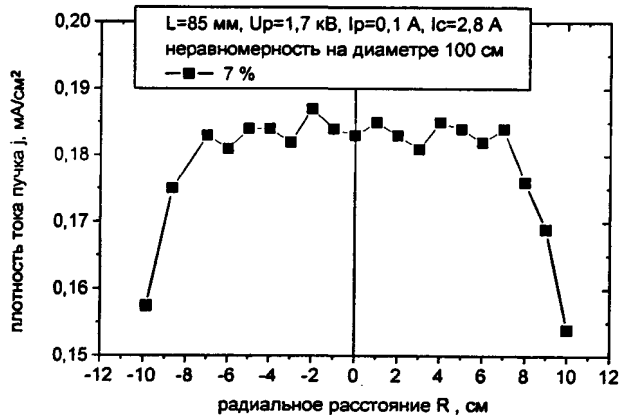
б).



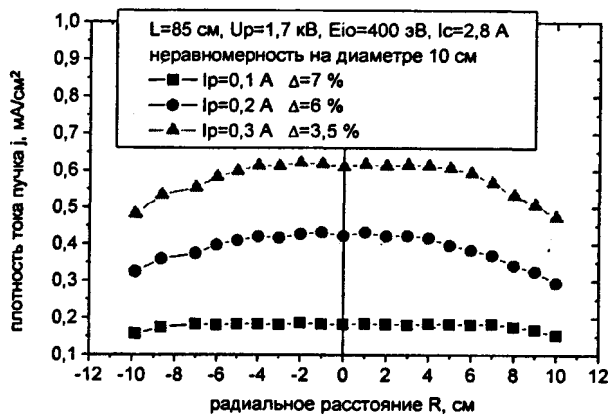
в).

Рис. 44 Распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка ионов аргона на расстоянии 120 мм от ИИ. Напуск газа через периферию и центральную область ИИ: а)  $U_p=1,05$  кВ; б)  $U_p=1,7$  кВ; в)  $U_p=2,45$  кВ.

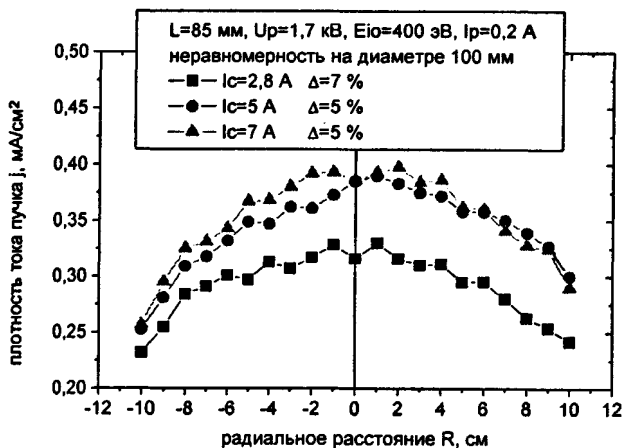




а).



б).



в).

Рис. 45 Распределение плотности тока пучка ионов аргона на расстоянии 85 мм от ИИ в случае подачи газа через периферию ИИ:  $U_p=1,7$  кВ; а)  $I_p=0,1$  А,  $I_c=2,8$  А; б)  $I_p=0,1 \div 0,3$  А,  $I_c=2,8$  А; в)  $I_p=0,2$  А,  $I_c=2,8 \div 7$  А.

Характерные для данного случая зависимости плотности тока от потока газа в ИИ для  $U_p=1,7$  кВ и тока соленоида  $I_c=2,8$  А представлены на рис.45(б). При малом потоке газа ( $I_p=0,1$  А) в значительной степени проявляется структура пучка (рис.45(а)), при возрастании тока пучка (до  $I_p=0,3$  А) наблюдается рост интенсивности центральной части и увеличение зоны равномерности, неравномерность распределения при этом изменяется от  $\pm 3,5$  % до  $\pm 1,7$  % на диаметре 100 мм. Аналогичное влияние на распределение плотности тока пучка оказывает изменение тока соленоида: при увеличении тока соленоида от 2 А до 7 А происходит сглаживание кривой и снижение неравномерности от  $\pm 5$  % до  $\pm 2,5$  % (рис.45(в)).

Анализ результатов экспериментов. Основными параметрами, определяющими распределение плотности тока пучка вдоль диаметра пучка, являются: способ подачи и величина потока газа в ИИ, параметры разряда (напряжение на разряде и напряженность магнитного поля в ячейке), степень взаимного перекрывания ионных потоков, образованных отдельными ячейками, зависящая как от расходимости ионных потоков, так и от расстояния до ИИ.

Вариация режимов формирования ионного пучка (напряжения на разряде  $U_p$ , тока пучка  $I_n$ , тока соленоида  $I_c$ ) позволяет получить распределение плотности тока пучка вдоль диаметра пучка различного типа (вогнутое, плоское, выпуклое), при этом степень кривизны профиля распределения определяется выбором рабочего режима и способом напуска газа в ИИ.

Наиболее высокие показатели равномерности наблюдаются при напуске газа в ИИ с края источника: неравномерность распределения плотности тока на диаметре 150 мм в ряде случаев не превышает  $\pm(2,5\div 3)$  %, на диаметре 100 мм не превышает  $\pm(0,7\div 1,25)$  %. Подача газа одновременно с края и в центральную часть ИИ приводит к преобладанию интенсивности пучка в центре по отношению к краю источника. Этот факт обусловлен характером распределением газовых потоков вдоль диаметра ИИ при различных способах подачи газа. Преобладание концентрации газа в определенной части ИИ способствует образованию пучка с более высокой интенсивностью в этой области, что позволяет формировать ионные пучки, имеющие различный профиль распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка.

Образование определенного профиля распределения плотности тока пучка является результатом суммарного воздействия от всех ячеек ИИ. На расстоянии от ИИ, при котором ионные потоки от отдельных ячеек перекрываются недостаточно полно (в частности 85 мм), в распределении плотности тока пучка наблюдаются пики интенсивности, раскрывающие структуру пучка. Этот эффект зависит от напряжения на разряде, величины потока газа в ИИ и расстояния от ИИ. Повышение напряжения на разряде и снижение потока газа в ИИ способствуют проявлению

интенсивности ячеек в профиле распределения. На расстоянии 120 мм достигается перекрывание ионных потоков от отдельных ячеек, так как структура пучка практически не проявляется.

Значительное снижение “эффекта структуры пучка” в процессе обработки на расстояниях от ИИ до 85 мм достигается за счет придания подложкодержателю сложного колебательно-вращательного движения. При обработке пластины из нержавеющей стали диаметром 200 мм была нанесена тонкая пленка в условиях вращающегося подложкодержателя на расстоянии 75 мм от ИИ. Оценка неравномерности распределения толщины пленки не превышает  $\pm 1,5\%$  на диаметре 175 мм.

Общей характерной чертой для распределения плотности тока пучка на расстояниях 85 мм и 120 мм от ИИ является возможность получения плоского и выпуклого профиля. Однако, на расстоянии 120 мм от ИИ наблюдается также прогиб на кривой распределения. Появление прогиба обусловлено сочетанием двух факторов: подача газа через периферию ИИ и полное взаимное перекрывание ионных потоков от отдельных ячеек. Как следует из результатов экспериментов, для получения прогиба на кривой распределения недостаточно только подачи газа с периферии ИИ, так как на графиках, полученных для расстояния от ИИ 85 мм и при подаче газа с периферии, прогиб не наблюдался. На этом расстоянии суммарный вклад от отдельных ячеек дает всегда максимум вдоль центральной оси ИИ. На расстоянии от ИИ 120 мм ионные потоки от отдельных ячеек обладают значительной расходимостью, вследствие которой, при условии подачи газа с периферии ИИ, происходит перераспределение плотности тока пучка от центра к краю ИИ. Величина прогиба изменяется в зависимости как от потока газа, так и от напряженности магнитного поля, которые определяют расходимость ионных потоков при удалении от ИИ.

Как указывалось, распределение плотности тока пучка вдоль диаметра пучка напрямую зависит от распределения газа вдоль диаметра ионного источника. При подаче газа через периферию ИИ поток газа проходит между электродами (штырьевой электрод и анод), а также протекает в отверстия в аноде, причем в диапазоне рабочих давлений ( $10^{-2} \div 10^{-1}$  Па) устанавливается, очевидно, молекулярный характер течения газа. При этом условии справедливо фундаментальное соотношение для молекулярного течения газа

$$F \sim \sqrt{T/M}, \text{ где}$$

F — пропускная способность канала;

T — температура;

M — молекулярный вес газа.

Таким образом, пропускная способность пространства между электродами зависит от молекулярного веса рабочего вещества. Это обстоятельство определяет различный характер распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка для газов, молекулярные веса которых значительно отличаются. Например, распределение плотности тока пучка

на расстоянии 85 мм от ИИ для пучков ионов аргона и винилтриметоксисилана, молекулярные веса которых соответственно равны 40 и 148, различны. Пропускная способность канала для ВТМОС примерно в два раза хуже, чем для аргона. Следствием этого является различие в распределении плотности тока пучка для этих веществ на расстоянии 85 мм от ИИ: для аргона наблюдается выпуклое распределение, для ВТМОС плоское и вогнутое.

#### § 4. Модель механизма реактивного ионно-лучевого синтеза тонких пленок непосредственно из пучков ионов.

В пространстве транспортировки ионного пучка образуется ионно-пучковая плазма, основными компонентами которой являются:

- ускоренные ионы пучка;
- нейтральные частицы рабочего газа;
- электроны, захваченные в потенциальной яме, образованной пучком ионов.

Основные процессы, происходящие на поверхности подложки или растущей пленки, заключаются в следующем:

- осаждение тонкой пленки из пучка ионов;
- самораспыление растущей пленки под действием бомбардирующих поверхность ионов пучка;
- адсорбция и десорбция нейтральных атомов и молекул на обрабатываемой поверхности;
- ионно-электронная и ионно-ионная эмиссия вследствие воздействия на обрабатываемую поверхность ионов пучка.

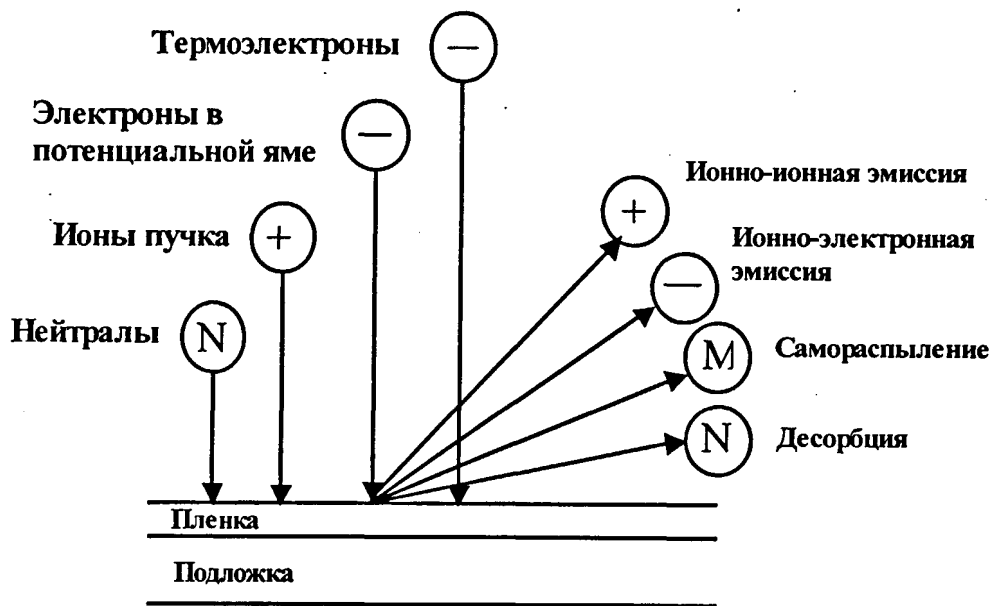


Рис. 46 Общее представление о компонентах ионно-пучковой плазмы и процессах на поверхности растущей пленки.

Рассмотрим основные компоненты ИПП и явления на обрабатываемой поверхности, представленные на рис.46, более подробно, выбрав следующие параметры режима осаждения:

- геометрия ионно-оптической системы "a2";

- давление в технологической камере  $P=4,5 \times 10^{-2}$  Па;
- напряжение на разряде  $U_p=1,7$  кВ;
- ток разряда  $I_p=0,3$  А;
- ток пучка  $I_p=150$  мА (плотность тока  $j=0,5$  мА/см<sup>2</sup>).

В главе 3, §1 показано, что при данных условиях разряда одного квадратного сантиметра поверхности в течение одной секунды достигает порядка  $10^{16}$  ионов пучка. При этом предполагается, что коэффициент ионно-электронной эмиссии не превышает 10 %. Действительно, расчеты<sup>102</sup> коэффициентов ионно-электронной эмиссии при бомбардировке поверхности различных материалов ионами с энергией не более 1 кэВ составляют менее 10 %, причем энергия вторичных электронов не превышает 5 эВ. Значения коэффициентов вторичной ионно-ионной эмиссии<sup>103</sup> очень малы и имеют значения порядка  $10^{-5} \div 10^{-1}$  ион/ион.

Энергетический спектр ионов пучка был установлен в главе 2, §2, где показано, что ионный пучок не является моноэнергетичным, максимальная энергия ионов пучка достигает  $1 \div 1,2$  кэВ, причем 80÷85 % ионов пучка имеют энергию в диапазоне  $150 \div 500$  эВ. Внедрение ускоренных ионов обуславливает приповерхностный рост пленки, при этом средний пробег иона до остановки можно оценить как

$$\bar{\lambda} = \int_0^{\bar{\lambda}} dx = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)}$$

$$S_n = 2,8 \times 10^{-15} \frac{Z_1 Z_2 M_1}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} (M_1 + M_2)}$$

$$S_e(E) = \beta \sqrt{E_0}$$

$\bar{\lambda}$  - средний пробег иона, нм;

$N$  - плотность атомов материала;

$S_n(E)$  - ядерная тормозная способность;

$S_e(E)$  - электронная тормозная способность;

$Z_1, M_1, Z_2, M_2$  - атомный номер и относительная атомная масса падающего иона и атома мишени;

$E_0$  - начальная энергия падающего иона.

В случае аморфной мишени коэффициент  $\beta$  не зависит от характеристик иона (например, для кремния составляет  $\beta=8 \times 10^{-26}$  Дж<sup>1/2</sup>×см<sup>2</sup>).

Оценка среднего пробега ионов со значением средней энергии в диапазоне  $150 \div 500$  эВ составляет  $10 \div 20$  ангстрем.

Наряду с процессом осаждения тонкой пленки из пучка ионов протекает процесс адсорбции нейтральных частиц на поверхности растущей пленки и их десорбция под действием бомбардировки ионов пучка. Оценим поток нейтральных частиц на подложку в выбранных условиях ( $P=4,5 \times 10^{-2}$  Па). Число молекул, ударяющихся об единицу площади поверхности за единицу времени, как показал Мейер, выражается соотношением

$$v = 3,513 \times 10^{22} \frac{P_{\text{тор}}}{(MT)^{1/2}} \quad [\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}]$$

Учитывая, что  $P \leq 10^{-3}$  тор,  $M_{\text{цикл.}}=84$ ,  $T=300$  К, то за одну секунду одного квадратного сантиметра достигает  $v \leq 10^{16}$  молекул газа. Таким образом, потоки ионов пучка и нейтральных частиц на обрабатываемую поверхность близки по порядку величины.

Однако рассмотрение установленной экспериментально зависимости скорости осаждения тонкой пленки от тока пучка в процессе осаждения позволяет утверждать, что процесс роста обусловлен осаждением пленки непосредственно из пучка ионов без значительного влияния нейтральной компоненты на скорость осаждения. Действительно, установлено, что скорость осаждения линейно зависит от плотности тока пучка

$$V = K \times j$$

причем коэффициент  $K$  определяется, главным образом, составом молекулы исходного вещества и энергией ионов пучка. Если бы присутствовало влияние нейтральной компоненты на процесс нанесения тонкой пленки, зависимость скорости осаждения пленки от давления была бы нелинейной.

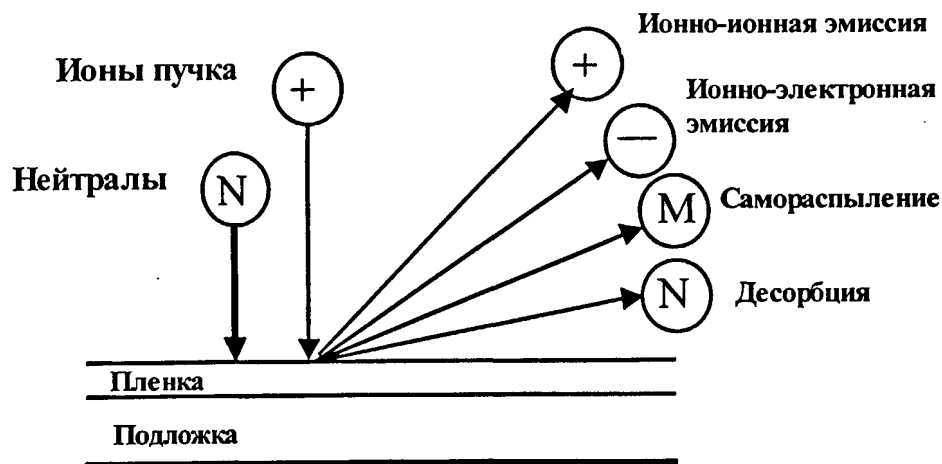


Рис. 47 Модель процесса осаждения тонкой металлической пленки.

Исходя из условия квазинейтральности ИПП, концентрация электронов в пространстве транспортировки ИП равна по порядку величины числу положительно заряженных ионов. Электроны, захваченные в ИПП, осциллируют относительно оси пучка, компенсируя положительный пространственный заряд пучка. Однако степень воздействия электронного потока на обрабатываемую поверхность существенно зависит от материала подложки и осаждаемой пленки. В этой связи имеет смысл рассматривать, во-первых, осаждение металлической пленки и, во-вторых, осаждение диэлектрической пленки.

Рассмотрим осаждение металлической пленки (рис.47). В этом случае обеспечивается условие “стекания” положительного заряда, поставляемого к обрабатываемой поверхности ионами пучка, и на поверхности растущей пленки сохраняется потенциал земли. Отсутствие положительного заряда на поверхности исключает попадание на обрабатываемую поверхность электронов, при этом все ионы, извлекаемые из зоны ионизации, достигают подложки и принимают участие в процессе роста пленки. Наряду с осаждением тонкой пленки сохраняется самораспыление растущей пленки, ионно-ионная и ионно-электронная эмиссии, обусловленные бомбардировкой поверхности ускоренными ионами пучка и зависящие от энергии ионов пучка.

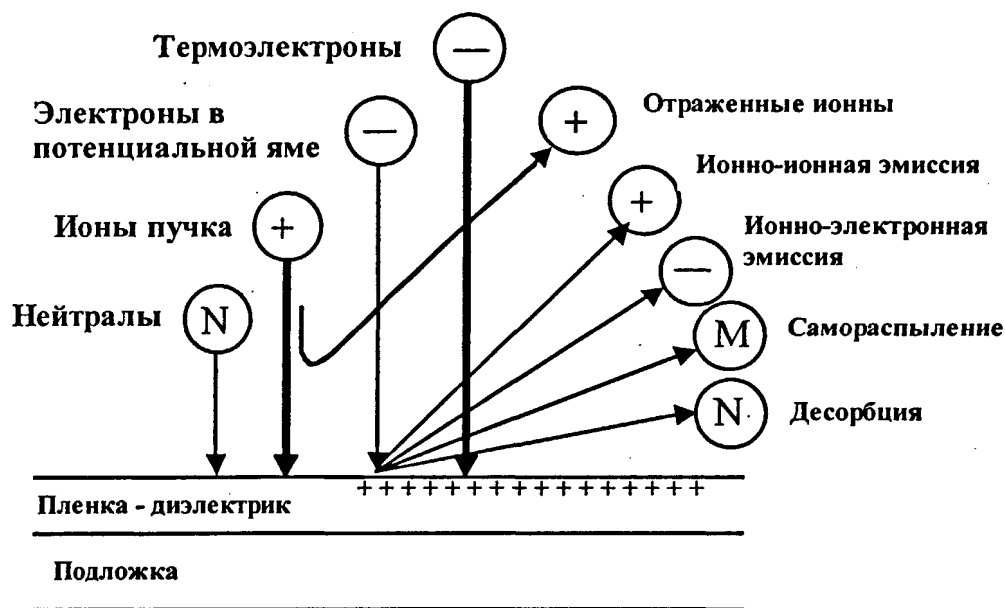


Рис. 48 Модель процесса осаждения тонкой диэлектрической пленки.

При осаждении диэлектрической пленки на проводящую или диэлектрическую подложку процессы, происходящие в ИПП и на обрабатываемой поверхности, усложняются (рис.48). На поверхности растущей диэлектрической пленки возникает положительный потенциал  $U_{поверх}$ , величина которого определяется равенством плотности тока ионов пучка и плотности электронного тока на подложку из ИПП.



Потенциал поверхности растущей пленки обуславливает отражение низкоэнергетичной части ионного потока с энергией менее  $U_{\text{поверх}}$ . На рис.49 представлен график функции распределения ионов по энергии при напряжении на разряде 1,7 кВ и геометрии "a2", на котором указана величина потенциала, возникающего на изолированном подложкодержателе в процессе осаждения диэлектрической пленки (глава 2, §3). Доля отраженных ионов составляет в зависимости от режима осаждения 30÷50 %.

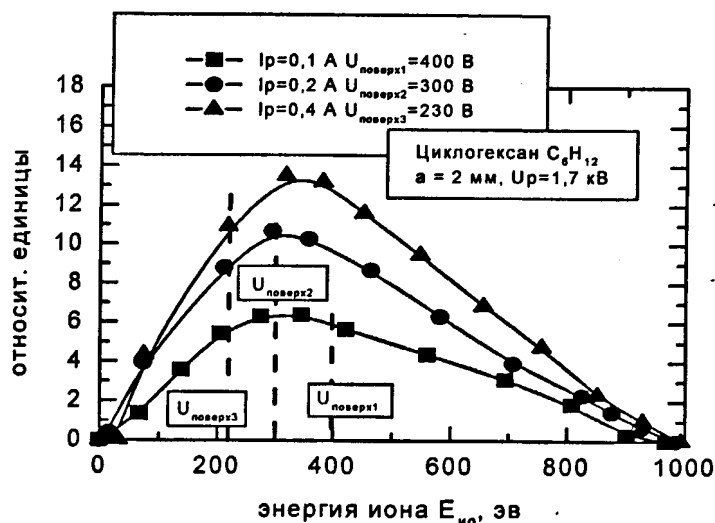


Рис. 49 Функция распределения ионов по энергиям и потенциал изолированного подложкодержателя в процессе осаждения тонкой диэлектрической пленки при напряжении на разряде 1,7 кВ.

При осаждении диэлектрической пленки на проводящую подложку заряд поверхности диэлектрика обуславливает возможность электрического пробоя растущего слоя и снижение качества пленки.

Использование внешнего источника медленных электронов для инъекции в ионный пучок позволяет эффективно нейтрализовать положительный заряд на поверхности диэлектрика (глава 2, §3). Медленные электроны, испускаемые, в частности, термокатодом, оказываются захваченными в потенциальной яме пучка и обуславливают дополнительный вклад в электронный поток на заряженную диэлектрическую поверхность. Компенсация заряда на поверхности диэлектрика приводит к снижению наведенного ионным пучком потенциала на обрабатываемой поверхности. Показано, что эмиссией электронов с термокатада достигается компенсация тока пучка на обрабатываемую поверхность и перекомпенсация на 100 %. При этом осуществляется нейтрализация заряда на диэлектрической поверхности и установление поверхностного потенциала равного потенциалу земли или отрицательного, не превышающего потенциал катода нейтрализации, который составляет обычно несколько вольт.

## Выводы.

Экспериментально показано, что скорость осаждения из пучков ионов определяется, главным образом, величиной плотности тока пучка. Это обстоятельство указывает на независимость процесса осаждения из пучков ионов от нейтральной компоненты потока осаждаемого вещества, что позволяет осуществлять точный контроль процесса роста пленки, основываясь на измерении плотности тока пучка непосредственно в процессе осаждения.

Показано, что ИИ "Радикал-М250" позволяет совмещать в едином технологическом цикле операции очистки и активации поверхности пучками ионов инертных газов, нанесение композитных тонкопленочных покрытий и осуществлять дальнейшую обработку пленки. В таблице №17 представлены скорости осаждения и травления, полученные в различных процессах при плотности тока пучка  $1 \text{ mA/cm}^2$ .

**Таблица № 17 Скорости процессов осаждения и травления тонких пленок пучками ионов на геометрии ИОС "a2".**

Скорость осаждения $V_{oc}$ , ангстрем/мин. (плотность тока пучка $1 \text{ mA/cm}^2$ )			
Пленка : Рабочее вещество	$U_p=1,05 \text{ кВ}$	$U_p=1,7 \text{ кВ}$	$U_p=2,45 \text{ кВ}$
<u>АПП</u> : Циклогексан $C_6H_{12}$	1070	980	900
Ацетон $C_3H_6O$	475	450	375
Пропанол $C_3H_8O$	450	360	340
<u>SiCN</u> : ГМДС	2800	2600	2300
<u>SiCO</u> : ВТМОС	2300	2000	1800
<u>SiO<sub>2</sub></u> : ВТМОС+O <sub>2</sub> (10 %)	900	—	—
Скорость травления $V_{tr}$ , ангстрем/мин. (плотность тока пучка $1 \text{ mA/cm}^2$ )			
<u>АПП</u> : Кислород	1450	1100	800
Аргон	80	140	200
<u>SiO<sub>2</sub></u> : Аргон	480	550	600

Экспериментально показано, что наиболее высокие показатели равномерности обработки наблюдаются при напуске газа в ИИ с края источника: неравномерность распределения плотности тока на диаметре 150 мм в ряде случаев не превышает  $\pm(2,5 \div 3) \%$ , на диаметре 100 мм не превышает  $\pm(0,7 \div 1,25) \%$ .

Определены основные параметры, определяющие распределение плотности тока пучка вдоль диаметра пучка: способ подачи и величина потока газа в ИИ, параметры разряда (напряжение на разряде и напряженность магнитного поля в ячейке), степень взаимного перекрывания ионных потоков, образованных отдельными ячейками,

зависящая как от расходимости ионных потоков, так и от расстояния до ИИ.

Установлено, что вариация режимов формирования ионного пучка (напряжения на разряде  $U_p$ , тока пучка  $I_n$ , тока соленоида  $I_c$ ) позволяет получить распределение плотности тока пучка вдоль диаметра пучка различного типа (вогнутое, плоское, выпуклое), при этом степень кривизны профиля распределения определяется электрофизическими параметрами ионных пучков и способом напуска газа в источник.

Предложена и исследована методика формирования профиля распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка различного типа посредством изменения способа напуска газа в ИИ и режимов разряда.

Обоснована зависимость пропускной способности пространства между электродами от молекулярного веса рабочего вещества. Это обстоятельство определяет различный характер распределения плотности тока пучка вдоль диаметра пучка для газов, молекулярные веса которых значительно отличаются.

Разработана феноменологическая модель процесса реактивного ионно-лучевого синтеза, основанная на анализе основных компонент ионно-пучковой плазмы и физических явлений на поверхности растущей пленки, дающая качественное обоснование экспериментальным зависимостям, полученным в диссертационной работе. Анализ роста пленки проведен на основе представления о послойном механизме осаждения. Теоретически показано, что изменение скорости осаждения в зависимости от геометрии ИОС и напряжения на разряде при постоянной плотности тока пучка ионов обусловлено как изменением состава иона, так и влиянием процесса самораспыления наносимых слоев вследствие изменения энергии осаждаемых ионов в диапазоне 150÷550 эВ. Энергетическая зависимость скорости процесса осаждения пленки позволяет считать, что повышение энергии ионов свыше 500 эВ не является необходимым.

#### Глава 4. Исследование свойств тонких пленок, полученных осаждением непосредственно из пучков ионов.

##### § 1. Методика исследования свойств и осаждения тонких пленок из пучков ионов углеводородов и кремнийорганических соединений.

Алмазоподобные пленки. Осаждение алмазоподобных пленок на кремниевые пластины КЭФ-20 и КДБ-10 проводилось из пучков ионов следующих веществ: циклогексан, ацетон, изопропиловый спирт, а также из пучков ионов циклогексана с добавкой водорода, аргона.

Характеристики исходных веществ:

- Циклогексан –  $C_6H_{12}$ ; мол. масса 84,16; тем. пл. 6,5 °С; тем. кип. 79÷81 °С; давление пара 16,21 кПа (30 °С); длины связей (нм): 0,15 (С–С), 0,11 (С–Н); угол С–С–С 111,4 °; бесцветная жидкость с характерным запахом.
- Ацетон – (2–пропанон, диметилкетон)  $CH_3COCH_3$ ; мол. масса 58,079; тем. пл. 94,6 °С; тем. кип. 56,1 °С; летучая бесцветная жидкость с характерным запахом.
- Изопропиловый спирт – (2–пропанол, изопропанол)  $(CH_3)_2CHOH$ ; мол. масса 60,09; тем. пл. 89,5 °С; тем. кип. 82,4 °С; давление пара – 13,3 кПа (39,5 °С), 53,2 кПа (67,8 °С), 115,75 кПа (90 °С); при дегидрировании превращается в ацетон.

Таблица № 18 Режимы осаждения алмазоподобных пленок из пучков ионов ацетона и пропанола.

№ образца	Исходное вещество	Напряжение на разряде $U_p$ , кВ	Ток разряда $I_p$ , мА	Рабочее давление $P$ , Па	Ток пучка $I_n$ , мА
1А	$C_3H_6O$	1,05	150	$5 \times 10^{-2}$	85
2А	$C_3H_6O$	1,05	390	$1,25 \times 10^{-1}$	150
3А	$C_3H_6O$	1,7	250	$5 \times 10^{-2}$	170
4А	$C_3H_6O$	2,45	60	$1,25 \times 10^{-2}$	40
5А	$C_3H_6O$	2,45	250	$4,1 \times 10^{-2}$	170
6А	$C_3H_6O$	2,45	320	$5 \times 10^{-2}$	230
7А	$C_3H_6O$	2,45	610	$8 \times 10^{-2}$	430
1П	$C_3H_8O$	1,05	180	$5 \times 10^{-2}$	100
2П	$C_3H_8O$	1,05	350	$1,25 \times 10^{-1}$	170
3П	$C_3H_8O$	1,7	260	$5 \times 10^{-2}$	170
4П	$C_3H_8O$	2,45	70	$1,25 \times 10^{-2}$	40
5П	$C_3H_8O$	2,45	260	$4,2 \times 10^{-2}$	170
6П	$C_3H_8O$	2,45	320	$5 \times 10^{-2}$	220
7П	$C_3H_8O$	2,45	700	$8 \times 10^{-2}$	430

Осаждение пленок из пучков ионов ацетона и пропанола осуществлялось при положении штыря *a2*. Режимы осаждения представлены в таблице №18.

Осаждение пленок из пучков ионов циклогексана осуществлялось при положении штыря *a0*, *a1*, *a2*, *a3*. Режимы осаждения представлены в таблице №19.

Таблица № 19 Режимы осаждения алмазоподобных пленок из пучков ионов циклогексана.

Геометрия ИОС	№ образца	Напряжение на разряде $U_p$ , кВ	Ток разряда $I_p$ , мА	Рабочее давление $P$ , Па	Ток пучка $I_n$ , мА
<i>a0</i>	1Ц	1,05	150	$5 \times 10^{-2}$	40
	2Ц	2,45	450	$5 \times 10^{-2}$	145
	3Ц	1,05	220	$7 \times 10^{-2}$	150
<i>a1</i>	4Ц	1,7	210	$5 \times 10^{-2}$	150
	5Ц	2,45	200	$3,75 \times 10^{-2}$	150
	6Ц	1,05	190	$5 \times 10^{-2}$	130
	7Ц	1,7	320	$5 \times 10^{-2}$	225
<i>a2</i>	8Ц	2,45	90	$1,1 \times 10^{-2}$	50
	9Ц	2,45	420	$5 \times 10^{-2}$	300
	10Ц	2,45	850	$8 \times 10^{-2}$	600
	11Ц (N <sub>2</sub> 20%)	1,7	460	—	255
	12Ц (H <sub>2</sub> 80%)	1,7	800	—	330

Тонкие пленки, полученные осаждением из пучков ионов кремнийорганических соединений. Осаждение пленок на кремниевые пластины КЭФ-20 и КДБ-10 осуществлялось с использованием в качестве исходных веществ гексаметилдисилазана (ГМДС), винилтриоксиметилсилана (ВТОМС) при положении штыря *a2*. При этом ряд технологических процессов осаждения осуществлялся на смеси веществ с добавками аргона, хладона, азота, кислорода. Режимы осаждения представлены в таблице №20.

Определение показателя преломления и толщины тонких пленок методом эллисометрии. Определение показателя преломления пленок проводилось эллисометрическим методом при нанесении пленки на полированную кремниевую подложку диаметром 76 мм.

Измерения проводились на стандартном промышленном эллисометре ЛЭМ-2М с использованием номограмм и таблиц, приведенных в техническом описании эллисометра<sup>104</sup>. Длина волны, для которой определялся показатель преломления составляла 0,6328 мкм.

Таблица № 20 Режимы осаждения тонких пленок из пучков ионов кремнийорганических соединений.

№ образца	Исходное вещество	Напряжение на разряде $U_p$ , кВ	Ток разряда $I_p$ , мА	Рабочее давление $P$ , Па	Ток пучка $I_p$ , мА	Время осаждения, минут
слз0	ГМДС	1,7	120		70	12
слз1	ГМДС	1,05	30	55	15	7/50
слз2	ГМДС	2,45	210	80	160	0,8/4
слнз	гмдс(50%) + втомс	1,05	100	—	60	1/11
слн0	ВТОМС	1,7	210		130	10
слн1	ВТОМС	1,05	120	82	70	1,5/15
слн2	ВТОМС	1,05	30	60	13	8/60
слн3	ВТОМС +Ar(70 %)	1,05	170	—	95	8/60
слн4	ВТОМС +N <sub>2</sub> (30 %)	1,05	220	—	90	7/17
слн5	ВТОМС CF <sub>4</sub> (30%)	1,05	210	—	130	6/20
слн6	ВТОМС	2,45	160	83	110	1,5/8
слн9	ВТОМС O <sub>4</sub> (10%)	1,0	190	—	140	4/20
слн11	ВТОМС O <sub>4</sub> (5%)	1,0	150	—	90	2/15

Измерения проводились в первой и второй зонах, где показания анализатора составляли соответственно  $A_1$  (0-90°) и  $A_2$  (0-180°).

Эллипсометрические параметры рассчитывались по формулам :

$$\Psi = [(180 - A_2) + A_1] / 2 \quad \Delta = P_1 + P_2$$

$P_1, P_2$  – значения показаний поляризатора соответствующие  $A_1$  и  $A_2$

По эллипсометрическим параметрам осуществлялся расчет толщины пленок. Впоследствии, контроль толщины пленок проводился по цветовой гамме пленки.

Измерение коэффициента пропускания и определения оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок методом Тауца. При определении ширины запрещенной зоны измерялось поглощение пленок, нанесенных на тонкое покровное стекло (для микроскопа). Осаждение на стекло проводилось одновременно с нанесением пленки на кремний, при этом толщина покрытия составила 1000 ангстрем. Измерения проводились на спектрофотометре СФ-26 в диапазоне энергий фотонов 4,25 эВ ( $\lambda=292$  нм)÷2.00 эВ ( $\lambda=620$  нм).

Определялось пропускание тонкого стекла с пленкой относительно пропускания стекла без пленки. Для определения толщины пленки стекло располагалось на поверхности кремниевой пластины и пленка наносилась одновременно на пластину и стекло (при этом на пластине была область под стеклом без нанесения пленки). Считалось, что толщина пленки на поверхности стекла и кремниевой пластине одинакова (значения толщины пленки измерялись эллипсометрическим методом).

Учитывалось отражение света на границе "пленка-воздух".

Коэффициент отражения рассчитывался по формуле (без учета коэффициента экстинкции)

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$$

Он составил ~14-15 %.

Коэффициентом отражения на границе "пленка-стекло" можно пренебречь, так как он не превышал 3%, поэтому коэффициент поглощения рассчитывался по формуле:

$$J = J_0(1 - R)e^{-\alpha d} \quad \alpha = 1/d \ln[J_0(1 - R)/J]$$

После расчета  $\alpha$  вычислялся коэффициент Тауца  $\sqrt{\alpha h\nu}$ , по которому строились зависимости  $\sqrt{\alpha h\nu} = f(h\nu)$ . Экстраполяция этих кривых к  $\sqrt{\alpha h\nu} \rightarrow 0$  позволяет определить ширину запрещенной зоны пленок.

#### Исследование тонких пленок методом инфракрасной спектроскопии.

Исследование поглощения образцов в диапазоне  $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$  проводилось по стандартной методике с использованием ИК-спектрометра Perkin Elmer 1720X с Фурье-преобразованием. Максимальная разрешающая способность прибора при использовании стандартного КВр интерферометра составляет  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Толщина тонкопленочного покрытия исследуемых образцов составляла  $5000 \div 6000$  ангстрем.

#### Исследование тонких пленок методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия).

Получение спектров комбинационного рассеяния осуществлялось по стандартной методике с использованием спектрометра U-1000 фирмы «Jobin-Yvon». Возбуждение образцов осуществлялось излучением аргонового лазера с длиной волны 488 нм, которое направлялось на образец через микроскоп, вследствие этого размер пятна облучения составил 40 мкм. Приборная погрешность полученных спектров КР не превышала  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Элементный анализа поверхности тонких пленок методом Оже-спектроскопии. Исследование элементного состава поверхности тонких пленок осуществлялось по стандартной методике

Оже-спектроскопии с использованием спектрометра MAC-2 фирмы «Riber». Облучение поверхности образца осуществлялось электронным пучком с энергией электронов 2,5 кэВ, при этом диаметр пучка электронов составлял 0,2 мм. Глубина выхода Оже-электронов достигала  $8\div 10$  ангстрем.

На основе анализа дифференциальных Оже-спектров образцов установлен элементный состав поверхности пленок. Определение доли  $sp^3$  связей атомов в пленке осуществлялось по распределению плотности электронных состояний в пленке, рассчитанному обращением самосвертки KVV-Оже линии углерода<sup>105</sup>.

Химический состав тонких пленок определялся рентгено-флюоресцентным методом с использованием спектрометра «MagiX Pro» фирмы «Philips». Для снижения интенсивности рентгеновского облучения при анализе тонких пленок применялся родиевый катод.

Исследование структуры тонких пленок проводилось электронографическим методом с использованием электронографа ЭР-100 при ускоряющем напряжении 100 кВ (длина волны электрона 0,037 ангстрема) методом отражения. Максимальная глубина проникновения пучка электронов в объем образца составила  $20\div 25$  нм.



## § 2. Исследование свойств тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов углеводородов.

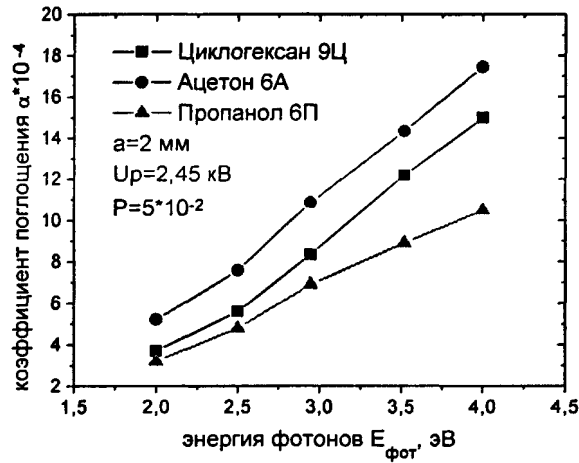
Оптические свойства. В процессе работы исследовалось пропускание пленок в диапазоне длин волн  $0,3 \div 0,8$  мкм и определялись показатель преломления, толщина и оптическая ширина запрещенной зоны. Методика проведения измерений описана выше (глава 4, § 1).

Для определения искомых величин использовались результаты двух измерений: на образцах с толщиной пленки  $\approx 500$  и  $\approx 1000$  ангстрем. Как показали предварительные исследования, показатель преломления алмазоподобных пленок с большой точностью определяется при толщине пленки  $\approx 500$  ангстрем. Это связано с тем, что при эллипсометрических исследованиях на длине волны  $0,6328$  мкм при указанной толщине пленки можно пренебречь коэффициентом экстинкции на этой длине волны (коэффициент экстинкции, определенный из коэффициента поглощения по формуле  $k = \lambda \alpha / 4\pi$  составлял для разных пленок  $0,08 \div 0,3$ ). Вместе с тем при толщине  $1000$  ангстрем влияние коэффициента экстинкции существенно, и при определении показателя преломления эллипсометрическим методом нельзя использовать модель “кремний – непоглощающая пленка”<sup>40</sup>.

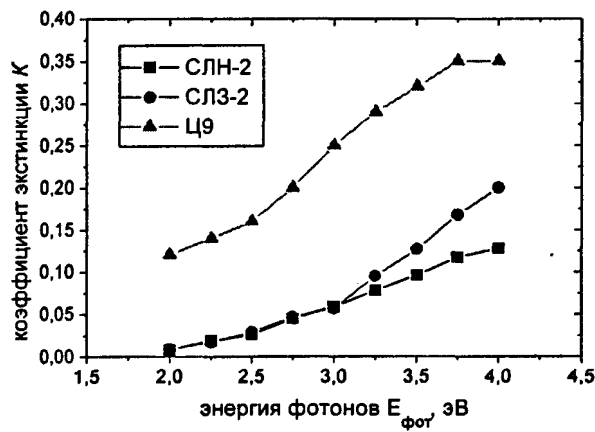
Коэффициенты поглощения алмазоподобных пленок в зависимости от энергии фотонов  $E_{\text{фот}}$  приведены в таблице №21 и на рис.50(а).

**Таблица № 21 Коэффициенты поглощения АПП.**

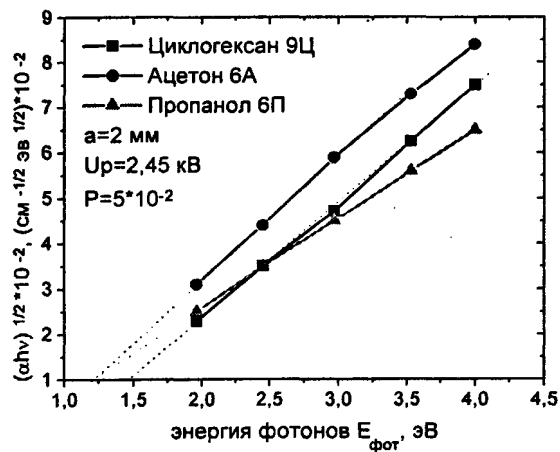
№ образца	Коэффициент поглощения, $\alpha \times 10^{-4}$				
	$E_{\text{фот}} = 2,0$ эв	$E_{\text{фот}} = 2,5$ эв	$E_{\text{фот}} = 3,0$ эв	$E_{\text{фот}} = 3,5$ эв	$E_{\text{фот}} = 4,0$ эв
6Ц	1,2	6,0	11,4	16,0	21,0
7Ц	3,5	8,8	15,0	20,0	26,0
8Ц	3,7	5,6	7,5	12,5	15,0
9Ц	2,4	4,1	7,5	11,4	14,0
10Ц	3,1	4,9	8,2	12	14,5
11Ц	2,3	5,7	11	16	20
12Ц	1,7	3,8	7,4	11,4	14,5
1А	5,18	15,81	26,12	38,08	50,2
2А	4,15	13,55	24,22	33,99	42,1
3А	4,37	7,04	11,03	15,36	16,09
5А	5,12	6,14	10,36	15,63	20,11
6А	5,22	7,58	10,86	14,33	17,46
7А	6,92	10,69	15,63	19,9	22,85
1П	1,6	—	8,8	13,0	16,0
2П	7,3	—	14	19	24
3П	3	—	—	4,7	8,9
6П	3,2	4,8	6,9	8,9	10,5
7П	6,5	12	18	23	26



а).



б).



в).

Рис. 50 Зависимость от энергии фотонов свойств АПП: а) коэффициентов поглощения; б) коэффициентов экстинкции; в) коэффициентов Тауца.

При определении коэффициента поглощения алмазоподобных пленок в диапазоне длин волн  $0,3 \div 0,6$  мкм можно пренебречь эффектами интерференции из-за достаточно сильного поглощения света в пленке. В этом случае учитывалось отражение от поверхности "пленка – воздух"  $R_1$  и отражение на границе раздела "пленка – стекло"  $R_2$ . Эти величины рассчитывались по общеизвестным формулам Френеля<sup>106</sup>. Исследуемые алмазоподобные пленки обладают достаточно сильным поглощением в ультрафиолетовой области спектра.

Коэффициенты экстинкции углеродных пленок в зависимости от энергии фотонов  $E_{\text{фот}}$  приведены в таблице №22 на рис.50(б).

Таблица № 22 Коэффициенты экстинкции АПП.

№ образца	Коэффициент экстинкции $K$				
	$E_{\text{фот}} = 2,0$ эВ	$E_{\text{фот}} = 2,5$ эВ	$E_{\text{фот}} = 3,0$ эВ	$E_{\text{фот}} = 3,5$ эВ	$E_{\text{фот}} = 4,0$ эВ
6Ц	0,06	0,24	0,37	0,45	0,52
7Ц	0,17	0,35	0,49	0,56	0,64
8Ц	0,18	0,22	0,25	0,35	0,37
9Ц	0,12	0,16	0,25	0,32	0,35
10Ц	0,15	0,19	0,27	0,34	0,36
11Ц	0,11	0,22	0,36	0,45	0,05
12Ц	0,08	0,15	0,24	0,32	0,36
1А	0,26	0,62	0,76	0,88	0,96
2А	0,20	0,53	0,80	0,90	0,98
3А	0,21	0,28	0,36	0,43	0,40
5А	0,25	0,24	0,34	0,44	0,50
6А	0,26	0,30	0,36	0,40	0,43
7А	0,34	0,43	0,51	0,56	0,56
1П	0,08	—	0,29	0,37	0,40
2П	0,36	—	0,46	0,53	0,60
3П	0,15	—	—	0,13	0,22
6П	0,16	0,19	0,23	0,25	0,26
7П	0,32	0,47	0,60	0,65	0,64

Значения коэффициента Тауца ( $\sqrt{\alpha} \times h\nu$ ) и ширины запрещенной зоны  $E_g$  для разных энергий фотонов  $E_{\text{фот}}$  приведены в таблице №23. Коэффициенты экстинкции в исследуемом диапазоне энергий фотонов для образцов с покрытием тонкой АПП толщиной  $1000 \div 1300$  ангстрем составили  $0,2 \div 0,98$ .

Показательно, что кривые Тауца очень хорошо аппроксимируются прямой линией, экстраполяция которой к ординате, равной нулю, дает значение ширины запрещенной зоны (рис.50(в)). Величина запрещенной зоны АПП составила  $0,8 \div 1,5$  эВ. Изменение  $E_g$  связано, очевидно, с различным фазовым составом пленок, получаемых в условиях изменения параметров пучков ионов.

Таблица № 23 Коэффициенты Тауца ( $\sqrt{\alpha \times h\nu}$ ) и ширина запрещенной зоны алмазоподобных пленок.

№ образца	Коэффициент Тауца ( $\sqrt{\alpha \times h\nu}$ ) $\times 10^{-2}$					E <sub>g</sub> , эВ
	E <sub>фот</sub> = 2,0 эВ	E <sub>фот</sub> = 2,5 эВ	E <sub>фот</sub> = 3,0 эВ	E <sub>фот</sub> = 3,5 эВ	E <sub>фот</sub> = 4,0 эВ	
1Ц	1,96	3,83	5,63	7,08	8,66	1,4
2Ц	2,75	3,86	5,41	6,96	8,6	1,4
3Ц	2,05	3,26	4,96	6,55	7,18	1,48
4Ц	2,36	3,48	5,12	6,67	8,22	1,4
5Ц	2,88	4,11	5,75	7,49	8,85	1,22
6Ц	2,3	3,9	5,8	7,5	8,9	1,38
7Ц	2,6	4,7	6,7	8,4	10,2	1,18
8Ц	2,6	3,7	4,7	6,6	7,5	1,0
9Ц	2,2	3,2	4,7	6,3	7,5	1,25
10Ц	2,5	3,5	4,9	6,5	7,6	1,13
11Ц	2,1	3,8	5,7	7,5	8,9	0,9
12Ц	1,8	3,1	4,7	6,3	7,6	1,4
1А	3,2	6,15	6,9	11,5	14,1	1,5
2А	3,1	5,9	8,5	11,0	12,9	1,45
3А	2,7	4,2	5,6	7,5	8,8	1,15
5А	3,4	5,1	7,8	8,3	9,7	1,25
6А	3,1	4,4	5,9	7,3	8,4	0,9
7А	3,8	5,2	6,9	8,3	9,7	1,0
1П	3,8	—	6,4	8,2	9,7	0,75
2П	1,7	—	5,1	6,8	8,0	1,5
3П	2,5	—	—	4,0	6,0	—
6П	2,5	3,5	4,5	5,6	6,5	0,85
7П	3,6	5,5	7,3	9,0	10,2	0,8

ИК-спектроскопия. Для количественного и качественного анализа структуры и состава алмазоподобных пленок широко применяется исследование пропускания или поглощения пленки в ИК области (от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>), так как интенсивность и частота отдельной С–Н связи зависят не от элементного и фазового состава покрытия в целом, а только от состояния атома углерода, непосредственно соединенного с атомами водорода.

Измерение поглощения пленок проводилось по методике, изложенной выше (глава 4, §1). Для ИК спектров углеродных пленок характерно наличие полос поглощения на валентных колебаниях связей С–Н в группах СН<sub>n</sub> в sp<sup>3</sup> и sp<sup>2</sup>-конфигурации (2800-3000 см<sup>-1</sup>)<sup>107</sup> и полосы поглощения на деформационных колебаниях этих же связей (1375 и 1450 см<sup>-1</sup>)<sup>108</sup>; на наличие углерода в sp<sup>2</sup>-конфигурации в группах СН указывает поглощение в области 3050 см<sup>-1</sup>; поглощение на ≈1600 см<sup>-1</sup> соответствует двойным С=C связям<sup>108</sup>.

Режимы осаждения образцов для ИК-спектроскопии представлены в таблице №24.

Таблица № 24 Режимы осаждения и толщина алмазоподобного слоя для анализа методом ИК-спектроскопии.

Образец	Режим/ $E_{cp}$ , эВ/ $j_{п}$ , мА/см <sup>2</sup>	Толщина, мкм
C1	6Ц/300/0,4	0,45
C2	7Ц/460/0,75	0,45
C3	9Ц/550/1,0	0,45
C5	11Ц/460/0,75	0,45

Спектры исследованных образцов представлены на рис.51. Трудность анализа спектров связана с отсутствием хорошо выраженной структуры полос поглощения С-Н связей. Наиболее четко структура спектра представлена для образца C1, полученного в относительно слабом режиме осаждения (300 эВ, 0,4 мА/см<sup>2</sup>). Для всех образцов характерно наличие пиков на 610 см<sup>-1</sup> и 1110 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют сигналам от подложки и Si-O колебаниям естественного поверхностного окисла подложки<sup>109</sup>. Значительная ширина полос указывает на разупорядочение соответствующих им связей.

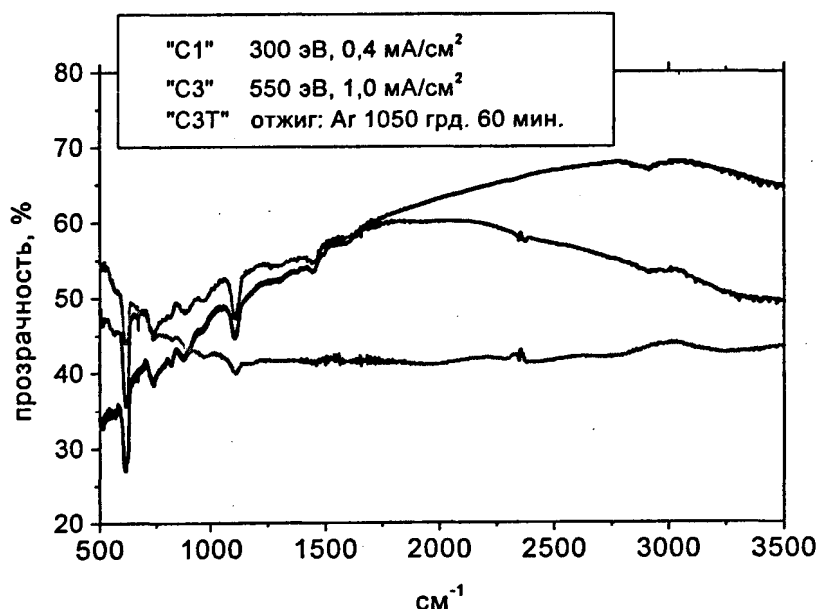


Рис. 51 ИК-спектры алмазоподобных пленок, полученных при различных условиях осаждения: C1 -  $E_{io}=300$  эВ,  $j=0,4$  мА/см<sup>2</sup>, C3-  $E_{io}=550$  эВ,  $j=1,0$  мА/см<sup>2</sup>, C3T - отжиг в Ar при  $T=1050$  °C в течении 60 мин.

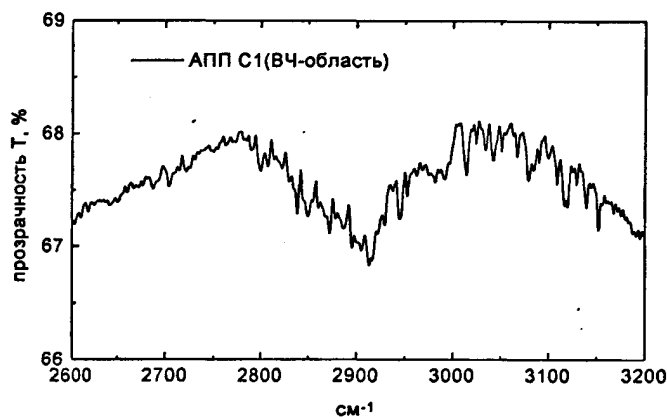
Интенсивность полос, соответствующих колебаниям С-Н связей слабая. Высокочастотная область (рис.52(a)):

- полосы на 2870 см<sup>-1</sup> и 2960 см<sup>-1</sup> в образцах C1 и C2 соответствуют валентным симметричным и несимметричным колебаниям С-Н связей в группах  $sp^3$ -CH<sub>3</sub>, в образце C3 практически отсутствуют;

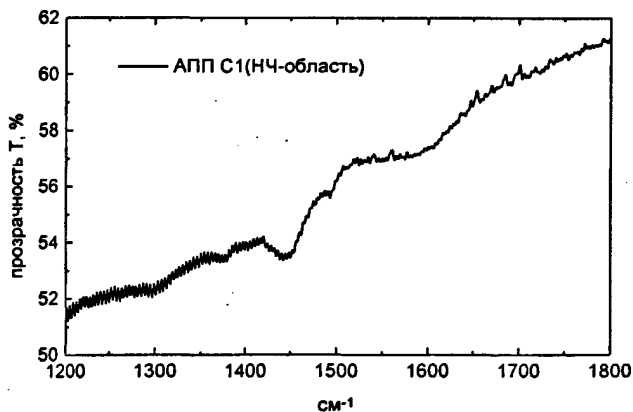
- полоса на  $2925\text{ см}^{-1}$  в образце С1 (в образцах С2 и С3 отсутствует) соответствует несимметричным колебаниям С-Н связей в группах  $sp^3\text{CH}_2$ ;
- полосы на  $3000\text{ см}^{-1}$  и  $3045\text{ см}^{-1}$  в образце С1 (в образцах С2 и С3 отсутствуют) соответствуют валентным колебаниям алифатических и ароматических  $sp^2\text{-CH}$  групп соответственно.

Низкочастотная область (рис.52(б)):

- полосы на  $1375\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  соответствуют симметричным и несимметричным деформационным колебаниям связей С-Н в группах  $sp^3\text{-CH}_3$  – выражены в образцах С1, С2, С3;
- полоса на  $\approx 1600\text{ см}^{-1}$  соответствует двойным С=С связям – выражена в образцах С1, С2, С3.



а).



б).

Рис. 52 ИК-спектр образца С1: а) ВЧ-область; б) НЧ-область.

Высокочастотная область ИК-спектра указывает на изменение характера связи водорода в пленках по мере изменения энергии осаждаемых ионов. Для низкоэнергетичного режима осаждения (энергия

ионов 300 эВ) характерно наличие как метильного ( $sp^3$ -CH<sub>3</sub>), так и метиленового ( $sp^3$ -CH<sub>2</sub>) состава пленки, а также соединение водорода с  $sp^2$ -фазой ( $sp^2$ -CH). По мере повышения энергии (до 550 эВ) происходит снижение интенсивности высокочастотных полос спектра, причем в образце С2 отсутствуют полосы соответствующие связи водорода с  $sp^2$ -фазой, т.е. в этом случае водород пассивирует преимущественно  $sp^3$ -связи углерода, стабилизируя тетрагональную фазу. В образце С3 (энергия ионов 550 эВ) полосы поглощения выражены крайне слабо, указывая на значительное снижение доли водорода в пленке.

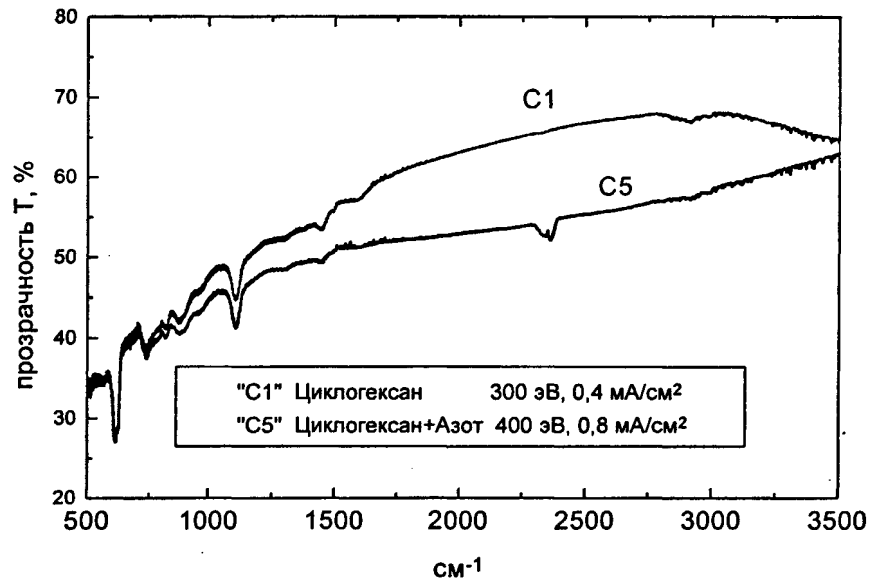
Очевидно, что при увеличении энергии ионов пучка происходит удаление водорода из растущей пленки. Процесс дегидрогенизации пленки протекает в соответствии с моделью приповерхностной имплантации<sup>74</sup> при любой энергии превышающей порог внедрения иона. Предпочтительное распыление атомов водорода происходит вследствие гораздо меньшего порога замещения водорода в сравнении с атомом углерода (3,5 эВ против 25 эВ соответственно). На поверхности пленки атомы водорода рекомбинируют с образованием молекулы и удаляются. Однако, в процессе диффузии из глубины пленки к поверхности в период термического спайка водород частично пассивирует углеродные связи, способствуя образованию  $sp^3$ -CH<sub>3</sub> фазы.

В спектрах алмазоподобных образцов после проведения высокотемпературного отжига в среде аргона в течении 60 минут сохраняется тенденция увеличения поглощения на длинах волн менее 5 мкм ("СЗТ", рис.47), что указывает на графитизацию углерода.

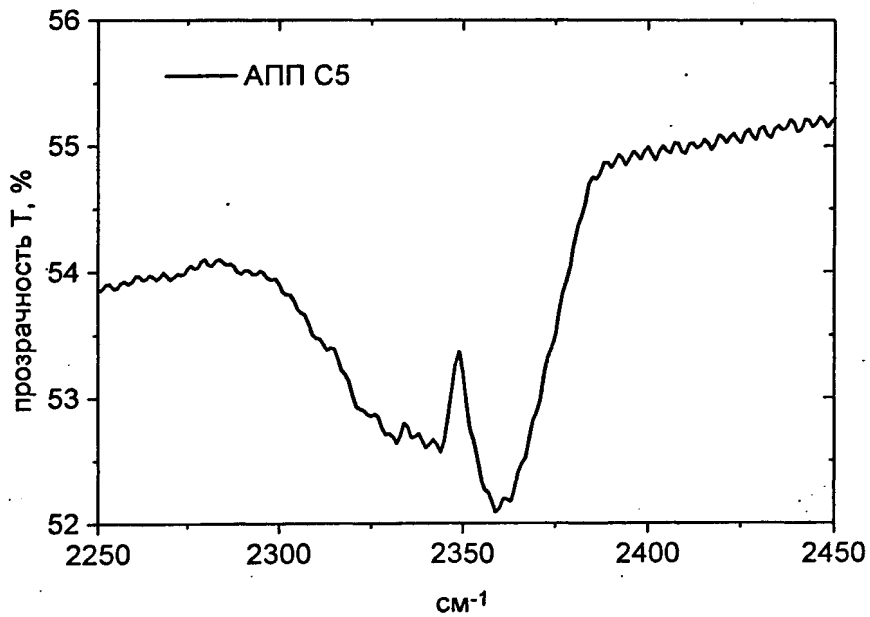
Следует заметить, что даже при наличии водорода в рассматриваемых образцах, атомное содержание водорода в сравнении, в частности, с углеродными покрытиями, полученными PECVD-методом, значительно меньше<sup>110</sup>. Более высокая степень насыщения водородом пленок, полученных плазменными методами, может быть связана с особенностями процессов получения, в частности, для плазменных методов характерно:

- частичная ионизация потока осаждаемого вещества (менее 20 %);
- хаотичная направленность осаждаемых частиц;
- наличие в плазменном потоке значительной доли радикалов, нейтральных частиц.

В образце С5, полученном при осаждении из смеси циклогексана и азота {20 %}, наблюдается полоса поглощения 2300÷2600 см<sup>-1</sup> (рис.53(а,б)). Появление полосы обусловлено колебаниями связей -C≡N-.



а).



б).

**Рис. 53** ИК-спектры алмазоподобных пленок, полученных из пучков ионов различных веществ: а) "С1" - циклогексан, "С5" – смесь циклогексана и азота; б) полоса  $-C\equiv N$ - колебаний спектра образца С5.

Добавка атомарного водорода в рабочую смесь не приводит к насыщению пленки водородом.



Спектроскопия комбинационного рассеяния света позволяет исследовать различные состояния углерода и углеродных пленок, определяя наличие фаз  $sp^3$ ,  $sp^2$  и связанных состояний углерода<sup>65</sup>.

$sp^2$ -связи углерода примерно в 60 раз чувствительнее, чем  $sp^3$  связи, вследствие резонансного эффекта КР. Поэтому определение наличия  $sp^3$  связей непосредственным детектированием невозможно. Однако эффективным является косвенный анализ на основе рассмотрения G ( $1540 \div 1580 \text{ см}^{-1}$ ) и D ( $1350 \text{ см}^{-1}$ ) зон КРС.

G-зона соотносится с симметричными колебаниями графитовых слоев в  $sp^2$ -кластерах. В аморфном углероде, для которого характерно взаимодействие  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз, G-зона широкая и смещена в сторону низких частот.

D-зона обусловлена разупорядоченной графитовой структурой, связанной с  $sp^3$ -матрицей, и отсутствием в пленке дальнего порядка. Интенсивность этой полосы ниже в образцах, в которых больше доля  $sp^3$ .

Спектр комбинационного рассеяния алмазоподобной пленки представлен на рис.54.

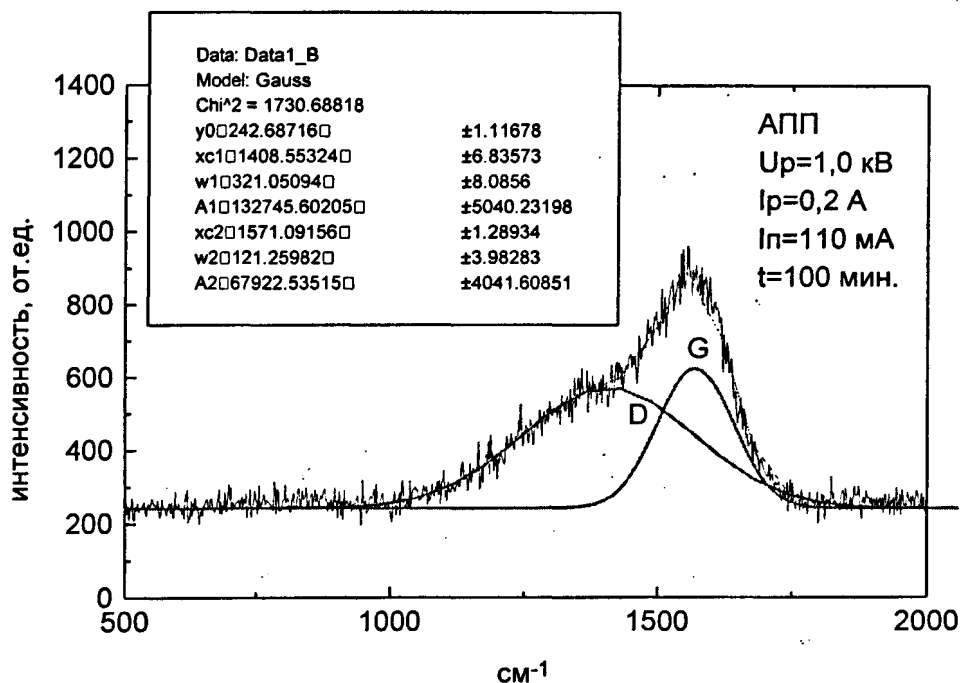
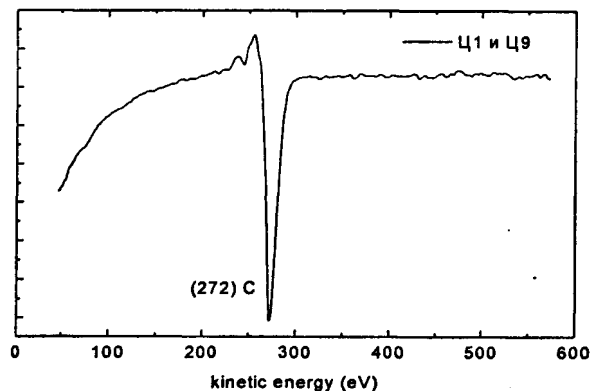


Рис. 54 Спектр комбинационного рассеяния алмазоподобной пленки. (D и G зоны, получены разложением спектра по Гауссу).

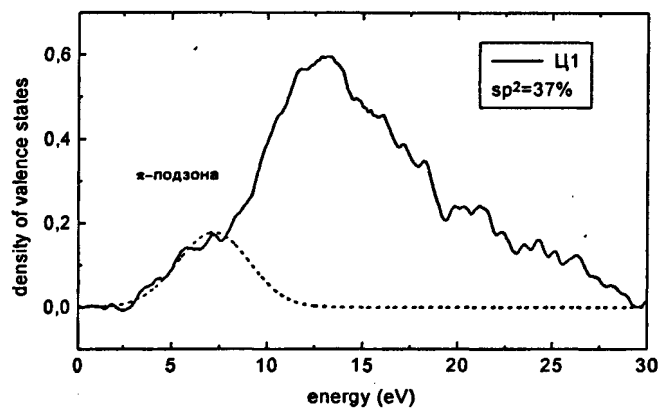
Разложение КРС на две кривые Гаусса позволяет выделить D и G зоны. Полуширина и частота максимума указанных зон соответственно  $321$  и  $1408 \text{ см}^{-1}$ ,  $121$  и  $1571 \text{ см}^{-1}$ . Соотношение интегральных интенсивностей зон составляет  $I(D)/I(G) \approx 2,0$ .

Значительная ширина полос соответствует аморфному материалу. Положение максимума G-зоны в области  $1560\text{-}1580 \text{ см}^{-1}$  и высокое

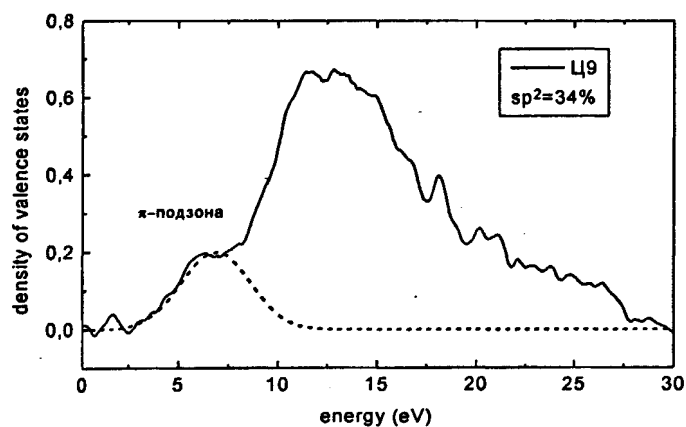
соотношение интегральных интенсивностей зон указывают на наличие в покрытии тетрагональных связей углерода.



а).



б).



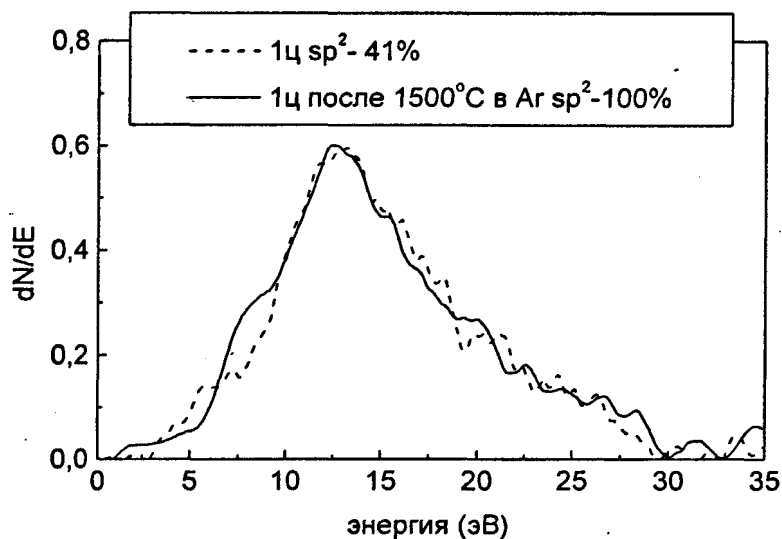
в).

Рис. 55 Дифференциальный Оже-спектр (а) и распределение плотности электронных состояний (б, в) для алмазоподобных образцов Ц1 и Ц9.

Оже-спектроскопия алмазоподобных пленок. Исследование методом Оже-спектроскопии позволило установить элементный состав

поверхности образцов. Дифференциальные Оже-спектры и распределение плотности электронных состояний алмазоподобных образцов (Ц1 и Ц9), представлены на рис.55(а, б, в).

Ширина и положение (272 эВ) Оже-пика соответствуют аморфному углероду. Доля  $sp^2$  связей атомов углерода для образцов Ц1 и Ц9 близка и составляет 34÷37 ат. %.



**Рис. 56** Распределение плотности электронных состояний для алмазоподобного образца Ц1 до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) отжига при температуре 1050 °С в аргоне в течении 60 минут.

Высокотемпературный отжиг алмазоподобных образцов приводит к образованию твердых слоев с долей  $sp^2$  связей углерода до 100 %. На рис.56 представлены распределения плотности электронных состояний алмазоподобного образца до и после отжига при температуре 1050 °С в аргоне в течении 60 минут. Увеличение плеча в распределении плотности электронных состояний в отожженном образце в диапазоне 5÷10 эВ указывает на возрастание доли  $\pi$ -связей в пленке.

Аморфная структура исследованных образцов подтверждается полученными электронограммами (рис.57). Типичные электронограммы АПП содержат сильно размытые диффузионные кольца, что свидетельствует об аморфном строении пленки.

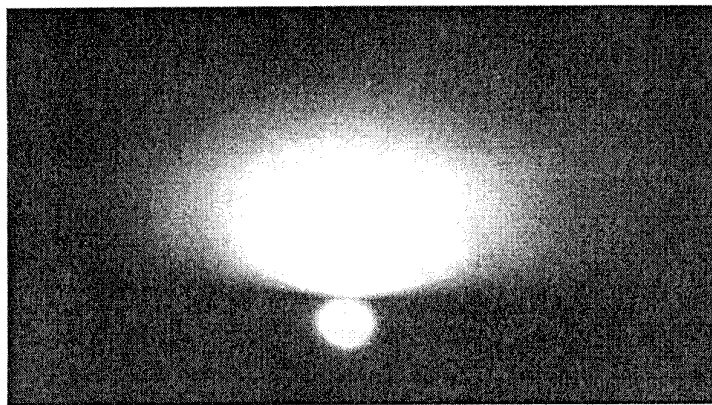


Рис. 57 Типичная электронограмма алмазоподобной пленки, полученной осаждением непосредственно из пучков ионов.

Распределение элементов, входящих в состав покрытия, по толщине пленки продемонстрировано методом спектроскопии вторичных ионов (рис.58). Спектры ВИМС алмазоподобных пленок<sup>110</sup>, осажденных из пучков ионов циклогексана, сформированных ИИ “Радикал-М250”, указывают на однородное распределение углерода по толщине пленки. Наличие в спектре кислорода, концентрация которого на два порядка ниже, чем для углерода, связано с составом остаточного газа в аналитической камере. Содержание атомов азота обусловлено его захватом в пленку в процессе осаждения из остаточного газа в технологической камере. Показано, что концентрация азота и водорода в АПП, полученной из пучков ионов, ниже, чем для АПП, полученной PECVD.

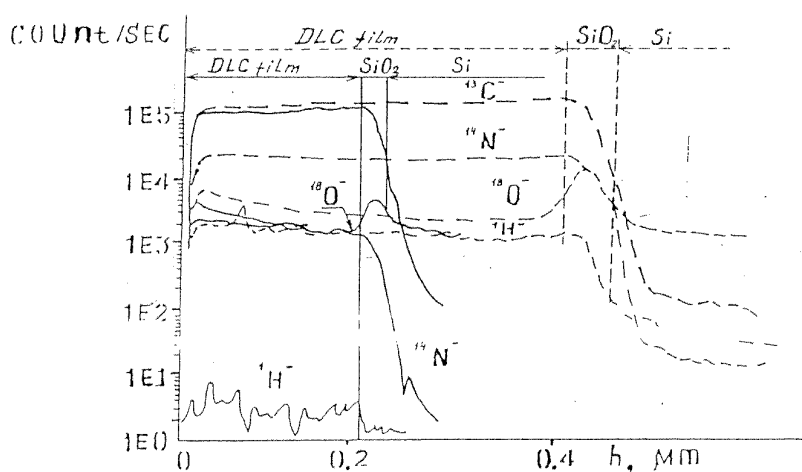


Рис. 58 Распределение элементов по толщине для пленки, полученной осаждением из пучков ионов (толщиной 0,2 мкм), и пленки, полученной методом PECVD (толщиной 0,4 мкм)<sup>110</sup>.

### § 3. Исследование свойств тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов кремнийорганических соединений.

#### Оптические свойства.

Результаты эллипсометрических измерений представлены в таблице №25.

Таблица № 25 Показатель преломления и толщина тонкой пленки, измеренные эллипсометрическим методом.

№ образца	Толщина, ангстрем тонкий/толстый	Пок-ль преломления тонкий/толстый
слз1	780/6360	2,1/2,1
слз2	680/5900	2,05/1,7
слн0	5000	1,85
слн1	800/8500	1,75/1,85
слн2	980/5400	1,9/1,75
слн3	770/5940	2,1/1,85
слн4	620/4530	2,4/1,8
слн5	940/5700	2,4/2,05
слн6	670/5380	2,4/2,3
слн9	1370	1,46
слн11	840	1,47

В образцах, полученных осаждением из смеси веществ (слн3, слн4, слн5), в отличие от образцов, полученных из мономеров (слн1, слн2, слн6), наблюдается значительное отличие в показателях преломления для тонких и толстых образцов. Это обстоятельство указывает на неоднородность пленки по толщине. Для тонких образцов, полученных с использованием смеси веществ, характерно превышение показателя преломления над аналогичным показателем для пленки, осажденной из мономера (слн3, слн4, слн5 в сравнении с слн2).

Коэффициент поглощения пленок в зависимости от энергии фотонов  $E_{фот}$  приведен в таблице №26.

Коэффициент экстинкции  $K=\alpha\lambda/4\pi$  пленок в зависимости от энергии фотонов  $E_{фот}$  приведен в таблице №27 и на рис.59(а, б). Коэффициенты экстинкции тонких пленок, полученных осаждением из смеси веществ, несколько выше, чем для пленок, осажденных из мономеров. Особенно сильное влияние оказывает применение в качестве газа-разбавителя хладона: оптическая ширина запрещенной зоны слн4 снизилась до 1,25 эВ (для слн2  $E_g=2,15$  эВ). Наименьшее воздействие на оптические показатели оказало добавление азота: слн4  $E_g=1,8$  эВ (слз1  $E_g=2,4$  эВ, слз2  $E_g=1,8$  эВ).

Значения коэффициента Тауца ( $\sqrt{\alpha \times h\nu}$ ) и ширины запрещенной зоны  $E_g$  для разных энергий фотонов  $E_{фот}$  приведены в таблице №28 и на рис.60.

**Таблица № 26 Коэффициенты поглощения тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов кремнийорганических соединений.**

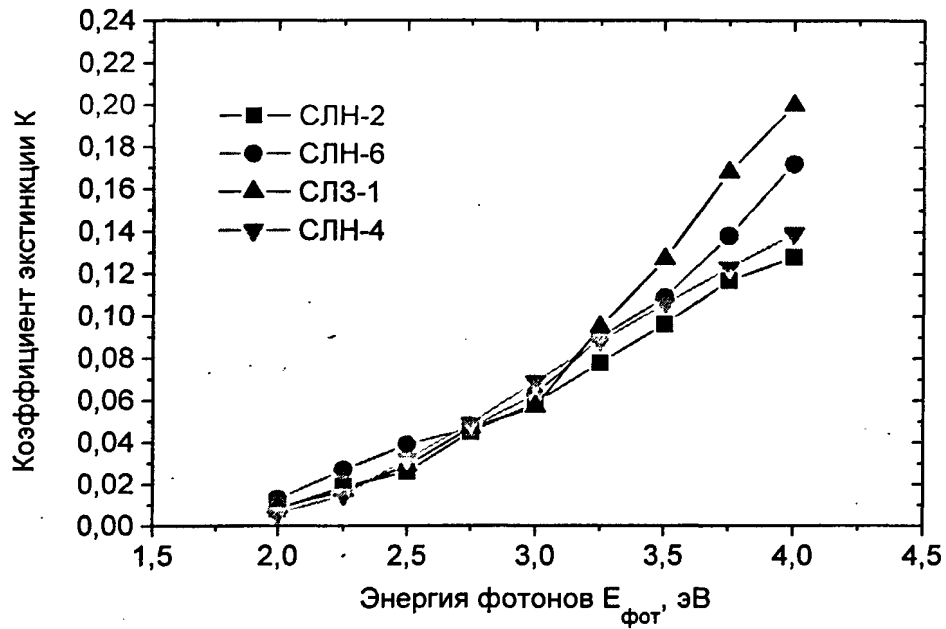
№ образца	Коэффициент поглощения, $\alpha \times 10^{-4}$				
	$E_{\text{фот}} = 2,0$ эВ	$E_{\text{фот}} = 2,5$ эВ	$E_{\text{фот}} = 3,0$ эВ	$E_{\text{фот}} = 3,5$ эВ	$E_{\text{фот}} = 4,0$ эВ
слз3	0,18	0,72	1,73	4,5	8,11
слз1	0,19	0,73	1,74	4,5	8,12
слз2	0,34	1,22	2,56	4,3	6,47
слн1	0,29	0,6	1,1	1,87	2,74
слн2	0,12	0,67	1,81	3,4	5,19
слн3	0,6	1,8	3,83	6,84	—
слн4	0,11	0,81	2,11	3,78	5,63
слн5	1,52	3,47	6,14	4,93	8,97
слн6	0,2	0,97	1,93	3,88	6,96

**Таблица № 27 Коэффициенты экстинкции тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов кремнийорганических соединений.**

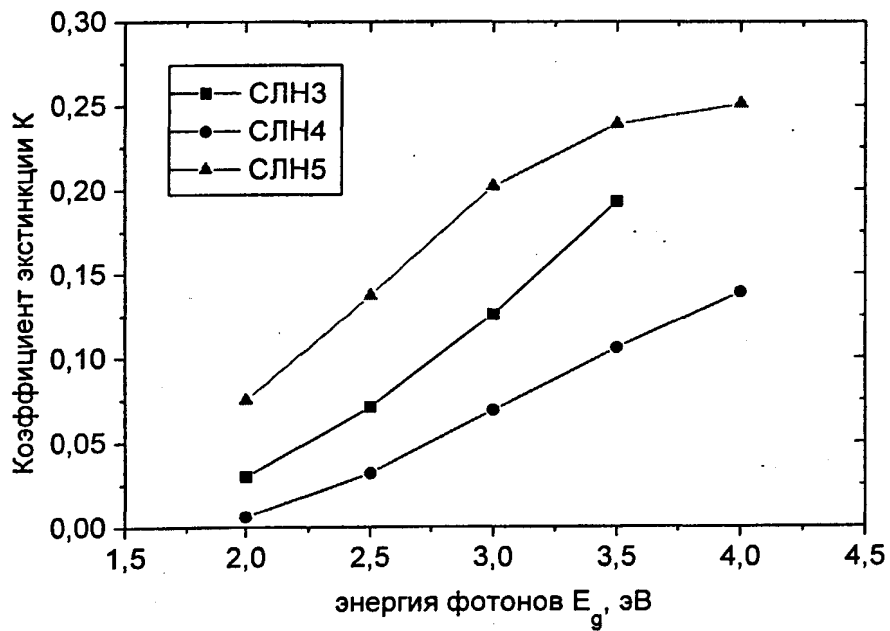
№ образца	Коэффициент экстинкции, K				
	$E_{\text{фот}} = 2,0$ эВ	$E_{\text{фот}} = 2,5$ эВ	$E_{\text{фот}} = 3,0$ эВ	$E_{\text{фот}} = 3,5$ эВ	$E_{\text{фот}} = 4,0$ эВ
слз1	0,009	0,029	0,057	0,127	0,200
слз2	0,017	0,048	0,084	0,121	0,158
слн1	0,014	0,024	0,036	0,053	0,068
слн2	0,008	0,026	0,059	0,085	0,128
слн3	0,030	0,071	0,126	0,193	—
слн4	0,006	0,032	0,069	0,106	0,139
слн5	0,075	0,137	0,202	0,239	0,251
слн6	0,010	0,039	0,063	0,109	0,172

**Таблица № 28 Коэффициенты Тауца и ширина запрещенной зоны тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов кремнийорганических соединений.**

№ образца	Коэффициент Тауца ( $\sqrt{\alpha \times h\nu} \times 10^{-2}$ )					$E_g$ , эВ
	$E_{\text{фот}} = 2,0$ эВ	$E_{\text{фот}} = 2,5$ эВ	$E_{\text{фот}} = 3,0$ эВ	$E_{\text{фот}} = 3,5$ эВ	$E_{\text{фот}} = 4,0$ эВ	
слз3	0,6	1,34	2,27	3,96	5,7	2,35
слз1	0,62	1,35	2,29	3,97	5,7	2,4
слз2	0,83	1,74	2,77	3,88	5,07	1,8
слн1	0,76	1,23	1,83	2,6	3,31	1,8
слн2	0,65	1,29	2,33	3,45	4,56	2,15
слн3	1,1	2,12	3,4	4,9	—	1,7
слн4	0,47	1,42	2,52	3,64	4,75	1,8
слн5	1,74	2,95	4,29	4,16	6,38	1,25
слн6	0,8	1,5	2,41	3,69	5,28	2,35

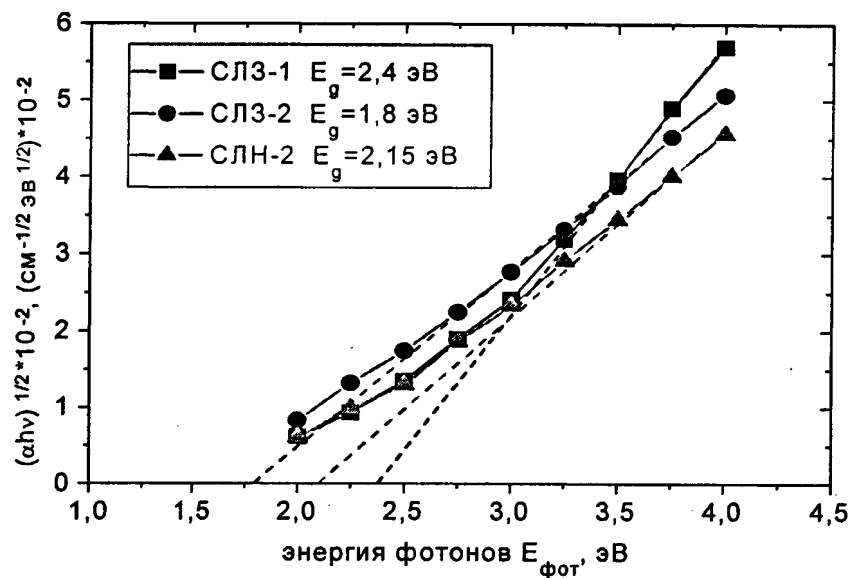


а).

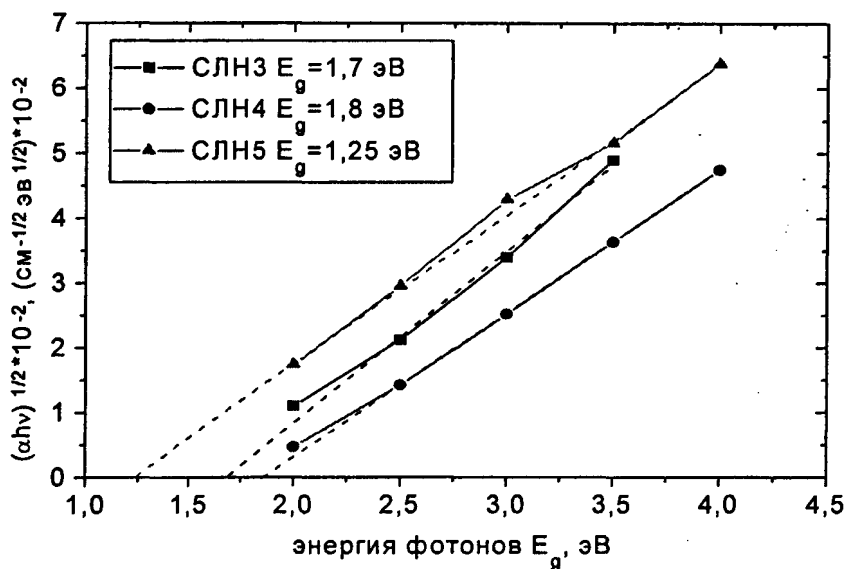


б).

Рис. 59 Зависимость от энергии фотонов коэффициентов экстинкции кремнийсодержащих углеродных пленок, полученных осаждением из пучков ионов мономеров (а) и смеси веществ (б).



а).



б).

Рис. 60 Зависимость от энергии фотонов коэффициентов Тауца кремнийсодержащих углеродных пленок, полученных осаждением из пучков ионов мономеров (а) и смеси веществ (б).

ИК-спектроскопия.

Исследование поглощения пленок осуществлялось как для образцов непосредственно после осаждения, так и для образцов после отжига.



Отжиг образцов проводился в среде аргона при давлении 1 атм при температуре 1050 °С в течении одного часа (60 минут).

*SiCNH структура.* На рис.61 представлены ИК-спектры образцов, полученных осаждением из пучков ионов гексаметилдисилазана. Частоты поглощения, соответствующие пикам максимальной интенсивности, указаны в таблице №29.

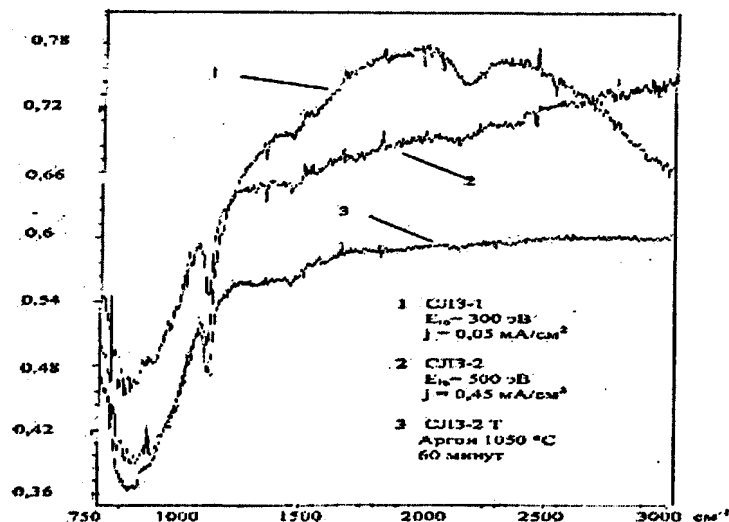


Рис. 61 ИК-спектры образцов, полученных осаждением из пучков ионов ГМДС: слз1, слз2 и слз2-Т (после термоотжига).

Для всех образцов характерно наличие пиков на  $610 \text{ см}^{-1}$  и  $1110 \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют сигналам от подложки и Si-O колебаниям естественного поверхностного окисла подложки<sup>109</sup>.

ИК-спектры образцов “слз1”, “слз2”, “слз2-Т” содержат широкую полосу в области  $700...1000 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям связей Si-C ( $740 \text{ см}^{-1}$ ), Si-C в  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}$  ( $800-820 \text{ см}^{-1}$ ), SiH ( $860-870 \text{ см}^{-1}$ ) и Si-N ( $900-1000 \text{ см}^{-1}$ ).

Для образца “слз1”, полученного при средней энергии ионов  $E_{cp} \approx 200 \text{ эВ}$  и плотности тока пучка  $j \approx 0,05 \text{ mA/cm}^2$ , характерна интенсивная полоса  $2100...2200 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая поглощению  $\text{C}\equiv\text{N}$  связей, а также  $\text{SiH}_n$  групп. Повышение энергии ионов и интенсивности пучка в процессе осаждения (образец “слз2” –  $E_{cp} \approx 500 \text{ эВ}$ ,  $j \approx 0,45 \text{ mA/cm}^2$ ) приводит к разрушению тройной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  и исчезновению полосы  $2100...2200 \text{ см}^{-1}$  в спектре (рис.56, образец “слз2”). Аналогичный эффект оказывает и высокотемпературный отжиг образцов в среде аргона (рис.61, образец слз2-Т). При этом повышение ширины и интенсивности поглощения в низкочастотной области ИК-спектров образцов после отжига указывает на разрыв C-H связей в группах  $\text{Si-CH}_n$  и перестройку структуры пленки с образованием новых Si-C связей.

Таблица № 29 Частоты колебаний тонкопленочных образцов СЛЗ1, СЛЗ, СЛЗ2.

СЛЗ1: E=300 эВ, j=0,05 мА/см <sup>2</sup> , ν(см <sup>-1</sup> )		СЛЗ: E=400 эВ, j=0,25 мА/см <sup>2</sup> , ν(см <sup>-1</sup> )		СЛЗ2: E=500 эВ, j=0,45 мА/см <sup>2</sup> , ν(см <sup>-1</sup> )		ν(см <sup>-1</sup> )	Колебания групп	Литература
до отжига	Ag 1050 °C	до отжига	Ag 1050 °C	до отжига	Ag 1050 °C			
610	610	610	610	610	610	610	Si-O подл.	[109]
656	652	620	667	651	672	640	SiH <sub>n</sub> wag.	[111]
690	695	695		695		690		
708		700-800	709	710	702	740	SiC	[112]
738			731	736			SiC в	[113,114]
772			756	767			Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Si	
798		780	790	790	788		SiH scis.	
821	818	810	820	820	817	800-820		
870	866	870	870	880	869	860		
923	895		903		900	897-918	SiN	[115]
954	956		950	954				
990		980	979	986	980	900-1000		
1015	1015	1015	995	1015	1018			
1036	—	1026	1024	1039	—	1010-1040	Si-CH <sub>2</sub> -Si	[116]
1103	1105	1105	1106	1105	1106	1000-1110	Si-O поверх.	[109]
1400-1620	1350-1600	1370-1650	1400-1600	1400-1600	1300-1600		C=C, C-H	[43, 114]
	1440	1440	1440		1440		C-N	[117]
2000-2260	2100-2230	2000-2270	—	2000-2390	—	2095	C≡N str.	[111, 117]
2140	2145	2140	—	—	—	2149	Si-H	
2700-3050	—	2700-3050	—	—	—	—	C-H str.	[43, 118, 114]

Для колебаний С-Н связей в группах  $\text{CH}_n$  в  $sp^3$  и  $sp^2$  конфигурации характерна область поглощения  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$  на валентных колебаниях связей и полосы поглощения на деформационных колебаниях этих же связей  $1375 \text{ см}^{-1}$  и  $1450 \text{ см}^{-1}$ . В рассматриваемых спектрах в области  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$  поглощение отсутствует, поэтому слабое поглощение в области  $1300-1600 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, соответствует колебаниям С-С и/или С-N, С=C связей. Эти полосы сохраняются в пленке и после отжига; снижение интенсивности поглощения обусловлено удалением С-N групп.

*SiCON структура.* На рис.62 представлены ИК-спектры образцов, полученных осаждением из пучков ионов винилтриметоксисилана в различных режимах осаждения, а также как до, так и после отжига. Частоты, соответствующие пикам максимальной интенсивности, указаны в таблице №30.

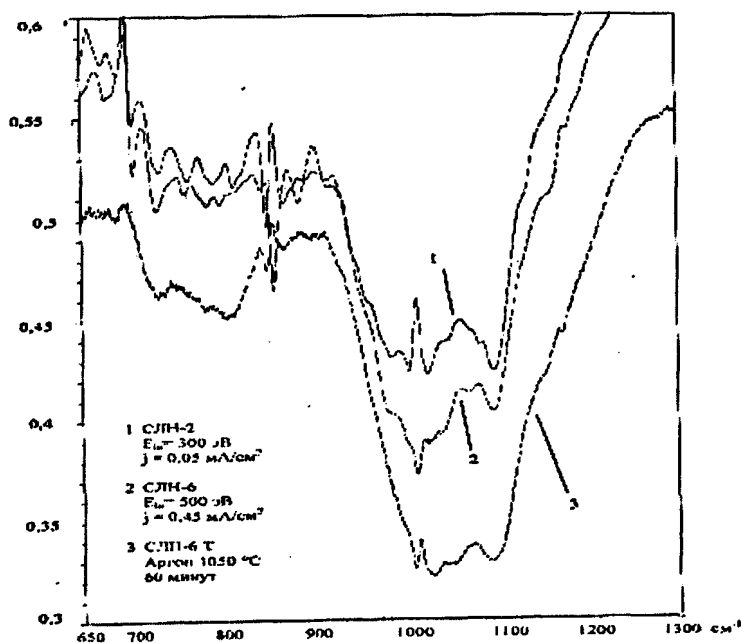


Рис. 62 ИК-спектры образцов, полученных осаждением из пучков ионов ВТОМС: слн2, слн6 и слн6-Т (после термоотжига).

ИК-спектры образцов “слн2”, “слн6”, “слн6-Т” содержат широкую полосу в области  $700...900 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям связей Si-C, Si- $\text{CH}_n$  групп ( $720-850 \text{ см}^{-1}$ ) и Si-H ( $870 \text{ см}^{-1}$ ) и интенсивную полосу поглощения  $980-1070 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую силоксановой Si-O-Si фазе, связанной с органическими группами Si-( $\text{CH}_3$ ) $_n$ , Si-( $\text{CH}_2$ )-Si. В неотожженных образцах, полученных при низкой энергии ионов ( $E_{\text{ср}} \approx 200 \text{ эВ}$ ), наблюдается слабое поглощение С-Н связей в области валентных ( $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний ( $1400-1500 \text{ см}^{-1}$ ). На  $1600 \text{ см}^{-1}$  возможно проявление колебаний С=C групп.

Таблица № 30 Частоты колебаний образцов СЛН2, СЛН6.

слн2: E=300 эВ, j=0,05 мА/см <sup>2</sup> , $\nu$ (см <sup>-1</sup> )		слн6: E=500 эВ, j=0,45 мА/см <sup>2</sup> , $\nu$ (см <sup>-1</sup> )		$\nu$ (см <sup>-1</sup> )	Колебания групп	Литера- тура
до отжига	Ag 1050 °C	до отжига	Ag 1050 °C			
612	610	615	610	610	Si-O подложка	[109]
743	736	739	739	740	Si-C	[112, 114]
774	783	771	792	780	Si-C в Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> гом.	[116, 118, 113,
803		795		800-820	Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Si str.	114, 119, 120]
824	815	810	814			
860	863	868	858	860	Si-H scis.	[116, 114, 120]
880		895	877			
996		991		980-990		
1014	1020	1022	1016	1010	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> , Si-(CH <sub>2</sub> )-Si	[116, 118, 121,
1034	1033	1036	1036	1030	Si-O-Si	114, 119]
			1060	1060		
1106	1106	1106	1103	1100-1110	Si-O поверхностный слой	[109]
1180			1177	1200	Si-(CH <sub>3</sub> ) bend..	[121]
1400-1660	1400-1600	1400-1620	1400-1600	1400-1600	C-H, C=C, Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	[43, 113]
2100-2380	2200-2390		2250-2400	2000-2300	SiH, SiH <sub>2</sub>	[43, 122, 114]
2800-3100	—	—	—	2800-3100	C-H str.	[43, 118, 113, 120]

Колебаниям групп SiH, Si-H<sub>2</sub> соответствуют полосы 860 см<sup>-1</sup> и 2000-2300 см<sup>-1</sup>. Поглощение на колебаниях Si-H связей проявляется в спектрах образцов, полученных как при низкой, так и при высокой энергии ионов, более того, они сохраняются и после отжига.

Повышение мощности разряда приводит к следующим изменениям спектра (рис.62):

- повышение интенсивности полосы 740 см<sup>-1</sup> — увеличение доли Si-C связей;
- снижается интенсивность полос 774 см<sup>-1</sup>, 803 см<sup>-1</sup>, 824 см<sup>-1</sup> — разрыв C-H связей и удаление связанного с углеродом водорода, разрушение Si-(CH<sub>n</sub>)-Si групп;
- сдвиг полос 860→868 см<sup>-1</sup>, 880→895 см<sup>-1</sup> — изменение структуры связей Si-H;
- полосы 996 см<sup>-1</sup>, 1014 см<sup>-1</sup>, 1034 см<sup>-1</sup> преобразуются в полосу с пиком на 1022 см<sup>-1</sup> и плечами 991 см<sup>-1</sup> и 1036 см<sup>-1</sup> — изменение структуры связей силоксановых и кремнийорганических групп;
- снижение интенсивности полосы 2800-3000 см<sup>-1</sup> — разрыв групп C-H при удалении водорода;

После отжига спектры образцов, полученных в различных режимах, одинаковы. Отжиг приводит к выделению колебаний основных фаз пленки (рис.62): SiC (740 см<sup>-1</sup>), кремнийорганические группы (800-820 см<sup>-1</sup>), силоксановые группы, связанные с кремнийорганическими группами (1000-1060 см<sup>-1</sup>). Снижение интенсивности полосы 860 см<sup>-1</sup> и более четкое проявление полосы 2200-2400 см<sup>-1</sup> обусловлено перестройкой связей Si-H.

На рис.63 представлены ИК-спектры образцов, полученных осаждением из пучков ионов ВТМОС “слнб-Т” и “слн9”, полученного осаждением из смеси ВТМОС и атомарного кислорода. Основной фазой в образце “слн9” является SiO<sub>2</sub>. При увеличении концентрации кислорода в смеси изменяется состав пленки: снижается интенсивность колебаний силоксановых групп, значительно возрастает интенсивность основной фазы SiO<sub>2</sub> (1080 см<sup>-1</sup>) при снижении ширины полосы, четко проявляется высокочастотное плечо 1100-1250 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям Si-C связей в Si-CH<sub>3</sub> группах<sup>123</sup>. Введение атомарного кислорода способствует насыщению пленки гидроксильным остатком (O-H колебаний 3450 см<sup>-1</sup>).

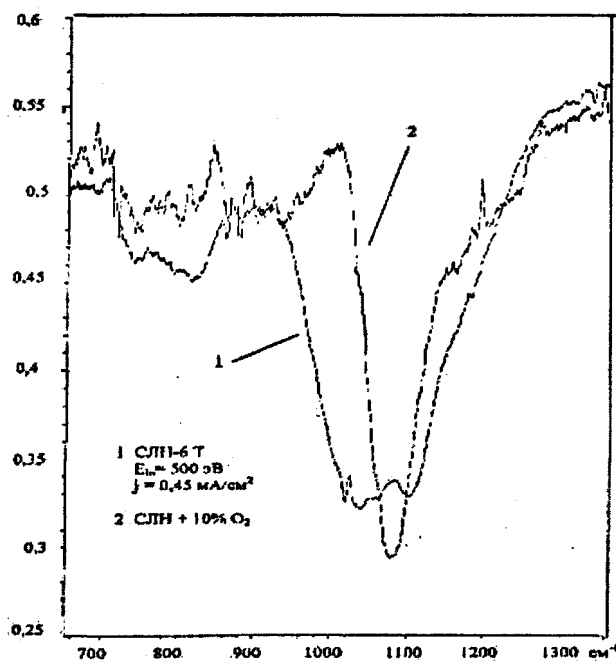


Рис. 63 ИК-спектры тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов VTOMC (слнб-Т) и смеси VTOMC+O<sub>2</sub> {10 %}.

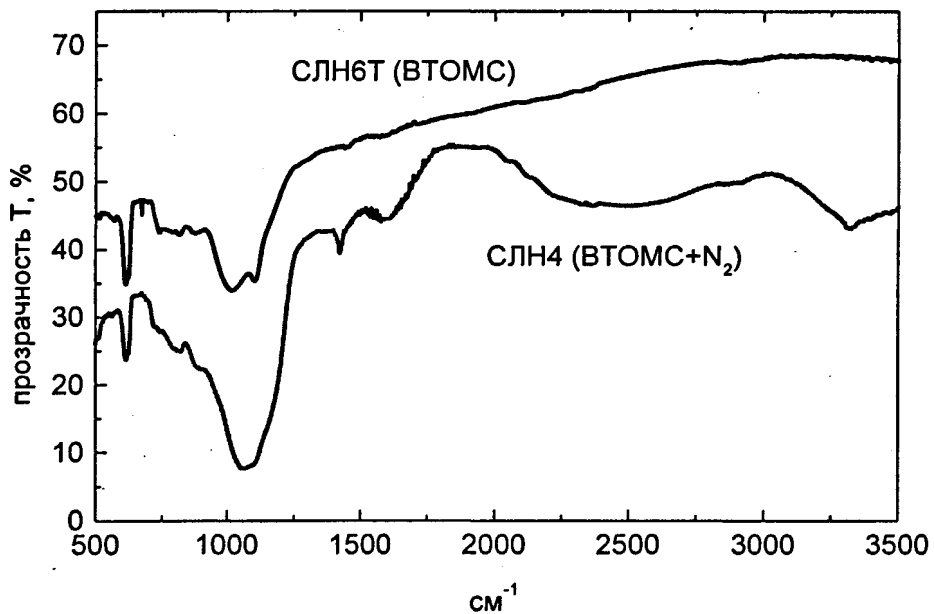
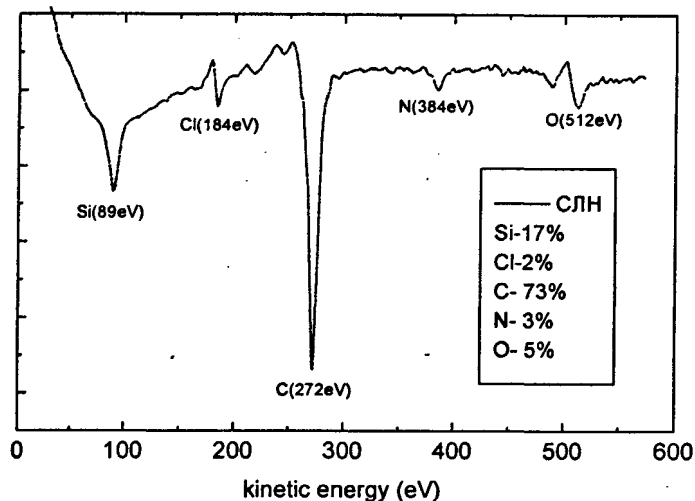


Рис. 64 ИК-спектры тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов VTOMC (слнб-Т) и смеси VTOMC+N<sub>2</sub> {20 %}(слн4).

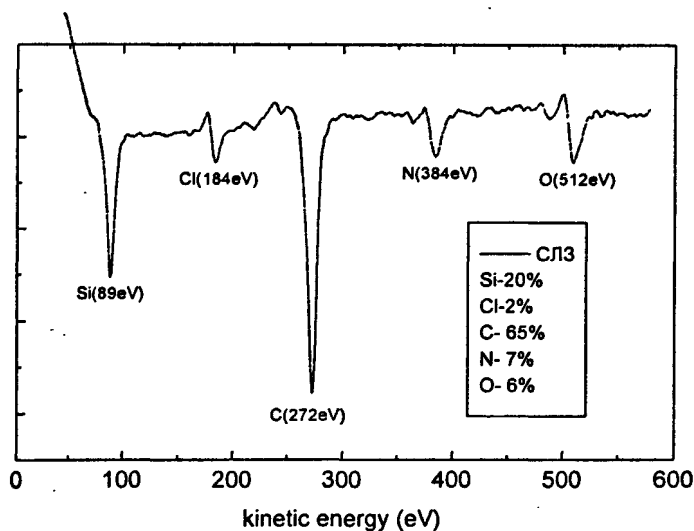
ИК-спектр образца, полученного осаждением из пучка ионов смеси веществ VTOMC и молекулярного азота "слн4"(рис.64), указывает на насыщение тонкопленочного слоя азотом с образованием связей N-H

( $3400\text{ см}^{-1}$ ,  $2800\text{-}2000\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{-C}\equiv\text{N-}$  ( $2300\text{-}200\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{-C=C}$  ( $1680\text{-}1630\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{Si-N}$  ( $900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ ).

Оже-спектроскопия пленок, полученных осаждением из пучков ионов кремнийорганических соединений. Дифференциальные Оже-спектры образцов “слн” и “слз”, полученные в близких режимах осаждения ( $E_{cp}=400\text{ эВ}$ ,  $j=0,4\text{ мА/см}^2$ ), представлены на рис.65(а, б).



а).



б).

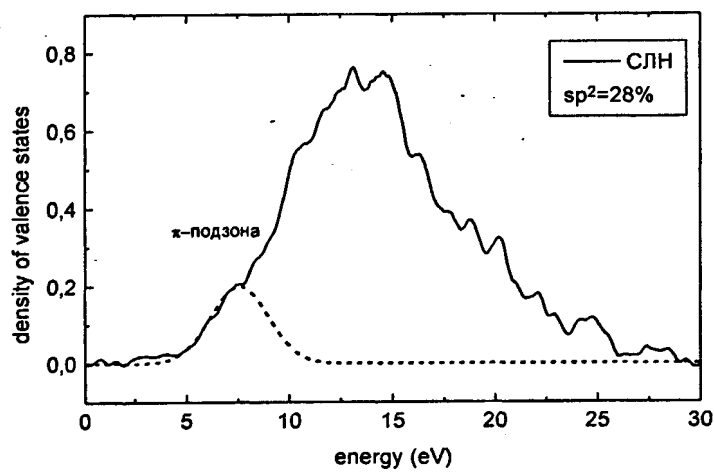
**Рис. 65 Дифференциальные Оже-спектры тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов кремнийорганических соединений: (а) “слн”; (б) “слз”.**

Содержание кремния на поверхности пленок на уровне 17-20 ат.%. Энергия Оже-электрона 89 эВ соответствует связи Si-C, которая для поверхности исследуемых образцов является основной. Оже-линия кремния

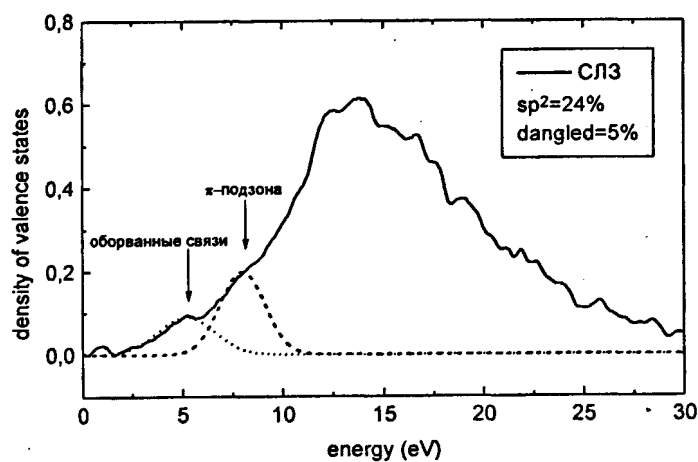
включает в себя составляющие Si-O (73-80 эВ), содержание которых незначительно, учитывая концентрацию кислорода на уровне 5-6 ат.%. Концентрации кислорода и азота слабо отличаются для различных кремнийорганических мономеров, что обусловлено анализом тонкого поверхностного слоя образца (8 ангстрем).

Наличие хлора на поверхности (2 ат.%) связано с загрязнением образца в процессе транспортировки.

Распределение плотности электронных состояний образцов “слн” и “слз”, представлено на рис.66(а, б).



а).



б).

**Рис. 66** Распределение плотности электронных состояний тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов кремнийорганических соединений: а) “слн”; б) “слз”.

Доля атомов углерода с  $sp^2$  гибридизацией связей составляет 24-28 ат.%. В образце “слз” обнаружено наличие оборванных связей (на уровне 5 ат.%).



Химический анализ рентгено-флюоресцентным методом тонкопленочного образца, полученного осаждением из пучков ионов ВТОМС, позволил установить объемные концентрации основных элементов, входящих в покрытие: Si – 21,25 %; C – 49,94 %; O – 21,85 %; N – 5,93 % (рис.67). Полученный результат указывает на образование оксикарида кремния (Si-C-O структура).

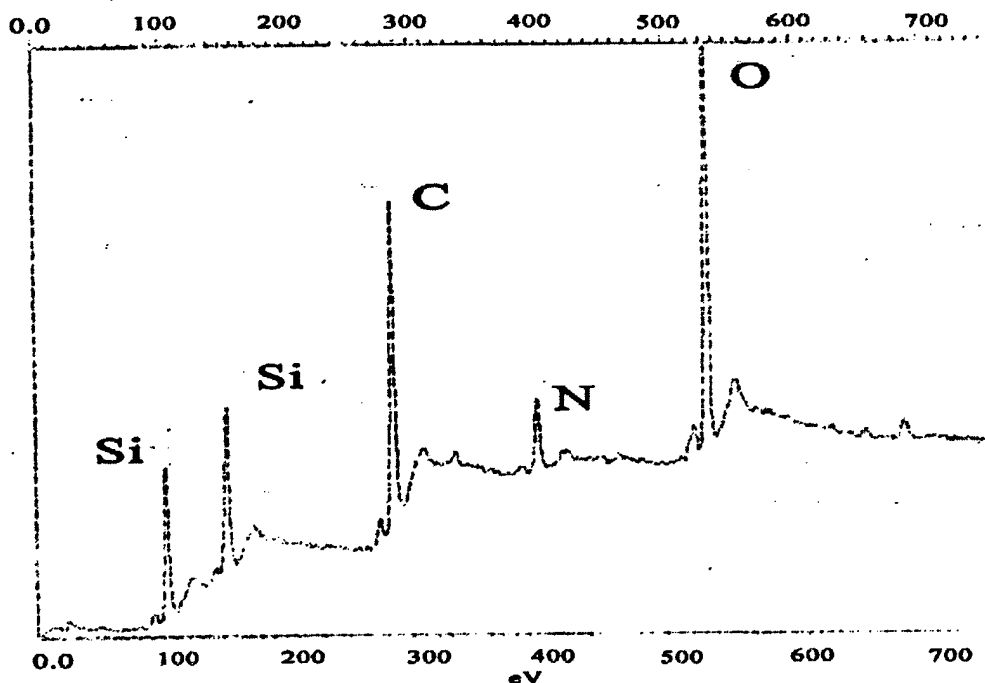


Рис. 67 Рентгено-флюоресцентный спектр образца, полученного осаждением из пучков ионов ВТОМС. Атомные концентрации элементов: Si (21,25 %); C (49,94 %); O (21,85 %); N (5,93 %).

Анализ тонкопленочного образца методом спектроскопии вторичных ионов  $^{110}$  для образца, полученного осаждением из пучков ГМДС, позволил установить характер распределения элементов по толщине покрытия. Распределение элементов, входящих в состав пленки, по толщине равномерное (рис.68). Наличие пика в распределении кремния на глубине, соответствующей переходному слою между пленкой и подложкой, указывает на внедрение ионов пучка в приповерхностный слой и образование связи с приповерхностными атомами подложки, что определяет прочную адгезию пленки к подложке.

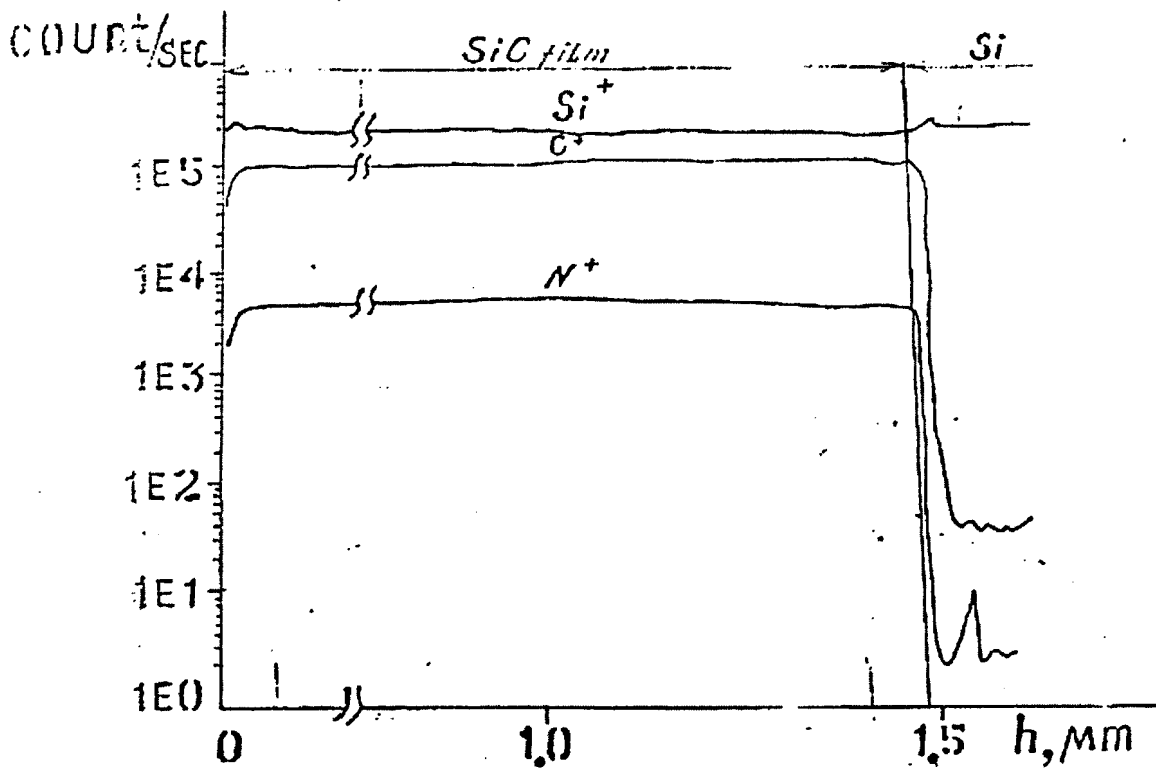


Рис. 68 Распределение элементов по толщине для пленки, полученной осаждением из пучков ионов ГМДС<sup>108</sup>.

#### § 4. Анализ свойств тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов углеводов и кремнийорганических соединений.

Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования свойств алмазоподобных пленок, осажденных осаждением из пучков ионов, сформированных ИИ "Радикал-М250", позволяют провести сравнительный анализ их свойств с параметрами пленок, указанными в литературе. Обзор свойств АПП разного типа представлен в таблице №2.

Наибольшей долей  $sp^3$ , т.е. тетрагональных связей, обладают материалы та-С, та-С:Н. При этом в та-С материале (без водорода) каждый атом углерода, находящийся в состоянии  $sp^3$  гибридизации, связан с четырьмя соседними атомами углерода. Такая структура характерна для алмаза и обладает высокими значениями плотности (до  $3,5 \text{ г/см}^3$ ) и твердости (до 60 ГПа). Однако, материал находится под действием сильных внутренних сжимающих напряжений (до 11 ГПа), что ухудшает адгезию материала к подложкам, не образующим карбидных соединений с пленкой.

В та-С:Н материале внедрение водорода не снижает долю  $sp^3$ , но в этом случае водород пассивирует углеродные связи и "чисто алмазная" структура, как в та-С, не образуется. Твердость практически не снижается при незначительном снижении внутренних напряжений. Для материалов с высоким показателем  $sp^3$  характерна оптическая прозрачность (зона Тауца до 3,5 эВ).

Для а-С:Н присуще изменение  $sp^3$  и содержания водорода в пленке в широких пределах: 40÷65 % и 20÷60 ат.% соответственно. Изменение  $sp^3$ , а также оптических, электрических, механических свойств коррелирует с долей водорода, связанного в а-С:Н структуре. Насыщение пленки водородом сопровождается ростом тетрагональных связей, повышением оптической прозрачности, увеличением электрического сопротивления, а также твердости. Однако, значения твердости не достигают величин, характерных для та-С:Н. Очевидно, что более низкое значение  $sp^3$  и более высокое содержание водорода соответствуют менее плотной структуре, в которой водород выступает как разрыхляющий элемент. Наряду со снижением твердости, внутренние напряжения также понижаются и составляют единицы ГПа, что позитивно сказывается на адгезионных свойствах покрытия. При превышении доли водорода 70 ат.% а-С:Н пленка полимеризуется.

В случае аморфного углерода а-С имеет смысл рассматривать  $sp^2$  фазу, так как доля  $sp^3$  мала (25÷30 %). В этом материале преобладают не алмазные (тетрагональные), а графитовые связи ( $C=C$ ). Следствием этого является очень узкая оптическая зона (несколько десятых эВ), материал сильно поглощает как в УФ, так и в ИК областях. Значения твердости для а-С составляют достаточно высокие значения, несмотря на низкую долю

$sp^3$ . Очевидно, твердость материала связана прежде всего с наличием упорядоченной структуры, которая в данном случае образуется за счет увеличения размеров графитовых кластеров.

Для пленок, полученных из пучков ионов циклогексана, ацетона и пропанола, сформированных ИИ "Радиал-М250" показатель преломления превышал значение 2,2 и варьировался в пределах 2,3÷2,5. Значительного изменения показателя преломления в зависимости от режимов осаждения и геометрии ИОС не установлено. Величина показателя преломления коррелирует с наличием или отсутствием пустот в пленке. Очевидно, относительное постоянство показателя преломления связано с плотноупакованной структурой покрытия<sup>124</sup>.

Оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  исследованных углеродных пленок изменялась в диапазоне 0,8÷1,5 эВ. Относительно невысокая величина  $E_g$  указывает на наличие доли  $sp^2$ -связей углерода в пленке. Изменение  $E_g$  обусловлено влиянием совокупности факторов – энергии ионов, тока пучка, давления. Энергия и интенсивность ионов пучка определяют термодинамическое состояние локальной области поверхности в месте падения иона. Так падение иона с энергией 10 эВ эквивалентно<sup>125</sup> повышению температуры в месте удара до 75000 °С, а давления до 12 ГПа. Температура и давление, согласно диаграмме Бермана и Симона, определяют зоны стабильного состояния алмаза и графита. Одной из основных составляющих давления являются внутренние напряжения на поверхности растущей пленки, которые возникают в результате внедрения иона и рассматриваются как причина возникновения тетрагонального состояния углерода. С этой точки зрения, вариация величины  $E_g$  при изменении параметров пучка связана с изменением фазового состава осажденных покрытий, обусловленным различными условиями процесса роста пленки.

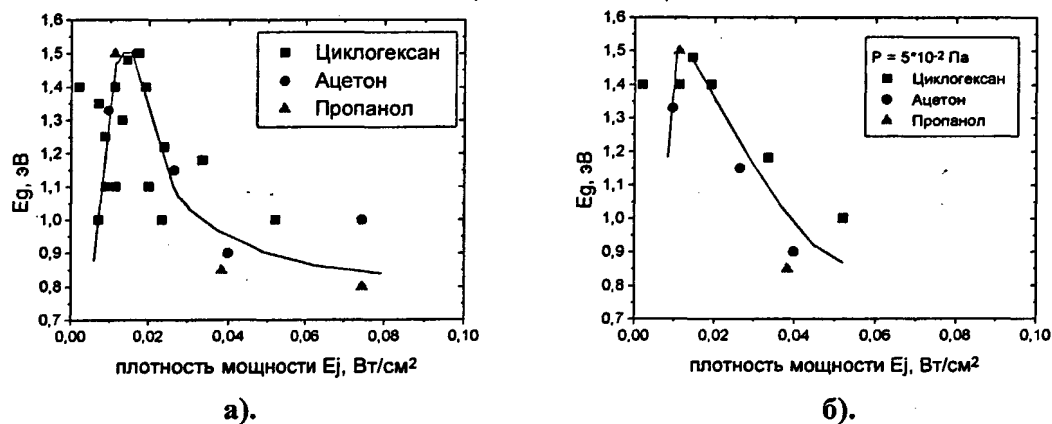


Рис. 69 Зависимость оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  алмазоподобных пленок от плотности мощности  $E_j$  в процессе осаждения.

На рис.69 представлена зависимость  $E_g$  от плотности мощности  $E_j$ , равной произведению средней энергии ионов пучка  $E$  и плотности тока

пучка  $j$  в процессе осаждения пленки. Максимум  $E_g$  наблюдается при  $Ej=0,015$ . Увеличение  $Ej$  приводит к постепенному снижению  $E_g$ . На рис.70 представлена зависимость  $E_g$  от плотности тока пучка  $j$  при неизменной энергии ионов пучка. Представленные графики определяют зависимость свойств пленки от параметров процесса осаждения.

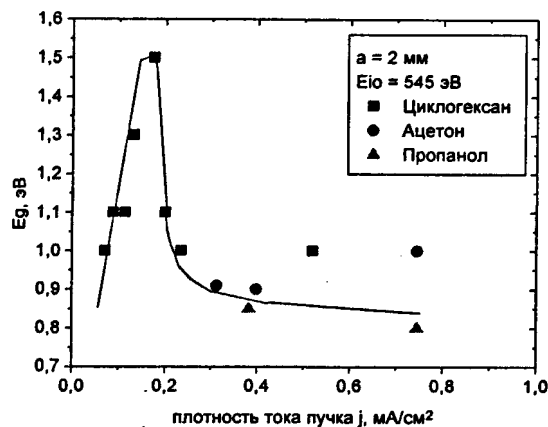


Рис. 70 Зависимость оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  алмазоподобной пленки от плотности тока  $j$  при неизменной в процессе осаждения энергии ионов пучка.

Оптические свойства углеродных пленок определяются  $sp^2$  фазой: долей атомов углерода с  $sp^2$  гибридизацией, типом и размером структуры, образуемой этими атомами. Наглядное представление этому дает кластерная модель<sup>126</sup>, отображающая электронную структуру углеродной пленки (рис.71). Согласно этой модели,  $sp^3$  и  $sp^2$  состояния связаны между собой посредством  $\delta$  связей, которые образуют основу-скелет материала. Кроме этого,  $sp^2$  состояния связаны между собой посредством  $\pi$  связей, энергетические уровни которых расположены ближе к уровню Ферми, чем для  $\delta$ -связей. Энергетический анализ  $\pi$ -состояний указывает на то, что они объединены в кластеры ароматической и/или алифатической структуры, внедренные в  $sp^3$  матрицу, причем величина запрещенной зоны уменьшается с ростом кластера. Запрещенная зона  $\delta$ -фазы составляет около 6 эВ и выступает как потенциальный барьер между отдельными  $\pi$  кластерами, локализуя  $\pi$ -уровни в кластере. Таким образом, именно  $\pi$ -уровни  $sp^2$  состояний определяют края валентной и зоны проводимости, т.е. определяют величину запрещенной зоны аморфного углерода.

На основе рассмотренной модели возможно оценить относительное изменение структуры пленки<sup>127</sup>. Предполагая, что  $sp^2$  фаза представлена в виде 6-ти звенных колец

$$E_g \approx 3/M^{1/2}, \text{ где}$$

$M$  - число ароматических колец в кластере;

$E_g$  - ширина запрещенной зоны пленки.

Таким образом, для  $E_g = 0,8 \text{ эВ}$      $M \approx 14$   
 $E_g = 1,5 \text{ эВ}$      $M \approx 4$

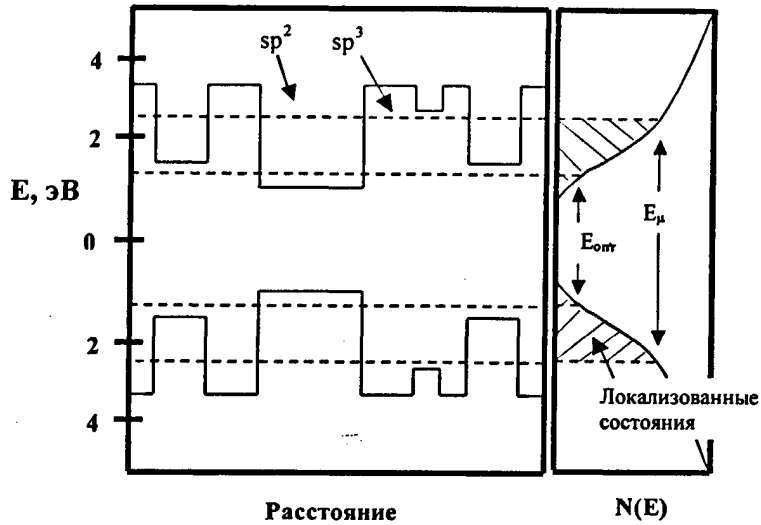


Рис. 71 Кластерная модель электронной структуры алмазоподобной пленки<sup>124</sup>.

Согласно приведенной оценке размера кластера, изменение оптической ширины запрещенной зоны полученных пленок от 0,8 до 1,5 эВ сопровождалось уменьшением числа звеньев в кластере от 14 до 4.

Заметим, что ширина оптической зоны определялась на основе соотношения Тауца

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad , \text{ где}$$

$\alpha$  - коэффициент поглощения;

$h\nu = E_{\text{фот}}$  - энергия фотонов;

$E_g$  - зона Тауца;

$B$  - константа.

Константа  $B$  из уравнения Тауца является критерием беспорядка структуры и определяет ширину хвоста зоны проводимости, причем увеличение значения  $B$  соответствует более упорядоченной структуре. На рис.72 представлена зависимость  $B$  от плотности мощности  $E_j$ . Сопоставление зависимостей  $B(E_j)$  и  $E_g(E_j)$  указывает на корреляцию оптических свойств и степени упорядоченности структуры пленок. Максимальные значения  $B$  (наиболее упорядоченная структура) соответствуют наибольшим значениям оптической зоны.

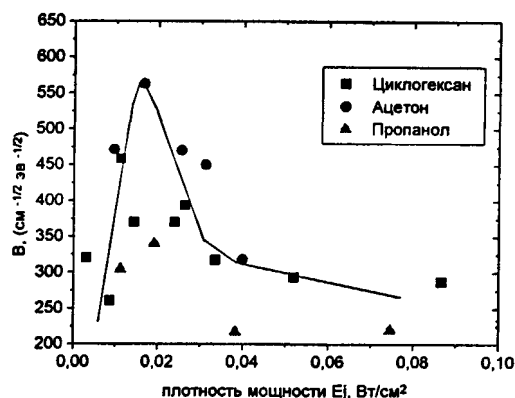


Рис. 72 Зависимость константы  $B$  от плотности мощности  $E_j$  в процессе осаждения алмазоподобной пленки.

Согласно данным Оже- и ИК-спектроскопии, электронографическим исследованиям, материалом тонких пленок, осаждаемых из пучков ионов углеводородов, является углерод в аморфном состоянии. Доля атомов углерода с  $sp^2$  гибридизацией связей в пленке для образцов, характеризующихся отличными оптическими свойствами (Ц1:  $E_g=1,48$  эВ; Ц9:  $E_g=1,2$  эВ) составляет 34-37 ат.%. Очевидно, согласно кластерной модели электронной структуры АПП, изменение оптических свойств образцов обусловлено различной внутренней структурой графитового кластера, образующегося в пленке при вариации параметров пучков ионов в процессе осаждения. Полученные результаты показывают, что увеличение плотности мощности  $E_j$ , т.е. увеличение энергии ионов и/или потока ионов на подложку, вызывает упорядоченные структуры пленок, а именно,  $sp^2$  фазы. Повышение плотности мощности потока ионов в процессе осаждения пленки способствует накачке локальной области образца энергией, что, в свою очередь, вызывает возрастание периода релаксации — рассеяния энергии во время “термического спайка”. Более длительная релаксация способствует переходу метастабильной  $sp^3$  фазы, образовавшейся при внедрении иона, в более стабильную  $sp^2$  конфигурацию. Этот процесс обуславливает изменение структуры  $sp^2$  фазы, сопровождающееся снижением оптической ширины запрещенной зоны.

Отжиг алмазоподобных образцов при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона, который следует рассматривать как введение дополнительной энергии в структуру пленки, привел к полной графитизации углерода вследствие релаксации  $sp^3$  состояний, вызванной термовоздействием.

Использование в качестве исходных веществ кремнийорганических соединений позволяет модифицировать свойства АПП.

Согласно данным Оже-, ИК-спектроскопии и рентгеновской флюоресценции основой кремнийорганических покрытий, полученных

осаждением из пучков ионов кремнийорганических мономеров, является Si-C матрица. В зависимости от состава используемого кремнийорганического мономера в покрытии образуются дополнительные фазовые компоненты:

- для пленки, осажденной из пучков ионов гексаметилдисилазана —  $\text{Si}_x\text{N}_y$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_x)_y$ ,  $\text{SiH}_n$  — SiCNH структура;
- для пленки, осажденной из пучков ионов винилтриметоксисилана — Si-O-Si,  $\text{Si}(\text{CH}_x)_y$ ,  $\text{SiH}_n$  — SiCOH структура.

Оптические характеристики кремнийсодержащих пленок зависят от параметров пучков ионов в процессе осаждения. Оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  и показатель преломления SiCNH структуры снижаются ( $2,4 \rightarrow 1,8$  эВ,  $2,1 \rightarrow 1,8$  соответственно) при увеличении плотности мощности осаждения от  $0,014$  до  $0,028$  Вт/см<sup>2</sup>. Оптическая ширина запрещенной зоны и показатель преломления SiCOH структуры напротив увеличиваются ( $2,1 \rightarrow 2,35$  эВ,  $1,8 \rightarrow 2,4$  соответственно) при увеличении плотности мощности осаждения от  $0,014$  до  $0,028$  Вт/см<sup>2</sup>.

Кремнийсодержащие пленки обладают большей оптической шириной запрещенной зоны  $E_g$  и прозрачностью в диапазоне длин волн  $0,3 \div 0,62$  мкм в сравнении с аналогичными характеристиками беспримесных алмазоподобных пленок. Так  $E_g$  кремнийсодержащих и алмазоподобных покрытий в исследуемом диапазоне параметров процесса осаждения изменялась в диапазоне  $1,8-2,4$  эВ и  $0,8-1,5$  эВ соответственно. Показатель преломления АПП практически не изменялся при вариации режимов осаждения ( $2,3-2,45$ ), тогда как получение кремнийсодержащих пленок возможно с показателем преломления в диапазоне  $1,75 \div 2,4$ . Вариация показателя преломления связана с изменением количественного соотношения фазовых компонент, что указывает на более чувствительную структуру композитных пленок к изменению параметров режима осаждения. Поглощение кремнийсодержащих пленок в диапазоне длин волн  $0,3 \div 0,62$  мкм ниже, чем для углеродных покрытий в несколько раз (рис.50(б)).

Оптические свойства кремнийсодержащих структур обусловлены внедрением кремния в углеродную матрицу и образование тройных систем<sup>128</sup>: в SCNH структуре — карбонитрида кремния, в SiCOH структуре — оксикарида кремния. Свойства полученных тонких пленок (АПП, SCNH, SiCOH) обобщены в таблице №31.



Таблица № 31 Свойства алмазоподобных и кремнийсодержащих тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов.

Пленка	Состав	$E_i$ , Вт/см <sup>2</sup>	SP <sup>3</sup> , %	$E_g$ , эВ	$n$	$K$	$V$ , см/с
a-C:H	sp <sup>3</sup> CH <sub>n</sub>	0,015	до 70	1,5	2,3-2,5	0,1-0,9	—
	sp <sup>2</sup> CH <sub>n</sub> sp <sup>2</sup> C=C	0,075		0,9			—
SiCO(H)	SiC SiOSi	0,014	75	2,1	1,8	0,01-0,2	—
	Si(CH <sub>x</sub> ) <sub>y</sub> SiH <sub>n</sub>	0,028		2,35			2,4
SiCN(H)	SiC Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	0,014	75 (5% об.)	2,4	2,1	0,01-0,2	1500
	Si(CH <sub>x</sub> ) <sub>y</sub> SiH <sub>n</sub>	0,028		1,8			1,8

В таблице представлены следующие параметры тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов при различной плотности мощности  $E_i$ : фазовый состав; доля атомов углерода с sp<sup>3</sup> гибридизацией связей; оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  (зона Тауца); скорость поверхностной рекомбинации  $V$ ; показатель преломления  $n$ ; коэффициент экстинкции  $K$ .

## Выводы.

Получены тонкие пленки осаждением непосредственно из пучков ионов углеводородов и кремнийорганических мономеров. Проведено исследование и анализ свойств, нанесенных слоев.

Электроннографическим методом показана аморфная структура полученных тонких пленок.

Методом Оже-спектроскопии установлено, что пленки, полученные осаждением из пучков ионов углеводородов (циклогексан, ацетон, пропанол) являются алмазоподобными, причем доля тетрагональных связей атомов углерода составляет до 70 ат.%. Отжиг алмазоподобных образцов приводит при температуре 1050 °С в атмосфере аргона приводит к образованию твердых слоев с долей  $\pi$ -связей в пленке до 100 %.

Методами ИК- и Оже-спектроскопии, рентгеновской флюоресценции установлен фазовый состав полученных тонких пленок. При этом показано, что тонкие пленки, полученные осаждением из пучков ионов кремнийорганических мономеров (гексаметилдисилазан, винилтриметоксисилан) являются многокомпонентными покрытиями, основу которых составляет Si-C матрица. В зависимости от типа применяемого кремнийорганического мономера образуются оксикарбид кремния (из пучков ионов ВТОМС) или карбонитрид кремния (из пучков ионов ГМДС).

Установлено, что свойства полученных тонких пленок зависят от параметров пучков ионов в процессе осаждения. Оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  алмазоподобных пленок зависит от плотности мощности в процессе осаждения, причем в диапазоне рабочих режимов получены АПП, характеризующиеся оптической шириной запрещенной зоны в интервале 0,8÷1,5 эВ. Увеличение плотности мощности процесса осаждения сопровождается снижением  $E_g$ , которое обусловлено изменением структуры графитового кластера.

Установлено, что кремнийсодержащие углеродные покрытия обладают более высокой прозрачностью в диапазоне длин волн 0,3÷0,62 мкм, чем алмазоподобные пленки. При этом определены оптические показатели кремнийсодержащих углеродных пленок, зависящие от параметров пучков ионов в процессе осаждения: оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g=1,8\div2,4$  эВ, показатель преломления  $n=1,75\div2,4$ , коэффициенты экстинкции  $K=0,01\div0,2$ .

Установлено, что SiCN структура обладает свободными связями (на уровне 5 ат.%). При этом скорость поверхностной рекомбинации измеренная на SiCN структурах составила 1500 см/с, в отличие от SiCO структур, для которых скорость поверхностной рекомбинации равна 600 см/с.

## *Глава 5. Практическое применение метода реактивного ионно-лучевого синтеза тонких пленок для создания структур твердотельной электроники.*

### § 1. Формирование просветляющих покрытий элементов солнечных батарей.

Цель работы заключается в разработке процесса осаждения тонкопленочных просветляющих покрытий на элементы солнечных батарей.

#### Результаты экспериментов.

В ходе работы осуществлялось осаждение тонких пленок из пучков ионов углеводородов и кремнийорганических соединений на кремниевые пластины КЭФ-20, покровные стекла и исследование оптических свойств, полученных покрытий. Результаты и анализ этих экспериментов представлены в главе 4.

Установлено, что оптические параметры кремнийсодержащих углеродных пленок удовлетворяют требованиям к просветляющим покрытиям, а именно:

- высокий показатель преломления ( $n \geq 2$ );
- широкая оптическая зона ( $E_g \approx 2,5$  эВ);
- низкий коэффициент экстинкции;
- низкая скорость поверхностной рекомбинации.

Анализ оптических свойств кремнийсодержащих пленок показал, что наиболее эффективным для просветления является применение тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов винилтриметоксисилана. При этом запыление тыльной стороны солнечного элемента пленкой из пучка ионов ВТМОС при средней энергии ионов 500 эВ и плотности тока  $j=0,45$  мА/см<sup>2</sup> (свойства покрытия: оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g=2,35$  эВ, показатель преломления  $n=2,4$ , коэффициент экстинкции  $K=0,01 \div 0,2$ , скорость поверхностной рекомбинации  $v=600$  см/с) повысило спектральную чувствительность элемента в диапазоне 600-800 нм на 10 %. На рис.73 представлена спектральная чувствительность солнечного элемента с непросветленной поверхностью (1) и с нанесенной просветляющей пленкой (2), осажденной из пучков ионов ВТОМС, при его освещении с обратной стороны. Установлено, что увеличение ампер-ваттной чувствительности в определенной области спектра составило до 60 %. Следует учитывать, что за счет просветления максимальное возрастание сигнала не может превышать 40 %. Повышение чувствительности элемента свыше 40 % связано со снижением скорости поверхностной рекомбинации на границе раздела, которая для SiСОН структуры составляет 600 см/с (таблица №31), в отличие от используемого в настоящее время в технологии солнечных элементов покрытия ZnS, для которого скорость поверхностной рекомбинации составляет 1300 см/с. Полученные результаты исследований подтверждены актом со стороны ГУП НПП "Пульсар" (Приложение №1).

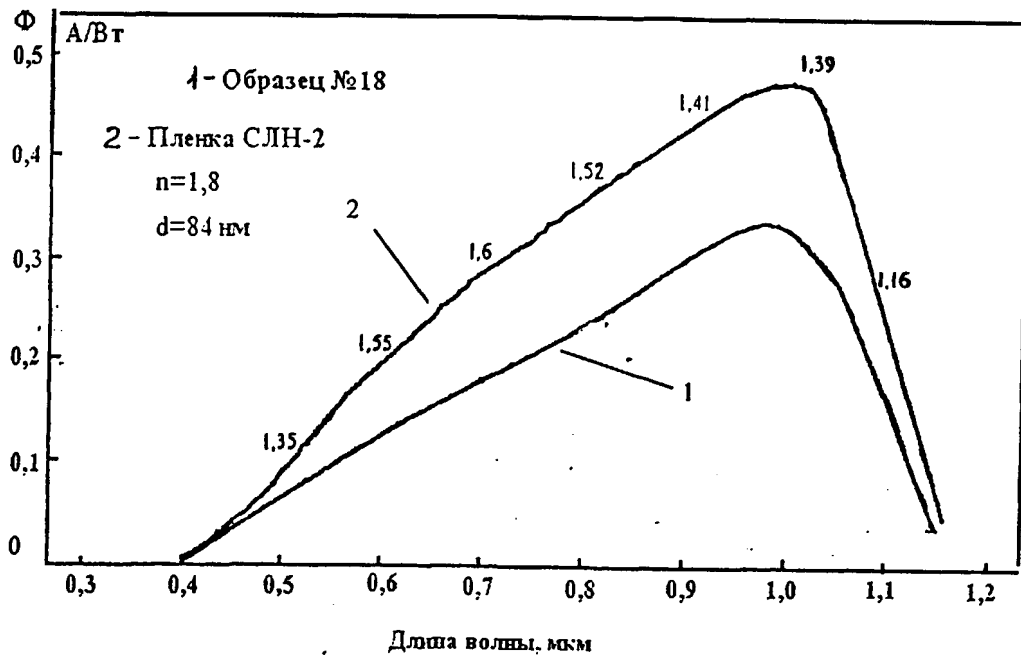


Рис. 73 Спектральная чувствительность элемента солнечной батареи:  
 (1) без просветляющего покрытия; (2) с просветляющим покрытием СЛН2.

## § 2. Комфортное запыление тренчей.

Цель работы заключается в разработке технологии комфортного нанесения тонкопленочного покрытия непосредственно из пучков ионов на поверхности высокоаспектных углублений.

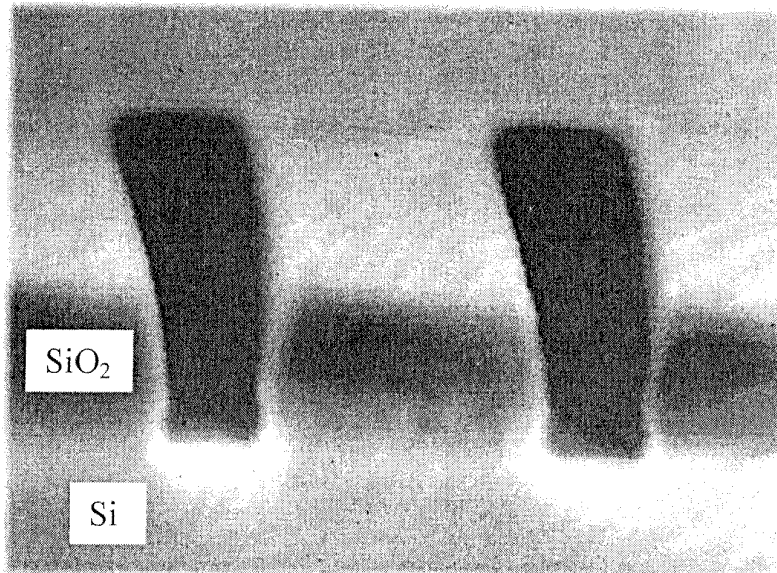
### Результаты экспериментов.

В ходе работы осуществлялось нанесение тонкой пленки на тестовые образцы с аспектным отношением  $A=3$  (рис.74(а)). Условия нанесения пленки представлены в таблице №32.

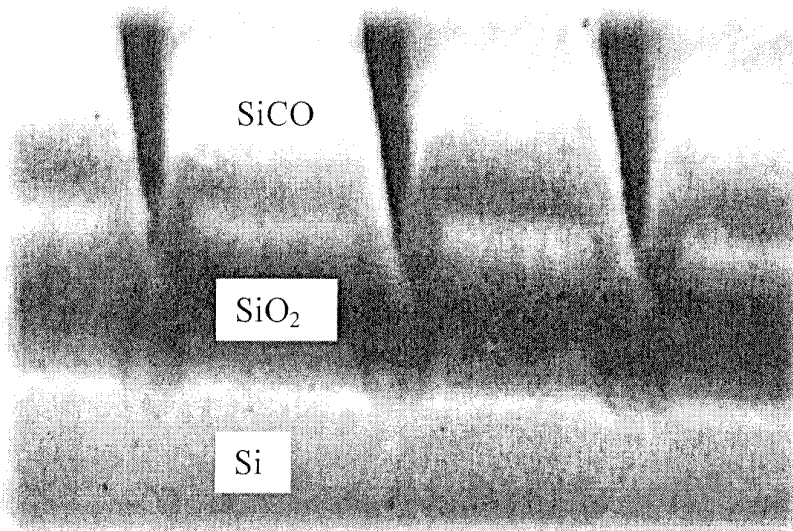
Таблица № 32 Режимы запыления тренчей.

№ тренча	$U_p$ , кВ	$I_p$ , А	$I_{п}$ , мА	$P$ , Па	Толщина, мкм	Примеч.
1	1,05	0,02	14	$5 \times 10^{-3}$	0,15	оптика прямая, с вращением
2	1,7	0,12	80	$2 \times 10^{-2}$	2,0	оптика прямая, с вращением
3	1,7	0,13	80	$2 \times 10^{-2}$	0,6	оптика прямая, с вращением
4	1,7	0,13	80	$2 \times 10^{-2}$	1,0	оптика прямая, с вращением
5	1,2	0,24	140	$3,2 \times 10^{-2}$	0,12	оптика обратная, без вращен.
6	1,8	0,28	160	$2,1 \times 10^{-2}$	0,5	оптика обратная, без вращен.
7	1,8	0,28	160	$2,1 \times 10^{-2}$	1,0	оптика обратная, без вращен.
8	1,8	0,28	160	$2,1 \times 10^{-2}$	2,0	оптика обратная, без вращен.

На рис.74(б) представлены тестовые структуры с нанесенной тонкой пленкой, осажденной из пучков ионов ВТОМС. Полученный результат обуславливает принципиальную возможность формирования барьерных слоев для многоуровневой металлизации ультрабольших интегральных схем в рамках технологии "0,35 мкм".



a).



б).

Рис. 74 Фотография тренча с аспектным отношением  $A=3$  (ширина и глубина канавки  $0,7 \times 2$  мкм) без тонкопленочного покрытия (а) и с нанесенной тонкой пленкой (б), осажденной из пучков ионов ВТОМС.

### Выводы.

Разработан процесс нанесения тонкопленочных просветляющих покрытий для элементов солнечных батарей непосредственно из широких низкоэнергетичных пучков ионов химически активных веществ. Установлена перспективность применения для просветления солнечных элементов тонких пленок, полученных осаждением из пучков ионов винилтриметоксисилана с параметрами режима получения: средняя энергия ионов пучка 500 эВ; плотность тока пучка 0,45 мА/см<sup>2</sup>. Возможность подбора режима осаждения с целью соответствия свойств пленки требованиям к просветляющим покрытиям обусловлена гибкостью управления параметрами ионных пучков в процессе реактивного ионно-лучевого синтеза тонких пленок.

Разработан процесс комфортного запыления тренчей осаждением покрытия непосредственно из широких низкоэнергетичных пучков ионов химически активных веществ. Возможность проведения данной операции обусловлена направленностью ионных потоков, осаждаемых на подложку в процессе реактивного ионно-лучевого синтеза.

### Заключение.

Основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1. Разработан метод реактивного ионно-лучевого синтеза композитных тонких пленок непосредственно из широких низкоэнергетичных пучков ионов высокой интенсивности, который позволяет управлять свойствами тонкопленочных функциональных слоев, применяемых при создании устройств твердотельной электроники, посредством изменения энергии ионов пучка, интенсивности, направленности и состава пучков ионов химически активных веществ.
2. Установлена зависимость от энергии ионов пучка оптической ширины запрещенной зоны алмазоподобных и кремнийсодержащих углеродных пленок. При этом увеличение энергии в диапазоне 150÷500 эВ и интенсивности ионов пучка приводит к снижению оптической ширины запрещенной зоны алмазоподобных пленок от 1,5 до 0,8 эВ. Аналогичное изменение энергии и интенсивности ионного пучка при осаждении карбонитрида кремния приводит к снижению  $E_g$  от 2,4 до 1,8 эВ. В случае осаждения оксикарбида кремния повышение мощности, подводимой в разряд, приводит к увеличению  $E_g$  от 2,1 до 2,3 эВ.
3. Установлена зависимость от энергии ионов пучка показателя преломления кремнийсодержащих углеродных пленок. При этом увеличение энергии в диапазоне 150÷500 эВ и интенсивности ионов пучка при осаждении карбонитрида кремния приводит к снижению  $n$  от 2,1 до 1,8 эВ. В случае осаждения оксикарбида кремния повышение мощности, подводимой в разряд, приводит к увеличению  $n$  от 1,8 до 2,4 эВ. Вариация показателя преломления связана с изменением количественного соотношения фазовых компонент, что указывает на более чувствительную структуру композитных пленок к изменению параметров режима осаждения.
4. Предложен и развит метод управления электрофизическими параметрами пучков ионов посредством модификации ионно-оптической системы многоячейкового источника ионов изменением положения штырьевого электрода. Установлено, что средняя энергия и интенсивность пучков ионов, формируемых ионным источником с многоячейковой оптической системой, зависят от положения зоны эффективной ионизации рабочего вещества в ячейке ионно-оптической системы. Показана возможность формирования ионных пучков с заданным значением средней энергии ионов пучка в диапазоне 150÷500 эВ и интенсивностью до 2 мА/см<sup>2</sup>.
5. Предложен и развит метод управления распределением плотности тока пучка вдоль диаметра пучка посредством изменения напряженности магнитного поля в ячейке, способа подачи и интенсивности потока газа в источник. Показана возможность формирования ионных пучков, имеющих заданную кривизну профиля распределения плотности тока пучка вдоль диаметра ионного источника, определяемую электрофизическими параметрами ионного пучка, с неравномерностью плотности тока пучка не



более  $\pm 2,5 \div 3$  % на диаметре 150 мм, что позволяет осуществлять обработку неподвижных пластин с высокой однородностью.

6. Показана возможность компенсации тока широкого низкоэнергетичного пучка ионов высокой интенсивности в процессе осаждения диэлектрических тонких пленок с целью нейтрализации положительного заряда на поверхности диэлектрика посредством инъекции медленных электронов в ионный пучок.
7. Оптимизирована ионно-оптическая система источника ионов семейства "Радикал" для проведения процессов осаждения тонкопленочных функциональных слоев непосредственно из пучков ионов химически активных веществ в соответствии с требованиями, предъявляемыми в технологии твердотельной электроники к параметрам ионных пучков и технологических режимов.
8. Разработан технологический процесс осаждения алмазоподобных пленок из пучков ионов углеводородов (циклогексан, ацетон, пропанол) и композитных тонкопленочных покрытий (типа SiCOH, SiCNH) из пучков ионов кремнийорганических соединений (гексаметилдисилазан, винилтриметоксисилан). Оптимизированы свойства тонких пленок используемых в качестве просветляющих покрытий элементов солнечных батарей без потери чувствительности в коротковолновой области спектра, а также, для получения двухслойных просветляющих покрытий в едином технологическом цикле, необходимых для расширения спектрального диапазона просветления элементов. Нанесение пленки на тыльную сторону элемента солнечной батареи повысило ампер-ваттную чувствительность в диапазоне  $0,4 \div 1,0$  мкм до 60 %.
9. Разработана технология комфортного запыления канавок осаждением покрытия непосредственно из пучков ионов. Полученный результат обуславливает принципиальную возможность формирования барьерных слоев для многоуровневой металлизации ультрабольших интегральных схем и планаризации поверхности в кластерных технологических системах в рамках технологии "0,35 мкм".

## Список цитируемой литературы.

1. Ю.П. Маишев. Справочник. Инженерный журнал №6, 1999.
2. H.R. Kaufman, P.D. Reader, Experimental Performance of Ion Rockets Employing Electron-Bombardment Ion Sources, ARS Electrostatic Conference, Monterey, Calif., Nov. 3-4, 1960.
3. Y. Rao, M. Li, B. Qi, F. Li, Rev.Sci.Instrum. V.67, №3, 1996, pp. 1009-1011.
4. Y.C. Feng, D.W. You, Y.Z. Kuang, Rev.Sci.Instrum. V.65, №4, 1994, pp.1304-1306.
5. H.R. Kaufman, R.S. Robinson, W.E. Hughes. Characteristics, capabilities and applications of broad-beam sources. CSC, 1998, p. 38.
6. W.C. Kim, K.H. Chung, B.H. Coi, Rev.Sci.Instrum., V.65, №4, 1994, pp. 1356-1358.
7. H.R. Kaufman et.al. Char.Cap. and Appl. of Broad-Beam Sources, CSC, Alexandria, Va., 1987.
8. И.И. Аксенов, И.А. Белоус, В.Г. Падалка, В.М. Хорошкин, Sov.J.Plasma Phys., №4, 1978, с. 428.
9. S. Anders, A. Anders, I.G. Brown, Rev.Sci.Instrum. V.65, №4, 1994, pp. 1253-1258.
10. B.H. Wolf, H. Eming, D. Ruck, P. Spadtke, I.G. Brown, Proceedings of the X-th International Conference on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, Darmstadt, 1992 [IEEE Trans. Plasma Sci.], p. 737.
11. I.G. Brown, Rev.Sci.Instrum., V.63, №4, 1992, pp. 2351-2356.
12. I.G. Brown, S. Anders, M.R. Dickinson, P.B. Fojas, Rev.Sci.Instrum. V.65, №4, 1994, pp. 1260-1261.
13. A.A. Goncharov, I.M. Protsenko, A.N. Dobrovolsky, Rev.Sci.Instrum. V.67, №3, 1996, pp. 1073-1075.
14. E. Oks, G. Yuskov, A. Nikolaev, Rev.Sci.Instrum. V.67, №4, 1996, pp. 1213-1215.
15. S. Anders, A. Anders, I.G. Brown, R.A. Mac Gill, M.R. Dickinson, Rev.Sci.Instrum. V.65, №4, 1994, pp. 1319-1321.
16. Р. Хьюз, Р. Андерсон. Лазерные ионные источники // "Физика и технология источников ионов", п/р Я.Брауна, М.: Мир, 1998, с. 382.
17. R.H. Hughes, R.J. Anderson, C.K. Manka, M.R. Carruth, L.G. Gray, J.Appl. Phys. V.51, 1980, p. 4088.
18. Y. Ping, Z. Sixing, W. Baowen, Rev.Sci.Instrum. V.65, №4, 1994, pp. 1275-1277.
19. H. Haseroth, H. Kugler, K. Langbein et all, Rev.Sci.Instrum. V.69, №2, 1998, pp.1051-1053.
20. Л.Г. Бакуева, В.И. Ильин, С.Ф. Мусихин, Л.В. Шаронова, ФТП, Т.27, вып. 11/12, 1993, с. 1868-1870.
21. R. Harkewicz, J. Stacy, J. Greene, R.C. Prado, Rev.Sci.Instrum. V.65, №4, 1994, pp. 1104-1106.
22. N. Sakudo, Rev.Sci.Instrum. V.69, 1998, p. 825.

- 23.L. Wartsy, C. Schwebel, J. Aubert, Rev.Sci.Instrum. V.67, 1996, p. 895.
- 24.J. Asmussen, M. Dahimene, J.Vac.Sci.Technol. B V.5, 1987, p. 328.
- 25.V. Pichot, A. Durandet, Rev.Sci.Instrum. V.59, 1988, p. 1072.
- 26.A. Farchi, L.Wartski, F. Boukari, V. Roy, Ph.Coste, J. Aubert, Rev.Sci.Instrum. V.65, 1994, p. 1104.
- 27.G. Neumann, H.C.Scheer, Rev.Sci.Instrum. V.63, №4, 1992, pp. 2403-2405.
- 28.T. Taylor, Rev.Sci.Instrum. V.63, №4, 1992, pp. 2507-2512.
- 29.N.A. Morrison, S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson, W.I. Milne, Thin Solid Films V.337, 1999, pp. 71-73.
- 30.M. Wakatsuchi, S. Ishii, Y.Kato, M.Sunagava, F.Tani, Proc. IEEE, №1, 1996, p. 800.
- 31.Н. Сакудо. СВЧ ионные источники // "Физика и технология источников ионов", п/р Я.Брауна, М.: Мир, 1998, с. 248.
- 32.Y. Gotoh, Y. Fujimori, H. Kubo, H. Tsuji, J. Ishikawa, Rev.Sci.Instr. V.69, Pt.2, 1998, pp. 887-889.
- 33.J. Ishikawa, Rev.Sci.Instrum. V.67, 1996, pp. 1410.
- 34.К. Ленг. Источники отрицательных ионов // Физика и технология источников ионов", п/р Я.Брауна, М.: Мир, 1998, с. 382.
- 35.Y. Mori, Rev.Sci.Instrum. V.63, №4, 1992, pp. 2357-2362.
- 36.G.D. Alton, M.T. Johnson, Nucl.Instr.Methods A V.328, 1993, pp. 154.
- 37.M. Tanaka, K. Kobayashi, K. Miyake et al., Proceedings of the 5th Symposium on Beam Engineering of Advanced Material Syntheses (Japanese), edited by J.Ishikawa (Beam Engineering Research Society of Japan, Kyoto, 1994), p. 73.
- 38.H.Tsuji, J.Ishikawa, T.Tomita, T.Yoshihara, Y.Gotoh, Rev.Sci.Instrum. V.69, №2, 1998, pp. 884-886.
- 39.S. Aisenberg, R. Chabot, J. Appl. Phys., V.42, 1971, pp. 2953-2958.
- 40.S. Aisenberg, US Patent № 3961103, June 1, 1976.
- 41.L. Holland, S.M. Ojha, Thin Sold Films, V.38, L17, 1976.
- 42.A. Gril, B.S. Meyerson, V.V. Patel, IBM J.Res.Develop. V.34, №6, 1990, pp. 849-857.
- 43.М.Ш. Абдулвагабов, Ю.М. Байков, Н.С. Жданович, А.И. Косарев, В.Ф. Цветков, ФТП, Т.25, вып.1, 1991, с. 77-81.
- 44.F.L. Freire.Jr., D.F. Franceschini, C.A. Achete, Phys.Stat.Sol. B V.192, 1995, pp. 493-503.
- 45.K.J. Clay, S.P. Speakman, G.A.J. Amaratunga, S.R.P. Silva, J.Appl.Phys. V.79, 1996, p. 9.
- 46.О.И. Коньков, И.Н. Капитонов, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, Письма в ЖТФ, Т.23, № 1, 1997, с. 3-8.
- 47.О.И. Коньков, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, ФТП, Т.28, вып.8, 1994, с. 1406-1410.
- 48.Н. Ключ, Письма в ЖТФ, Т.24, № 10, 1998, с. 87-93.
- 49.S.I. Sung, X.J. Guo, K.P. Xuang, F.R. Chen, H.C. Shin, Thin Solid Films, V.315, 1998, pp. 345-350.

50. A. von Keudell, T. Schwartz-Selinger, W. Jacob, *Thin Solid Films* V.308-309, 1997, pp. 195-198.
51. W. Scharff, K. Hammer, O. Stenzel et al., *Thin Solid Films* V.171, 1989, pp. 157-169.
52. M. Kawarada, K. Mar, A. Kiraka, *Jpn.J.Appl.Phys.* V.26, 1987, pp. L1032-L1034.
53. F. Gaspari, R.V. Kruzelesky, P.K. Lim, L.S. Sidhu, S. Zukotynski, *J.Appl.Phys.* V.79, №5, 1996, pp. 2684-2688.
54. А.Ф. Белянин, А.П. Семенов, И.А. Семенова. Труды Международной конференции "Алмазы в технике и электронике", Москва, Полярон, 1998, с. 158-167.
55. В.Х. Кудояров, В.Л. Аверьянов, А.В. Чернышев, М.Б. Цолов, *ФТП*, Т.29, вып.9, 1995, с. 1662-1673.
56. L. Nobili, P.L. Cavallotti, G. Coccia Lecis, G. De Ponti, C. Lenardi, *Thin Solid Films* V.317, 1998, pp. 359-362.
57. А.А. Данченко, В.А. Лигачев, А.И. Попов, *ФТП*, Т.28, вып.12, 1993, с. 1233-1239.
58. В.А. Лигачев, А.И. Попов, С.Р. Стукач, *ФТП*, Т.28, вып.12, 1994, с. 2145-2155.
59. S. Hirono, S. Umemura, Y. Andoh, T. Hayashi, R. Kaneko, *IEEE Trans. Mag.* V.34, №4, 1998, p. 1729.
60. Sanjay Bhargava, H.D. Bist, A.V. Narlikar, S.B. Samanta, J. Narayan, H.B. Tripathi, *J.Appl.Phys.* V.79, №4, 1996, pp. 1917-1925.
61. C. Mobner, P. Grant, H. Tran, G. Clarke, D.J. Lockwood, H.J. Labbe, B. Mason, I. Sproule, *Thin Solid Films* V.317, 1998, pp. 397-401.
62. D.R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe et al., *Diamond and Related Materials*, V.1, 1991, pp. 51-59.
63. P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J. Koskinen, *Phys.Rev. B*, V.48, № 7, 1993, pp. 4777-4782.
64. Shi Xu, B.K.Tay, H.S.Tan, Li Zhong, Y.Q.Tu, S.P.P.Silva, W.I.Milne, *J.Appl.Phys.* V.79, №9, 1996, pp. 7234-7241.
65. Yusuke Taki, Osamu Takai, *Thin Solid Films*, V.316, 1998, pp. 45-50.
66. S.R. Kasi, H. Kang, J.W. Rabalais, *J.Chem.Phys.* V.88, 1988, p. 5914.
67. J. Kulik, G.D. Lempert, E. Grossman, D. Marton, J.W. Rabalais, Y. Lifshits, *Phys.Rev.B* V.52, №22, 1995, pp. 15812-15822.
68. L.Yu. Khriachtchev, M. Rasanen, R. Lappalainen, *J.Appl.Phys.* V.82, №1, 1997, pp. 413-420.
69. J. Robertson, *Pure&Appl.Chem*, V.66, №9, 1994, pp. 1789-1796.
70. J. Angus, F. Jansen, *J.Vac.Sci.Tech. A.*, №6, 1988, p.1778.
71. D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu, R.W. Coilins, *J.Appl.Phys.* V.71, 1992, p. 5675.
72. H. Pan, M. Pruski, B.C. Gerstein, F. Li, J.S. Lannin, *Phys.Rev. B* V.44, 1991, p. 6741.
73. Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, *Phys. Rev. Lett.* V.68, 1989, p. 620.
74. Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grosman, *Pys. Rev. Lett.* V.72, 1994, p. 2753.


75. Koponen, M. Hakovirta, R. Lappalainen, *J. Appl. Phys.* V.78, 1995, p. 5837.
76. C.A. Davis, *Thin Solid Films* V.226, 1991, p. 30.
77. R. Berman, F. Simon, *Z. Electrochem.*, №59, 1955, p. 338.
78. L. Ponsonet, C. Donnet, K. Varlot, J.M. Martin, A. Gril, V. Patel, *Thin Solid Films* V.319, 1998, pp. 97-100.
79. Ch. Lioutas, N. Vouroutzis, S. Logothetidis, H. Lefakis, *Thin Solid Films* V.319, 1998, pp. 144-147.
80. S. Logothetidis, C. Charitidis, *Thin Solid Film* V.353, 1999, pp. 208-213.
81. L.Yu. Khriachtchev, M. Rasanen, R. Lappalainen, *Thin Solid Films*, V.325, 1998, pp. 192-197.
82. H. Hofsass, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, C. Ronning, *Appl. Phys. A* V.66, 1998, pp. 153-181.
83. Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabaliis, *Phys. Rev. Lett.* V.62, 1989, p. 1290.
84. J. Robertson, *Surf. Coat. Technol.* V.50, 1992, p. 185.
85. B.K. Tay, X. Shi, L.K. Cheah, D.I. Flynn, *Thin Solid Films* V. 308-309, 1997, pp. 199-203.
86. S. Anders, J.W. Ager III, G.M. Pharr, T.Y. Tsui, I.G. Brown, *Thin Solid Films* V. 308-309, 1997, pp. 186-190.
87. A. Reyes-Mena, J. Gonzalez-Hernandez, R. Asomosa, B.S. Chao, *J. Vac. Sci. Technol. A* V.8, №3, 1990, pp. 1509-1513.
88. А.С. Сигов, В.И. Ткачев, В.И. Свитов, Ю.А. Концевой, Труды международной конференции "Алмазы в технике и электронике", Москва, 1996, с. 130-135.
89. В.В. Слепцов, В.М. Елинсон, Г.Ф. Ивановский и др., *Вакуумная техника и технология*, Т.2, №4, 1992, с. 69-72.
90. S.L. Sung, X.G. Guo, K.P. Xuang, F.R. Chen, H.C. Shih, *Thin Solid Films* V.315, 1998, pp. 345-350.
91. J. Seth, S.V. Babu, *J. Appl. Phys.* V.73, №5, 1993, pp. 2496-2504.
92. X. Shi, H. Fu, J.R. Shi, L.K. Cheah, B.K. Tay, P. Hui, *J. Phys.: Condens. Matter* V.10, 1998, pp. 9293-9302.
93. J. Robertson, C.A. Davis, *Diamond Relat. Mater.* №4, 1995, p. 441.
94. L.K. Cheah, X. Shi, J.R. Shi, E.J. Liu, S.R.P. Silva, *J. Non-Cryst. Sol.* V.242, 1998, pp. 40-48.
95. Y.L. Bai, E.Y. Jiang, *Thin Solid Films* V.353, 1999, pp. 157-165.
96. J.H. Moon et al, *J. Vac. Sci. Technol. B* V.17, №1, 1999, p. 241.
97. B. Racine, M. Benlahsen, K. Zellama et al., *Appl. Phys. Lett.*, V.73, №22, 1998, p. 3226-3229.
98. M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V.S. Veerasamy, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, V.64, 1994, p. 2797.
99. Н.И. Ионов, *ЖТФ*, Т.34, вып.5, 1964, с. 769-788.
100. Ю.П. Майшев. *Вакуумная техника и технология*, Т.2, №4, 1992, с. 53-58.
101. К.А. Валеев, Л.В. Великов, Ю.П. Майшев. Прецизионное селективное травление пленок SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> пучками ионов химически активных

- газов. Труды Физико-технологического института РАН, Т.15, 1999, с. 3-17.
102. Плешивцев Н.В., Бажин А.И., Физика воздействия ионных пучков на материалы, М.: Вузовская книга, 1998, с. 392.
  103. Ивановский Г.Ф., Петров В.И., Ионно-плазменная обработка материалов, М.: Радио и связь, 1986, с. 232.
  104. Техническое описание ЛЭМ-2М (см. Резвий Р.Р., Эллипсометрия в микроэлектронике. М.: Радио и связь, 1985).
  105. V.V. Khvostov, M.B. Guseva et al.// Surface Sci.Lett., V.169, №1, 1986, pp. 1253-1258.
  106. Р. Аззам, Н. Батара, Эллипсометрия и поляризованный свет. Пер. с англ. под ред. А.В. Ргианова. М.: Мир, 1981, с. 583.
  107. В. Dishler, Proc. Eur. Mater. Res. Meet. V.17, 1987, p. 189.
  108. G. Socrates. Infrared characteristic group frequencies, Willey, New York, 1994, p. 9.
  109. В.А. Плискин, С.Ж. Занин // Толщина и химический состав пленки// "Технология тонких пленок", Справочник, М., "Советское радио", Т.2, 1977, с. 176.
  110. K.L. Enisherlova, Y.A. Kontsevoi, E.A. Mitrofanov, Y.P. Maishev, Diamond-like carbon and SiC films obtained by the industrial system equipped by the source with cold cathode // Spring Meeting Materials Research Society. San Francisco, 1995, p. 188.
  111. V. Chu, N. Barradas, J.C. Soares, J.P. Conde, J. Jarego, P. Brogueira, J. Rogriguez, J.Appl.Phys., V.78, №5, 1995, p. 3164.
  112. R.A.C.M. van Swaaij, A.J.M. Berntsen, W.G.J.H.M. va Sark, H. Herremans, J. Bezemer, W.F. van der Weg, J.Appl.Phys., V.76, №1, 1994, p. 251.
  113. S.H. Lee, D.C. Lee, Thin Solid Films, 325, 1998, pp. 83-86.
  114. J. Niemann, W. Bauhofer, Thin Solid Films, V.352, 1999, pp. 249-258.
  115. F. Fujii, M. Yoshimoto, T. Fuyuki, H. Matsuami, Jp.J.Appl.Phys. Pt.1, V.36, 1997, p. 289.
  116. M.T. Kim, J. Lee, Thin Solid Films, V.303, 1997, p. 173.
  117. S.F. Durrat, R.T. Marcal, S.G. Castro, R.C.G. Vinhas, M.A. Bica de Moraes, J.H. Nicola, Thin Solid Films, V.259, 1995, p. 139.
  118. A. Grill, V. Patel, J.Appl.Phys., V.85, №6, 1999, pp. 3314-3318.
  119. W.J. Wu, M.H. Hon, Thin Solid Films, V.345, 1999, pp. 200-207.
  120. J.P. Conde, V. Chu, M.F. da Silva et al., J.Appl.Phys. V.6, №6, 1999, pp. 3327-3338.
  121. T. Fujii, M. Hiramatsu, M. Nawata, Thin Solid Films, V.343-344, 1999, pp. 457-460.
  122. A. Tabata, Y. Kuno, T. Suzuoki, Y. Mizutani, J.Non-Cryst.Solids, V.164-166, 1993, p. 1043.
  123. F.H.C. Goh, Ph.D. thesis, University of Arkansas, 1992, p. 151.
  124. D.R. McKenzie, D.A. Muller, E. Kravtchinskaia, D. Segal, D.J.H. Cockayne, G. Amaratunga, R. Silva, Thin Solid Films, V.206, 1991, p. 198.
  125. S. Scaglione, G. Emiliani, J.Vac.Sci.Technol.A., V.4, 1989, p. 2303.

126. J. Robertson, *Philosoph. Mag. B*, V.66, №2, 1992, pp. 199-209.
127. J. Robertson, *Diamond Rel.Mat.*, V.4, 1995, p.297.
128. Н.И. Файнер, Ю.М. Румянцев, М.Л. Косинова, Е.А. Максимовский.  
Нанокристаллические функциональные материалы на основе пленок карбонитрида кремния. Сборник докладов 12-ого Международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике”, 2001, с. 242-246.

«УТВЕРЖДАЮ»  
Заместитель генерального директора ГУП НПП «Пульсар»  
по научной работе, к.т.н.,  
Лауреат Государственной премии РФ

Ю. Кузнецов  
\_\_\_\_\_ 2001 г.



### АКТ

о использовании материалов диссертации С.Л. Шевчука  
«Разработка многоячейстого широкоапертурного ионного источника, и  
технология осаждения композитных углеродных пленок из ионных пучков»

Настоящий акт составлен начальником отделения оптоэлектронных приборов А.С. Скрылевым, и главным научным сотрудником Ю.А. Концевым в том, что материалы кандидатской диссертации С.Л. Шевчука использовались в ГУП НПП «Пульсар» при выполнении НИР «Разработка технологии изготовления солнечных элементов космического назначения с улучшенными параметрами», выполняемой в рамках пункта 8 совместной Российско-белорусской программы: «Разработка образцов нового поколения солнечных батарей, фотопреобразователей для космических аппаратов связи и ретрансляции».

В процессе проведения совместных исследований были получены следующие результаты:

1. При введении в состав алмазоподобных пленок (АПП) кремния повышена ширина запрещенной зоны АПП с 1,5 эВ до 2,5 эВ при сохранении высокого значения показателя преломления (до 2,4), что открывает возможность использования АПП в качестве просветляющих покрытий элементов солнечных батарей без потерь чувствительности в коротковолновой области солнечного спектра;
2. Для элементов солнечных батарей, имеющих чувствительность к свету как на лицевой, так и на тыльной стороне, нанесение АПП на тыльную



сторону на 10% повысило спектральную чувствительность в диапазоне 600-800 нм;

3. Широкая возможность регулирования значений показателя преломления АПП (от 1,6 до 2,4) открывает возможность создания в едином процессе двухслойных просветляющих покрытий, необходимых для расширения спектрального диапазона просветления элементов солнечных батарей. Следует отметить, что в современной технологии просветляющих покрытий используются двухслойные покрытия на основе пленок  $ZnS+SiO_2$ , что требует проведения двух различных процессов.

В дальнейшем предполагается проведение новых исследований на основе диссертации С.Л. Шевчука и внедрение полученных результатов при проведении ОКР и организации производства солнечных элементов с улучшенными параметрами.

Начальник отделения, к.т.н.

Лауреат Государственной премии РФ  А.С. Скрылев

Главный научный сотрудник, д.т.н.

Лауреат Ленинской премии  Ю.А. Концевой