

**Макарчук Максим Валерьевич  
Королев Андрей Павлович**

**ФИЗИКА ТОНКИХ ПЛЕНОК**

**Конспект лекций**

УДК 621.384.2(075)

ББК з844-02-5-05я73

К682

Рецензент:

Кандидат технических наук, доцент ТГУ им. Г. Р. Державина

**Макарчук М.В., Королев А. П.**

Физика тонких пленок

В пособии рассматриваются основные аспекты современных представлений о механизме формирования диспергированных наноразмерных и сплошных тонких пленок, о взаимосвязи параметров и свойств пленок с условиями их формирования. Рассматриваются физические аспекты наиболее перспективных вакуумно-плазменных технологий нанесения тонкопленочных покрытий различного назначения, включая методы оперативного контроля основных параметров пленок.

Предназначено для магистрантов обучающимся по направлениям: 210100.68 – «Электроника и нано электроника», 150100 – «Материаловедение и технология материалов», 211000.68 – «Конструирование и технология электронных средств».

### **Методические рекомендации**

Учебная программа дисциплины «Физика тонких пленок» разработана для студентов обучающихся по направлениям: 210100.68 – «Электроника и нано электроника», 150100 – «Материаловедение и технология материалов», 211000.68 – «Конструирование и технология электронных средств».

Целью изучения дисциплины является ознакомление студентов с основными аспектами современных представлений о механизме формирования диспергированных наноразмерных и сплошных тонких пленок, о взаимосвязи параметров и свойств пленок с условиями их формирования. Рассматриваются физические аспекты наиболее перспективных вакуумно-плазменных технологий нанесения тонкопленочных покрытий различного назначения, включая методы оперативного контроля основных параметров пленок.

Излагаемый на лекциях материал необходимо кратко конспектировать, так как собственный конспект лекций вместе с электронной версией курса, который можно получить на кафедре, позволит качественно подготовиться к текущему контролю знаний, который осуществляется путем устного опроса в начале последующей лекции, а также к итоговому зачету.

Лекционный курс дополняется лабораторным практикумом, который выполняется индивидуально под руководством преподавателя. Лабораторные работы содержат элементы самостоятельного расчета, исследования, интерпретации полученных экспериментальных данных. Лабораторный практикум ставит своей целью также приобретение студентом практических навыков работы с современной компьютеризированной аппаратурой.

По итогам выполнения лабораторного практикума каждому студенту преподавателем выставляется дифференцированная оценка с учетом своевременного выполнения работ, оформления протокола и отчета по каждой работе.

Предусмотрено получение автоматического зачета при условии если среднеарифметическое значение текущих оценок составит не менее 5.

Для качественной подготовки к зачету по курсу «Физика тонких пленок» на кафедре «Материалы и технология» имеются электронные версии лекционного курса и инструкций по лабораторным работам, которые могут быть предоставлены студенту.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства тонкой пленки могут сильно отличаться от свойств массивного материала, особенно если толщина пленок очень мала. Эти отличия обусловлены спецификой структуры пленки, которая, очевидно, обусловлена процессами, происходящими во время формирования пленки.

**Пленка** - слой вещества, контактирующий с газовой фазой с обеих сторон.

**Межфазные слои** - слои, находящиеся на границе раздела и разделяющие конденсированные фазы, имеющие специфические свойства.

Первые пленки, представляющие практический интерес, были получены в середине прошлого столетия. Основные результаты и достижения науки о тонких пленках использовались раньше, в основном, при решении проблем микроэлектроники и в меньшей степени – машиностроения. В последние годы интерес к вопросам физики и технологии тонких пленок постоянно возрастает. Наблюдаемый в настоящее время прогресс в металлообработке, методах поверхностной модификации, создании новых композиционных материалов в значительной степени обусловлен успехами в изучении структуры и свойств пленок и межфазных слоев.

### 1.1. Этапы развития исследований структуры и свойств поверхностей, пленок.

Поверхностные слои реального твердого тела имеют сложное строение и в самом простом случае могут быть предоставлены следующей схемой (рис. 1.1):

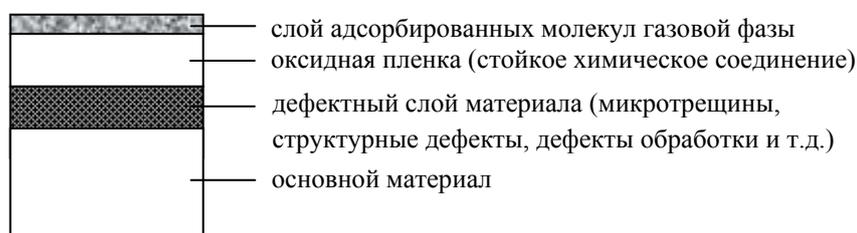


Рис. 1.1 Строение поверхности твердого тела

Таким образом, поверхность реального тела следует рассматривать как многослойную систему. Межфазные слои в композиционных материалах имеют более сложное строение и, как правило, определяют их физико-химические свойства.

В истории изучения свойств поверхности условно выделяют три основных этапа:

**Первый этап** - изучение поверхности реальных тел;

Основной вывод этапа - свойства поверхности определяется адсорбированными слоями, структурой и составом находящейся на ней оксидного покрытия.

**Второй этап** - исследование атомарно чистых поверхностей, получение которых стало возможным, главным образом, благодаря развитию вакуумной техники.

На практике атомарно чистые поверхности получают с помощью следующих основных методов:

- 1) раскол кристаллов в вакууме;
- 2) нанесение в высоком вакууме тонкого слоя на подложку.

В ряде случаев используют специальные методы очистки, например:

- 1) ионное или электронно-лучевое травление в вакууме или защитной среде;
- 2) нагрев до высоких температур в защитной среде или высоком вакууме.

Однако травление или нагрев могут вызывать изменение кристаллической структуры поверхностных слоев, и при этом нагрев даже до достаточно высоких температур не позволяет полностью удалить хемосорбированные слои.

Основные результаты второго этапа:

- установлено, что атомарно чистые поверхности – особые объекты, имеющие специфическое строение и свойства;
- определены фундаментальные характеристики структуры, поверхностных электронных и фононных состояний;

На поверхности образуются поверхностные фононы и поверхностные экситоны, получившие название сурфононов.

- закончено формирование представлений о поверхностных слоях чистых материалов, как слоях с особыми физическими свойствами.

Экситоны - квазичастицы, которые можно рассматривать как самосогласованно перемещающиеся электроны и дырки.

**Третий этап** - (начало - 50-60-ые годы) характеризуется интенсификацией исследований межфазных слоев многослойных систем в композитах, их изменений при различных внешних воздействиях. В настоящее время бла-

годаря появлению и развитию большого числа методов физико-химического анализа особенно активно изучаются поверхности раздела в композиционных материалах.

Например, достаточно подробно изучена структура систем Si-SiO<sub>2</sub>. В частности, установлено образование промежуточных слоев переменного состава SiO<sub>x</sub> (x < 2).

Успехи современного материаловедения в значительной степени определены результатами исследований этих межфазных слоев.

## 1.2. Тонкие пленки и их классификация.

Тонкие пленки получают путем осаждения атом за атомом, например путем конденсации из паровой фазы или электролитического осаждения металлической пленки из раствора. Получение пленок с помощью вакуумного напыления или газотранспортных реакций представляет наибольший интерес с практической точки зрения.

Конденсация означает переход из газообразного состояния в жидкое или твердое. С точки зрения термодинамики, для того, чтобы происходила конденсация необходимо, чтобы парциальное давление соответствующего газообразного материала было равно или больше равновесного давления паров этого материала над конденсированной фазой при данной температуре. Конденсация начинается с соединения нескольких адсорбированных атомов в небольшие скопления, которые называются зародышевыми центрами, или зародышами, а процесс их образования – зародышеобразованием. Процесс увеличения зародышевого центра и образование, в конце концов, однородной пленки называется ростом пленки. Часто образование зародышей и их рост происходят одновременно в процессе образования пленки.

Процесс конденсации нельзя рассматривать просто как случайное падение на подложку липких шариков (атомов или малых частиц, состоящих из группы атомов), которые прилипают там же, где упали. Напротив, адсорбированные атомы обладают большой поверхностной подвижностью, и в результате ярко выраженные островки из материала пленки образуются на подложке даже спустя длительное время после образования зародышей.

В конце концов, эти островки сливаются и образуют непрерывную пленку, это происходит, когда средняя толщина пленки составит по крайней мере несколько атомных слоев.

Конденсированные объекты, в зависимости от их формы, геометрических размеров можно условно классифицировать на:

- 1) одномерные;
- 2) двумерные;
- 3) трехмерные.

**Одномерные объекты** – микрочастицы конденсированной фазы (кластеры, островки, микрокапли), свойства которых зависят от их размера, по крайней мере, в 2-х направлениях.

**Двухмерные** - тонкие пленки и покрытия, свойства которых зависят от их размера в одном из направлений (толщины пленки или покрытия).

**Трехмерные** - твердые тела и жидкости в больших объемах, свойства которых не зависят от размеров тел. Например, плотность жидкости в ведре или стакане одинакова и поэтому жидкость в таком количестве следует рассматривать как трехмерный объект.

В зависимости от способа получения покрытий их разделяют на три группы:

1. Покрытия, формируемые из газовой фазы. В данную группу входят покрытия, осаждаемые из газовой фазы, генерация которой осуществляется, как правило, в результате:

- а) ионного распыления вещества в вакууме;
- б) испарения в вакууме;
- в) проведения химических транспортных реакций;
- г) пиролиза сложных химических соединений;
- д) диспергирования полимеров или олигомеров в результате действия на них концентрированного потока энергии (электронов, ионов, электромагнитного излучения).

Образование покрытия происходит при взаимодействии частиц газовой фазы с поверхностью подложки.

2. Покрытия, формируемые из жидкой фазы. В эту группу входят:

- а) лакокрасочные покрытия;
- б) покрытия, образованные при монолитизации (затвердевании) расплавов вещества;
- в) покрытия, осаждаемые из газочапельной фазы, например, методами плазменного, газопламенного, электродугового напыления;
- г) пленки Лэнгмюра-Блоджет;
- д) электролитические покрытия и т. д.

3. Покрытия, при осаждении которых в качестве исходного материала используются вещества в твердом состоянии. Они образуются, например, в результате припекания или приклеивания фольги, переноса вещества при трении и т. д.

В зависимости от природы материала различают следующие пленки:

- а) металлические;
- б) полупроводниковые;
- в) керамические;
- г) полимерные;
- е) композиционные, которые в свою очередь разделяют на однослойные, многослойные, комбинированные и т.

д.

### 1.3. Основные параметры пленок

Определим пленки как объекты, свойства которых определяются размером тела в одном из направлений (толщиной слоя). Отнесение данной пленки к тонкой или толстой является достаточно условным. Оно определяется свойством, зависимость которого от толщины мы определяем. Например, механические свойства полимерных пленок зависят от их толщины  $d$  при ее значениях меньших 1,5 мм. Электрическое сопротивление пленок металлов зависит от толщины при  $d = 80-100$  нм. (рис. 1.2). При этом следует учитывать, что характер размерных зависимостей определяется условиями и методикой измерения этого свойства, например, температурой материала или напряженностью электрического поля (при определении электрофизических свойств).

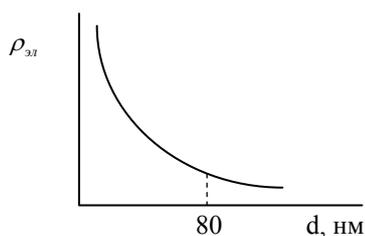


Рис. 1.2 Зависимость электрического сопротивления пленки металла от ее толщины.

Рис. 1.2 Зависимость электрического сопротивления пленки металла от ее толщины.

Основными геометрическими параметрами тонких пленок являются толщина пленки, ее форма. В общем случае, тонкую пленку можно рассматривать как среду, ограниченную двумя поверхностями (рис. 1.3).

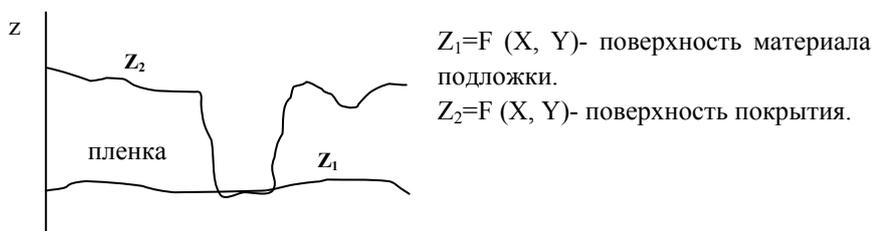


Рис.1.3 Структура пленки на поверхности материала

Участки поверхностей  $Z_1$  и  $Z_2$  в общем случае могут совпадать (на этих участках покрытие отсутствует).

Для характеристики пленок используют следующие основные параметры:

1. Геометрическая толщина пленки:

$$d_r = 1/S_0 \int_S (z_2 - z_1) dS,$$

где  $S_0$  – площадь поверхности подложки;

$dS$  – дифференциальный элемент этой поверхности.

2. Эффективная толщина пленки.

Измерять  $d_r$  очень сложно. При этом понятие геометрической толщины пленки не несет информацию о ее форме. Поэтому часто используется параметр эффективной толщины, который связывается с методом измерения. В общем случае, эффективной по отношению к данному физическому свойству толщиной называют толщину однородного слоя вещества, обладающего теми же свойствами, что и реальное покрытие. В общем случае  $d_r$ , эффективная весовая толщина и оптическая толщина, совпадают, когда покрытие равномерное и однородное. В противном случае, при измерении толщины одного и того же покрытия получаем разные значения.

3. Внутренняя и внешняя форма пленки:

Внешняя форма определяется геометрическими размерами отдельных элементов покрытия.

Внутренняя форма описывает кристаллическое строение, тип решетки, ориентацию кристаллов, их размер, дефектность и т. д.

В зависимости от внешней формы различают сплошные, полусплошные и островковые или диспергированные пленки.

Сплошные - это пленки, для которых на всей поверхности выполняется условие  $z_1 = z_2$  (рис.1.2).

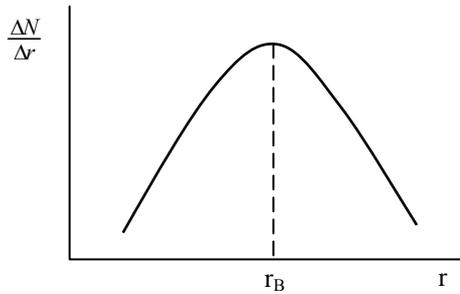
Полусплошные - пленки, на поверхности которых есть участки с  $z_1 = z_2$ , т.е. нарушается его сплошность. Полусплошные пленки формируются, например, на стадии коалесценции (слияния капель, микрочастиц), ионном селективном травлении тонких слоев.

Островковые или диспергированные пленки - покрытия, состоящие из изолированных микрочастиц (островков или кластеров).

В общем случае для полного описания состояния тонких пленок необходимо знать следующие их основные характеристики:

1. Степень покрытия подложки пленкой  $\theta$  (степень заполнения) - долю поверхности, занятой пленкой. Из определения следует, что  $0 < \theta \leq 1$ . При  $\theta = 1$  имеем сплошное покрытие.

2. Поверхностную плотность островков.



Различают среднюю плотность  $n_0 = N/S$  ( $N$ -число островков,  $S$ -площадь) и дифференциальную плотность  $n = dN/dS$  ( $dN$ -число островков, находящихся на площади  $dS$ ).

3. Кристаллическую структуру, степень дефектности, характер ее распределения по объему покрытия.

4. Функцию распределения островков по размерам  $f(r) = dN/dr$  ( $dN$ -число частиц, имеющих размер в пределах от  $r$  до  $r+dr$ ). Характерная для металлических островковых пленок функция распределения по размерам представлена на рис.1.4. Поверхности реальных тел, на которых формируется пленки, неоднородны. Поэтому распределение частиц металлической фазы по поверхности также неоднородно, а соответственно, неодинаковы и свойства пленок в отдельных локальных участках.

Рис.1.4 Распределение частиц конденсированной фазы по размерам;  $r_B$  - наиболее вероятный размер.

5. Форму и ориентацию кристаллографических осей зерен материала, микрочастиц.

Данные характеристики определяют только геометрические свойства пленки и для полного его описания необходима информация о химическом составе, структуре и свойствах материала подложки структуре и свойствах граничных слоев и других физико-химических параметрах системы.

## 2. ТЕОРИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНКИ

### 2.1. Падение частиц на подложку, адсорбция и термическая аккомодация, процессы при взаимодействии атомов, молекул и радикалов с поверхностью

Во всех теориях зародышеобразования первым этапом считается столкновение атомов или молекул пара с подложкой. В результате столкновения частицы пара могут адсорбироваться и прочно закрепиться на подложке, могут через конечный промежуток времени после адсорбции снова испариться, а могут и мгновенно упруго отразиться от подложки.

В общем случае незаряженные нейтральные частицы (НЧ) пара падают на поверхность с энергиями, значительно большими  $kT$ , где  $T$  – температура подложки. Поэтому возникает вопрос, сможет ли такая частица, например атом пара достаточно быстро прийти в равновесие с подложкой так, чтобы смогла произойти его адсорбция, или он отразится от подложки, не отдав ей при этом всей своей энергии. В последнем случае, коэффициент термической аккомодации, который определяется как

$$\alpha_T = (E_v - E_r) / (E_v - E) = (T_v - T_r) / (T_v - T), \quad (2.1)$$

будет меньше единицы.  $E_v$  – кинетическая энергия атома пара, падающего на подложку;  $E_r$  – энергия десорбированного атома до установления равновесия с подложкой;  $E$  – энергия десорбированного атома после установления равновесия с подложкой;  $T_v$ ,  $T_r$ ,  $T$  – соответствующие температуры.

Мак-Фи и Леннард-Джонс показали, что время, необходимое для того, чтобы падающий атом потерял свою избыточную кинетическую энергию и закрепился на подложке, порядка  $2/\nu$ , где  $\nu$  частота колебаний решетки в подложке. Таким образом, атом, столкнувшись с подложкой, за несколько колебаний решетки теряет почти всю свою избыточную энергию. Поэтому будем в дальнейшем полагать, что установление равновесия происходит мгновенно.

#### 2.1.1. Классификация процессов.

Процессы взаимодействия НЧ с поверхностью можно разделить на группы:

- процессы, происходящие на поверхности и в тонком приповерхностном слое и приводящие к адсорбции или отражению первичных НЧ, диффузии адсорбированных частиц, внедрению НЧ в приповерхностный слой, нагреву поверхности;
- эмиссионные процессы: эмиссия электронов, физическое и химическое распыление, десорбция первичных НЧ и слабосвязанных физически адсорбированных инородных частиц

#### 2.1.2. Отражение первичных НЧ.

а). Упругое отражение без изменения кинетической энергии НЧ.

Такой процесс наблюдается при энергии падающей на поверхность частицы  $E_0$  от 0,03 до 0,5 эВ. Коэффициент отражения составляет от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  в зависимости от типа НЧ и материала поверхности и растет в этих пределах с уменьшением поляризуемости НЧ.

б). Упругое отражение с обменом кинетической энергией.

Такой процесс наблюдается при  $E_0 < 0,5$  эВ. Коэффициент отражения лежит в интервале 0,8 – 0,95. Обмен энергией между НЧ и твердым телом возможен в том случае, когда падающая НЧ находится некоторое время в адсорбированном состоянии.

Для многоатомных НЧ в обмене энергией могут принимать участие не только кинетическая энергия, но и вращательная и колебательная. Коэффициент аккомодации в этом случае будет больше, чем для одноатомных НЧ и включает в себя три парциальных коэффициента, соответствующих каждому виду энергии. Для большинства металлических поверхностей при столкновении с молекулами  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_nH_m$ ,  $SF_6$  коэффициент аккомодации лежит в интервале 0,5 – 0,95. Максимальное значение, равное 0,98, он принимает для молекулы  $H_2O$ .

в). Неупругое отражение с поверхностной ионизацией.

Часть падающих НЧ может покинуть поверхность в ионизованном состоянии, т.е. приобрести или положительный или отрицательный единичный заряд.

Наиболее ярко положительная ионизация наблюдается при столкновении атомов щелочных металлов или их галогенидов (KF, KBr, KCl) с нагретыми поверхностями тугоплавких металлов. Например, при столкновении атомов K с поверхностью Pt, нагретой до температуры 1800 K, коэффициент ионизации (отношение числа отраженных ионов к числу падающих атомов) составляет 0,25.

Отрицательная ионизация наблюдается при столкновении электроотрицательных НЧ с нагретыми поверхностями. В этом случае частица захватывает с поверхности электрон. Типичные примеры таких НЧ – F, Cl, Br, O, NO,  $O_2$ .

г). Неупругое отражение с поверхностным тушением.

Если падающая НЧ находится в возбужденном состоянии, то в процессе отражения она переходит в основное с вероятностью близкой к единице.

#### 2.1.3. Эмиссия электронов.

Обнаружено два механизма эмиссии электронов при взаимодействии НЧ с поверхностями: потенциальная и кинетическая эмиссия. Потенциальная эмиссия происходит при условии, когда НЧ обладает внутренней энергией

$E_b$  (энергией возбуждения) и она превышает работу выхода электрона  $e\phi$ . Возбужденные НЧ имеют высокую поляризуемость (большой дипольный момент). При их приближении к поверхности на расстояние  $2 - 3 \text{ \AA}$  происходит полевое вырывание электрона и тушение частицы. Максимальная энергия эмитированного электрона равна  $E_b - e\phi$ . Коэффициент эмиссии при столкновении метастабильных возбужденных атомов Ag и He с поверхностью металлов порядка 0,05, с поверхностью полупроводников – 0,001.

Кинетическая эмиссия происходит, если не выполняется условие для потенциальной и кинетической энергии частицы  $E_0$  превышает 500 эВ. Механизм эмиссии сводится к ударной ионизации частицы поверхности. Коэффициент эмиссии растёт от  $10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  при облучении металлов атомами Ag с  $E_0$  от 0,7 до 2 кэВ.

#### 2.1.4. Физическое распыление поверхности.

Это процесс удаления (выбивания) с поверхности атомов (молекул, радикалов), принадлежащих материалу поверхности, под действием падающих НЧ. Процесс относится к пороговым, т.к.  $E_0$  должна быть больше или равна энергии связи частиц поверхности  $E_{св}$ . Для очень широкого круга материалов поверхности (от Be до Au)  $E_{св} = 15 - 30 \text{ эВ}$ . При  $E_0 > E_{св}$  коэффициент распыления весьма низок и может достигать  $10^{-3} - 10^{-4}$  из-за низкой энергии НЧ. Процесс можно наблюдать лишь при использовании ионно-лучевых, ионно-плазменных и ионных источников НЧ.

#### 2.1.5. Десорбция слабосвязанных инородных частиц.

Это процесс удаления с поверхности физически адсорбированных инородных частиц, т.е. частиц с энергией связи  $E_{св} = 0,01 - 0,5 \text{ эВ}$ . Процесс относится к пороговым, т.к.  $E_0$  должно превышать  $E_{св}$ . При их отличии на порядок и более вероятность десорбции превышает 0,5.

#### 2.1.6. Адсорбция падающих НЧ.

Это процесс прилипания падающих НЧ к поверхности под действием сил связи (притяжения).

Силы связи при адсорбции.

При приближении НЧ к поверхности на расстояние меньше  $10 \text{ \AA}$  между ней и частицами поверхности возникают силы взаимодействия. Различают три предельных типа сил взаимодействия, приводящих к адсорбции: силы Ван-дер-ваальса, обменные и гетерополярные.

Адсорбцию под действием сил Ван-дер-ваальса называют физической. Силы Ван-дер-ваальса – это электростатически наведенные силы, обусловленные деформацией внешних электронных оболочек. Они относятся к слабым силам. Энергия связи под действием этих сил составляет  $0,01 - 0,3 \text{ эВ}$  в зависимости от материала поверхности и рода НЧ. Силы проявляются при приближении НЧ к поверхности на расстояние  $3 - 10 \text{ \AA}$  и относятся к дальнедействующим. Особенностью этих сил является отсутствие у них активационного барьера. Силами Ван-дер-ваальса в основном обусловлена физическая адсорбция органических молекул, атмосферных частиц, многоатомных молекул и инертных газов.

Силы Ван-дер-ваальса в свою очередь делятся на ориентационные, индукционные и дисперсионные. Ориентационные силы возникают между частицами с постоянными дипольными моментами. Индукционные силы возникают между частицами с постоянным и наведенным дипольным моментом или наведенным зарядом (для металлических и полупроводниковых поверхностей). Дисперсионные силы возникают при корреляции между флуктуирующими дипольными моментами.

При физической адсорбции инертных газов, а также молекул  $N_2$ ,  $O_2$ , и  $H_2$  преобладают дисперсионные силы. При физической адсорбции молекул  $H_2O$ ,  $CO$ , и  $NH_3$  преобладают ориентационные силы.

Адсорбция под действием обменных сил называется химической или слабой хемосорбцией. Обменные силы возникают при перекрытии электронных оболочек взаимодействующих частиц и обусловлены электронными переходами между НЧ и частицей поверхности. Эти силы проявляются при расстояниях  $1 - 3 \text{ \AA}$  и относятся к короткодействующим. Обменные силы приводят к образованию химической ковалентной связи между НЧ и частицей поверхности. Такая связь образуется двумя электронами с противоположными спинами, принадлежащими двум атомам. Энергия связи – единицы эВ. Для НЧ, совпадающих с материалом поверхности, энергия связи может достигать  $30 \text{ эВ}$ .

Для молекулярных НЧ возникновение обменных сил требует энергии активации (например, для разрыва замкнутых поверхностных связей или диссоциации падающей НЧ). Для идеальных поверхностей, например, поверхности Si, полученной сколом в вакууме, химическая адсорбция атомов металла происходит без подвода энергии активации. Причем прочность соединения (силицид) выше прочности каждого из материалов в отдельности.

Адсорбция под действием гетерополярных (или кулоновских) сил называется сильной хемосорбцией. Гетерополярные силы возникают при передаче электрона от НЧ к поверхности или наоборот. На поверхности образуется слой ионов, который индуцирует в материале поверхности заряд обратного знака. Под действием гетерополярных сил возникает ионная связь. Энергия связи превышает эту величину для обменных сил и составляет единицы эВ. Для возникновения гетерополярных сил НЧ должна приблизиться к поверхности на  $1 - 2 \text{ \AA}$ .

#### 2.1.7. Потенциальные кривые адсорбции. Десорбция и миграция.

Процесс адсорбции НЧ хорошо иллюстрируется потенциальными кривыми адсорбции, показывающими зависимость потенциальной энергии  $W$  НЧ от ее расстояния  $r$  до поверхности (рис. 2.1).

На участках кривых 1 и 2, где  $dW/dr > 0$  действуют силы притяжения, при обратном знаке производной – силы отталкивания.

Адсорбция, описываемая кривой 1, происходит при столкновении с поверхностью НЧ, не обладающих внутренней энергией (энергия возбуждения и диссоциации). Примерами таких частиц могут быть молекулы  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,

$H_2O$  и т.д., атомы инертных газов, атомы металлов и полупроводников, если материал поверхности не совпадает с родом НЧ. Адсорбция, описываемая кривой 2, происходит для НЧ, имеющих внутреннюю энергию. Такими НЧ являются возбужденные химически устойчивые молекулы, молекулярные радикалы в основном и возбужденном состоянии, атомы, обладающие свободными химическими связями (например, N, O, H, OH) и способные образовать химическое соединение с частицами поверхности.

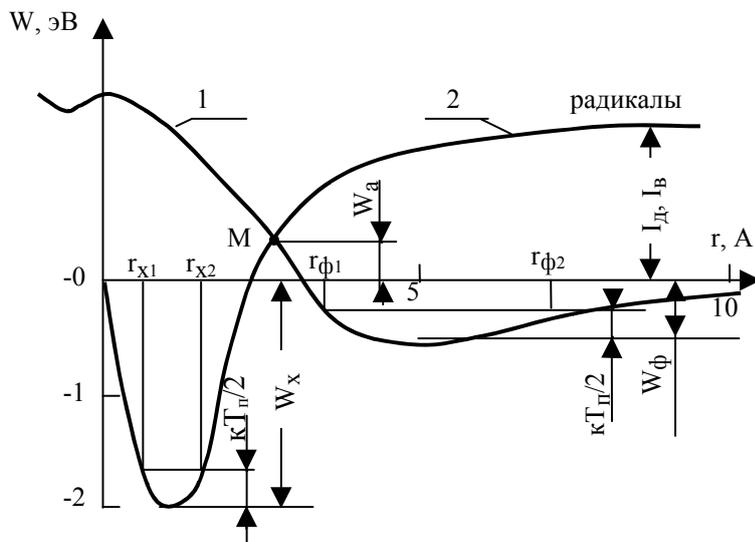


Рис. 2.1. Потенциальные кривые адсорбции: 1 – кривая физической адсорбции; 2 – кривая химической адсорбции;  $W_\phi$  и  $W_x$  – глубина потенциальной ямы или энергия связи для физической и химической адсорбции соответственно;  $W_a$  – энергия активации;  $I_d$  и  $I_b$  – энергия (потенциал) диссоциации и возбуждения соответственно.

Рассмотрим особенности адсорбции НЧ, используя кривые рис. 2.1.

#### а). Физическая адсорбция.

В зависимости от  $E_0$  падающей НЧ возможны следующие случаи:

- $E_0 > W_\phi$ . В этом случае произойдет упругое отражение без передачи кинетической энергии. НЧ совершит одно колебание в потенциальной яме и покинет поверхность. Период колебания  $t_0$  порядка  $10^{-12}$  с. Если  $E_0$  близок  $W_\phi$ , то НЧ совершит от 2 до  $10^3$  колебаний с уменьшающейся амплитудой и произойдет ее упругое отражение с передачей кинетической энергии.
- $E_0 \gg W_\phi$  и  $W_a$ . В этом случае произойдет внедрение НЧ в поверхность, которое может с малой вероятностью сопровождаться процессом физического распыления или эмиссии электрона.
- $E_0$  равна или немного превышает величину  $(W_\phi + W_a)$ . В этом случае частица достигнет точку М, где возможна ее диссоциация и переход полученных радикалов на кривую 2.
- $E_0 < W_\phi$ . В этом случае произойдет физическая адсорбция. НЧ будет колебаться в потенциальной яме с конечной установившейся амплитудой  $r_{\phi1} - r_{\phi2}$ . НЧ увеличит или уменьшит свою кинетическую энергию в зависимости от температуры поверхности.

Адсорбция характеризуется понижением свободной энергии поверхности и убывлю энтропии из-за потери некоторых степеней свободы НЧ. В результате адсорбция является экзотермическим процессом и сопровождается выделением тепла. Теплота физической адсорбции  $Q_a$  зависит от сорта НЧ и материала поверхности и не превышает  $10^8$  Дж/кмоль. Например, при адсорбции на углерод паров воды  $Q_a = 0,9 \cdot 10^8$  и азота –  $0,1 \cdot 10^8$  Дж/кмоль.

Частица, попавшая в потенциальную яму, будет находиться в ней промежуток времени, называемый временем адсорбции  $t_a$ .

$$t_a = t_0 \exp(Q_a/RT)$$

Например, для НЧ воздуха при  $T = 293$  К  $t_a$  порядка  $10^{-10}$  с, а при  $T = 77$  К (температура жидкого азота  $t_a$  порядка секунды. Для паров воды  $t_a$  порядка  $10^2$  с при комнатной температуре.

По истечении времени  $t > t_a$  происходит самостоятельная десорбция НЧ с поверхности. Если частица покинула поверхность за время  $t_0 < t < t_a$ , то этот процесс называют вынужденной десорбцией. Вынужденная десорбция может произойти только при передаче адсорбированной НЧ кинетической энергии путем столкновения с ней другой частицы. Такими частицами могут быть налетающие на поверхность ионы, атомы, молекулы, радикалы, фотоны, электроны. Следует отметить, что при столкновении адсорбированной НЧ с электроном или фотоном наиболее вероятны процессы возбуждения и диссоциации и в итоге переход НЧ на кривую 2.

Глубина потенциальной ямы неоднородна вдоль поверхности. Особенно это проявляется для физически и механически неоднородных поверхностей. Даже для идеальных поверхностей глубина потенциальной ямы больше в местах, соответствующих центрам поверхностных частиц. По этой причине физически адсорбированная НЧ может перемещаться (мигрировать) по поверхности, периодически перескакивая из одной более глубокой ямы в другую. Такой процесс называют миграцией адсорбированных частиц. Время нахождения НЧ в одной яме (время между скачками) называют временем миграции  $t_m$ . Его величину можно оценить по формуле

$$t_m = t_0 \exp(Q_m/RT),$$

где  $Q_m$  – теплота миграции.  $Q_m < Q_a$  и зависит от типа решетки и степени неидеальности поверхности, возраста с ростом последней. Например, для идеальной кубической решетки  $Q_m = 0,5Q_a$  и число скачков  $n$  за время адсорбции  $n = t_a/t_m = 10^7$ . Путь, пройденный частицей за время адсорбции,  $L = nD = 0,5$  см при  $D = 5 \text{ \AA}$ , где  $D$  – постоянная решетки. Для неидеальных поверхностей с высокой плотностью поверхностных дефектов и механической неоднородностью минимумы  $W_\phi$  могут быть аномально большими. Это приводит к резкому росту  $t_a$  и  $t_m$ .

Миграция – один из ключевых моментов механизма образования пленочных покрытий на поверхности.

б). Химическая адсорбция.

В зависимости от  $E_0$  падающей НЧ возможны следующие случаи:

- $E_0 > W_x + I_d$  ( $I_b$ ). НЧ упруго или неупруго отразится от поверхности с передачей или нет кинетической энергии.
- $E_0 \gg W_x + I_d$  ( $I_b$ ). Произойдет внедрение НЧ в приповерхностный слой.
- $E_0 < W_x + I_d$  ( $I_b$ ). Произойдет химическая адсорбция НЧ с установившейся конечной амплитудой колебаний  $\gamma_{x1} - \gamma_{x2}$ .

Теплота химической адсорбции в 2–5 раза больше чем физической. Время адсорбции и миграции на несколько порядков выше. Вероятность самопроизвольной десорбции очень мала. Для вынужденной десорбции необходима энергия  $W_x + W_a$  или  $W_x + I_d$ , что значительно больше нежели в случае физической адсорбции.

Пересечение кривых 1 и 2 (т. М рис. 2.1) позволяет для нерадикальных НЧ ступенчато переходить от физической к химической адсорбции, преодолев активационный барьер ( $W_a$  плюс потенциальная энергия частицы в яме) за счет получения энергии от внешних частиц, включая и частицы твердого тела. В последнем случае это возможно при нагреве поверхности. Конечно, процесс перехода из физической ямы в химическую сопровождается диссоциацией НЧ.

### 2.1.8. Внедрение НЧ (Атомная имплантация).

Процесс наблюдается при  $E_0$  больше единиц эВ. Глубина внедрения ограничивается в основном потерями энергии в процессах упругого рассеяния НЧ при их движении и составляет 5–100  $\text{\AA}$  при  $E_0 = 10 - 50$  эВ. Концентрация внедренных НЧ по направлению, перпендикулярному к поверхности, плавно спадает от максимального значения на поверхности.

### 2.1.9. Диффузия адсорбированных НЧ и растворение газов.

При взаимодействии стационарного потока НЧ с поверхностью на ней устанавливается некоторая поверхностная плотность  $N_s$  адсорбированных частиц. Величина  $N_s$  зависит от материала поверхности, степени идеальности и температуры, сорта и плотности потока НЧ. При достаточно интенсивных потоках НЧ адсорбированные частицы могут образовывать сплошной моноатомный слой (порядка  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). Дальнейший рост плотности потока НЧ может привести к многослойной адсорбции. Указанное создает необходимые условия для диффузии адсорбированных частиц в глубь материала поверхности.

Процесс диффузии хорошо описывается законами Фико:

$$I = -D(dN/dx),$$

$$\partial N/\partial t = D(\partial^2 N/\partial x^2),$$

где  $I$  – плотность диффузионного потока,  $D$  – коэффициент диффузии,  $N$  – объемная плотность частиц в поверхностном слое,  $x$  – координата вглубь твердого тела.

Граничным условием для решения системы уравнений является то, что  $N(0,t) = N_s = \text{const}$  и при бесконечно большом времени  $N$  не может превысить величину  $N^*$ , где  $N^*$  – предельная растворимость данного сорта НЧ и данным материалом поверхности.

Решение уравнений Фико в рассматриваемом случае имеет вид:

$$N(x,t) = N_s \cdot \text{erfc}[(x/2) (Dt)^{-0,5}]$$

Графически вид решения представлен на рис. 2.2.

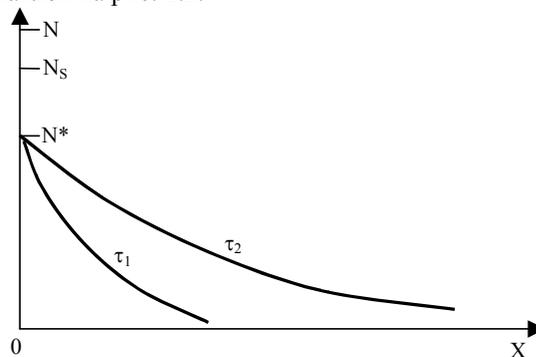


Рис. 2.2. Распределение плотности диффундированных в поверхность НЧ для различных моментов времени. Здесь  $\tau_2 > \tau_1$ .

Основной трудностью расчета  $N(x, t)$  является то, что далеко не всегда известна величина  $N^*$ , которая зависит от сорта НЧ, материала, структуры и температуры поверхностного слоя, а также то, что величина  $D$  зависит от большого числа факторов и параметров процесса. А именно,  $D$  пропорционален  $\exp(-1/T)$ , зависит от материала

поверхности и сорта НЧ, кристаллографической ориентации поверхности, степени кристалличности (размер зерен, плотность и вид дефектов), механических напряжениях поверхностного слоя.

Практический интерес представляют случаи долговременного контакта поверхностей с газовыми средами, когда концентрация продифундировавшихся частиц достигла  $N^*$ . Для металлов с гомополярной связью величину  $N^*$  можно рассчитать по формуле:

$$N^* = N_0 p^{1/n} \exp(\pm Q_s/RT),$$

где  $N_0$  – постоянный коэффициент, определяемый сортом НЧ,  $Q_s$  – энергия активации при растворении,  $n$  – число атомов в молекуле, знак (+) для НЧ, образующих химическое соединение, знак (–) для НЧ, образующих истинные растворы.

В металлах газы растворяются в атомарном состоянии и перед растворением происходит диссоциация НЧ. Величина  $N^*$  измеряется в единице (атом НЧ/атом материала поверхности) и может принимать значения от близкой к нулю (например, пары Al – N<sub>2</sub> и Ag – N<sub>2</sub>) до типичных значений порядка  $10^{-2} - 10^{-4}$ . Максимальные значения  $N^*$  достигается для пары Ti – H<sub>2</sub>, изменяющееся от 1 до 8 с понижением температуры от 700 °С до 0 °С.

Для материалов с ионной связью (например, LiF) или ковалентной связью (например, Si) растворение НЧ может происходить в молекулярном состоянии. Для таких материалов зависимость  $N^*(T)$  сложнее, нежели рассмотренная выше. Например, предельная растворимость As и P в Si имеет максимум  $2 \cdot 10^{-2}$  атом/атом при температуре 1150 °С.

### 2.1.10. Химическое травление (распыление).

Это процесс удаления с поверхности частиц, принадлежащих материалу поверхности, в результате химических реакций между адсорбированными НЧ и частицами поверхности.

Необходимым условием процесса является возможность образования «летучих» и стабильных при температуре поверхности Тп химических соединений. Термин «летучее» соединение означает, что при Тп продукт реакции испаряется с поверхности, т.е. химическое травление возможно при Тп больше или равной температуре кипения соединения.

Большинство металлов, полупроводников, а также их оксиды и нитриды образуют «летучие» соединения с относительно низкой температурой кипения с продуктами диссоциации фтор- и хлорсодержащих газов (CCl<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, BCl<sub>4</sub> и т.д.). Летучими соединениями являются: AlCl<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, TiF<sub>4</sub>, MoF<sub>6</sub>, AuCl<sub>3</sub> и т.д. Температура кипения этих соединений лежит в интервале от 180 К (AlCl<sub>3</sub>) до 557 К (TiF<sub>4</sub>).

Реакции с образованием летучих соединений могут идти как с участием радикалов, падающих на поверхность, так и с участием молекул, физически адсорбированных на поверхности. В последнем случае должен происходить переход от физической к химической адсорбции путем стимуляции диссоциации потоками электронов, фотонов, ионов.

### 2.1.11. Нагрев поверхности.

Ряд из выше перечисленных процессов взаимодействия НЧ с поверхностью сопровождается выделением тепла. А именно, процесс неупругого отражения, физического распыления, атомной имплантации, адсорбции, химического распыления. Поскольку эти процессы происходят или на поверхности или на очень малых глубинах, меньших 0,01 мкм, то энерговыделение можно считать поверхностным. В уравнении теплопроводности необходимо решать одномерную задачу. Решение уравнения теплопроводности всегда приводит к тому, что максимальная температура достигается на поверхности.

В некоторых случаях химического распыления, а также для процессов поверхностной ионизации и эмиссии электронов происходит снижение температуры поверхности. В этих случаях количество выделенной падающими НЧ энергии меньше энергии затраченной на образование летучих продуктов или ионизацию.

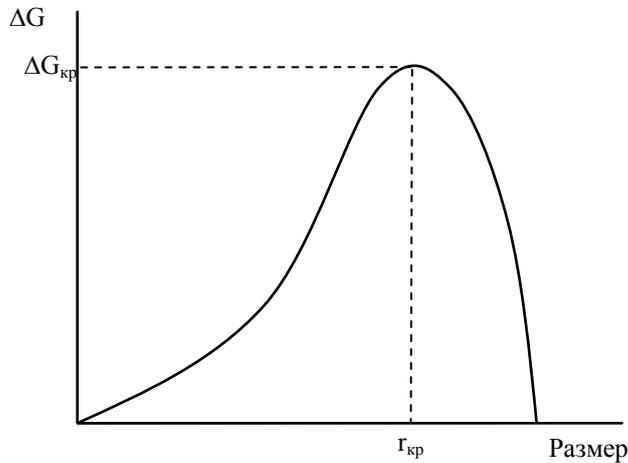
## 2.2. Процесс зародышеобразования

Адсорбированные атомы могут мигрировать по поверхности, сталкиваясь с другими атомами могут объединяться в малые частицы (кластеры) или иначе называемые зародышами. Они, по сравнению с отдельными атомами, должны быть более устойчивы к повторному испарению. В большинстве теорий постулируется, что как только зародыш достигнет определенной критической величины, в среднем, он уже не распадается на отдельные атомы, а растет.

Существуют две основные теории зародышеобразования в тонких пленках, основанные на капиллярной и атомной моделях, которые отличаются в подходе к вычислению энергии образования зародышей. Существует и третья заслуживающая внимания модель, в которой подчеркивается возможность испарения кластеров с подложки. Капиллярная модель предсказывает, что изменение свободной энергии при образовании зародыша имеет максимум, т.е. зародыш по мере роста и прохождения через критический размер имеет минимум устойчивости по отношению к диссоциации в паровую фазу. Максимум свободной энергии получается в результате конкуренции двух параметров: очень большого отношения поверхности к объему в малых зародышах, из-за которого их устойчивость уменьшается и наличия энергии конденсации (энергии связей между атомами), увеличивающей устойчивость зародышей с увеличением их размера (рис. 2.3). Таким образом, зародыши, превысившие критический размер, быстро повышают свою устойчивость с каждым присоединенным атомом, и процесс их разрушения и испарения становится маловероятным. На процесс повторного испарения очевидно определяющим образом влияет температура подложки, если нет других энергетических воздействий на поверхность. В эксперименте соответствующую температуру при которой начинает наблюдаться конденсат называют критической  $T_0$ . При  $T < T_0$  среднее время жизни адсорбированного атома настолько велико, что все атомы попадающие на подложку, захватываются устойчивыми

зародышами и конденсация с самого начала является полной, т.е. коэффициент прилипания  $\alpha_s = 1$  даже при времени наблюдения близком к нулю.

Поэтому, зависимость массы конденсата от времени с момента начала процесса нанесения пленки будет линейной (рис. 2.4). В эксперименте выявление этой линейности разумеется в сильной степени зависит от чувствительности приборов, используемых для измерения скопированного вещества. При  $T > T_0$  в начальный период времени конденсация является неполной, т.е.  $\alpha_s < 1$  и по мере накопления на поверхности зародышей с размером больше критического, усиливается захват атомов и присоединение их к растущим зародышам и конденсация стано-



вится полной и рассматриваемые зависимости выходят на линейный участок (рис. 2.4).

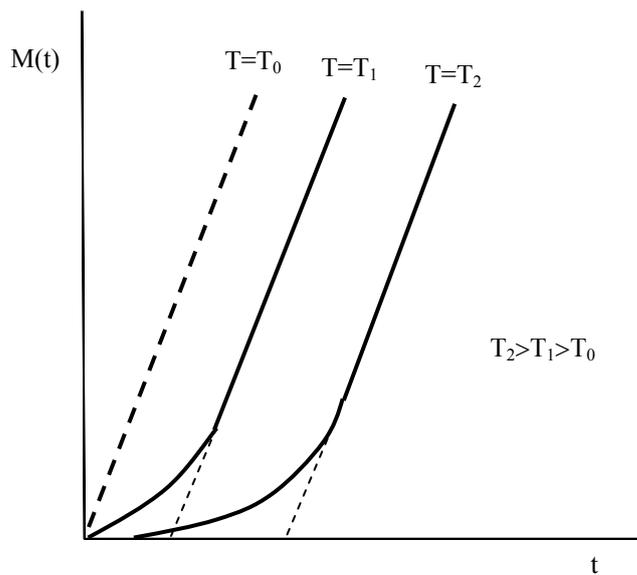


Рис. 2.3. Зависимость свободной энергии образования зародыша от его размера.

Рис. 2.4. Зависимость массы скопированного вещества от времени при разных температурах подложки.

При увеличении температуры подложки степень пересыщения понижается, среднее время жизни адсорбированного атома уменьшается, а коэффициент поверхностной диффузии адатомов увеличивается. Рассмотрение этих эффектов в теориях позволяет определить следующие критические температуры:

- «критическая температура конденсации», выше которой невозможно наблюдать появление осадка, т.к.  $\alpha_s \ll 1$ ,  $t_a$  мало и площадь поверхности, покрытая зародышами и связанными с ними зонами захвата мала; при температуре выше критической конденсацию наблюдать невозможно, при температуре ниже критической она происходит быстро; с критической температурой конденсации связана температура  $T_0$ , выше которой конденсация в начальный период времени неполная, а ниже – полная с самого начала;

- температуры «переходов», соответствующие изменению размера критического зародыша, температуры «переходов» можно наблюдать только размер критического зародыша мал и добавление еще одного атома существенно меняет размер зародыша и следовательно его устойчивость;

- температура «эпитаксии», выше которой наблюдается эпитаксиальный рост осадка на монокристаллической подложке; температура «эпитаксии» в сильной степени зависит от скорости осаждения и состояния поверхности подложки.

По-видимому, наилучшей методикой изучения зародышеобразования является проведение процесса осаждения внутри электронного микроскопа, т.к. это дает возможность непосредственно наблюдать за образованием кластеров и измерять их размеры.

Размер критического зародыша и следовательно зернистость пленки сильно зависят от природы металла, для тугоплавких металлов (с высокой температурой кипения), таких как W, Mo, Ta, Pt и Ni, даже очень маленькие зародыши являются устойчивыми. У металлов с низкой температурой кипения, таких как Cd, Mg, и Zn, зародыши должны стать достаточно большими, прежде чем они станут устойчивыми, их устойчивость с увеличением размера растет очень медленно, диссоциация или повторное испарение при этом остаются вероятными. Критические зародыши должны иметь большие размеры, если поверхностная энергия конденсируемого материала велика, а материала подложки мала.

Чем сильнее связь между адатомами и подложкой, тем меньше критический зародыш и тем больше частота зародышеобразования.

Увеличение температуры подложки приведет к увеличению размера критического зародыша. Кроме того, островковая структура будет сохраняться до больших средних толщин, чем те, которые соответствуют низким температурам.

Увеличение скорости осаждения приводит к увеличению скорости зародышеобразования и к образованию более мелких островков. Непрерывная пленка образуется при меньших толщинах. Зависимость слабая и эффект заметен только при изменении скорости на несколько порядков.

### 2.3. Этапы и четыре стадии формирования пленки

Теория зародышеобразования и электронно-микроскопические наблюдения позволяют выделить последовательность следующих этапов образования зародышей и роста пленки вплоть до образования непрерывной пленки:

1. Появление адсорбированных атомов.
2. Образование субкритических кластеров разного размера.
3. Образование зародышей критического размера (этап зародышеобразования).
4. Рост этих зародышей до сверхкритических размеров с результирующим обеднением адатомами зон захвата вокруг зародышей. Образование критических зародышей на площадях не обедненных адатомами.
5. Зародыши соприкасаются друг с другом и срастаются, с образованием нового островка, занимающего площадь меньше, чем сумма площадей объединившихся зародышей, это приводит к увеличению свободной поверхности подложки.
6. Атомы адсорбируются на этих освободившихся участках, и наступает процесс «вторичного» образования зародышей.
7. Большие островки срастаются, оставляя каналы или полости в пленке.
8. Каналы и полости заполняются в результате вторичного зародышеобразования и в конце концов образуется сплошная пленка.

Основные этапы схематически показаны на рис. 2.5.

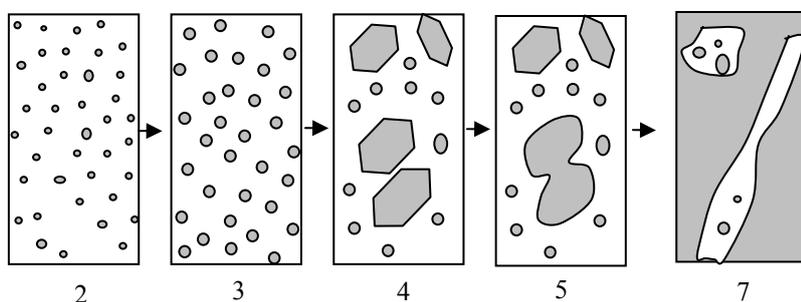


Рис. 2.5. Этапы формирования пленки.

Можно выделить 4 стадии процесса роста пленки (по Пэшли):

- образование зародышей и островковой структуры (1 – 4 этапы);
- срастание или коалесценция островков (5 и 6 этапы);
- образование каналов (7 этап);
- формирование непрерывной пленки (8 этап).

#### Образование зародышей и островковой структуры.

Наименьшие зародыши, которые можно заметить в электронный микроскоп имеют размер  $\approx 20 \text{ \AA}$ . Зародыши растут в трех измерениях, но рост вдоль поверхности подложки как правило значительно более быстрый чем по нормали. Это обусловлено доминирующей ролью в процессе роста поверхностно диффундирующих адсорбированных атомов в сравнении с ролью атомов приходящих на зародыш непосредственно из паровой фазы. Для Ag или Au, конденсирующихся на подложку  $\text{MoS}_2$  при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , концентрация первоначальных зародышей составляет  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , а минимальная диффузионная длина  $\approx 500 \text{ \AA}$ .

#### Коалесценция островков.

На рис. 2.6 показана коалесценция двух круглых островков.

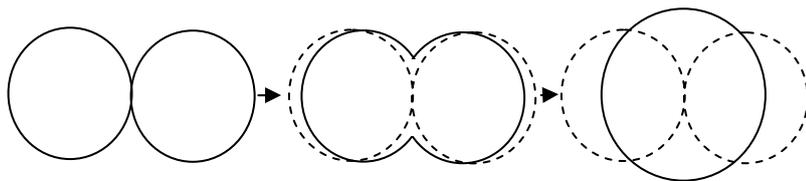


Рис. 2.6. Схема изменения формы островков в процессе их коалесценции.

Коалесценция длится менее 0,1 с для малых зародышей и характеризуется уменьшением полной площади проекции зародышей на подложку и увеличением их по высоте. Зародыши с четко выраженными кристаллографическими формами в процессе срастания округляются. Получившийся островок снова принимает кристаллографическую форму, если он достаточно долгое время не взаимодействует с соседними островками. На стадии зародыше-

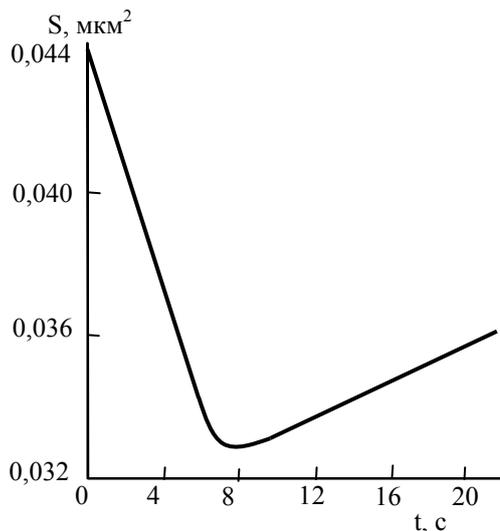
образования кристаллики, в основном, имеют форму треугольника, после коалесценции приобретают форму шестиугольника, но часто с дефектами.

Процесс коалесценции приводит к увеличению свободной поверхности подложки, и к образованию вторичных зародышей между островками. Этот эффект становится заметным, когда первичные островки вырастают до размеров  $\approx 1000 \text{ \AA}$ , и продолжается до тех пор пока не образуется пленка без дырок.

Основным механизмом переноса массы при коалесценции является поверхностная диффузия, второстепенным – объемная. Образование шеек при коалесценции происходит за короткое время около 0,06 с.

Движущей силой коалесценции является уменьшение поверхностной энергии. После того, как при коалесценции произошло основное уменьшение поверхностной энергии, дополнительное ее уменьшение происходит за счет образования граничных плоскостей с предпочтительной кристаллографической ориентацией. Островок, образующийся в ходе слияния, продолжает менять свою форму в течение довольно длительного времени (рис.2.7).

Рис.2.7. Изменение площади составного островка Au во время коалесценции и после нее на подложке MoS<sub>2</sub> при 400 °С.



#### Образование каналов.

По мере роста островков степень округления после срастания островков уменьшается. Значительные изменения формы ограничиваются областями в непосредственной близости от места соединения. Поэтому островки вытягиваются и образуют сетчатую структуру, в которой конденсированный материал разделен длинными, узкими каналами неправильной формы, шириной 50 – 200 Å. Зарастание каналов происходит по механизму образования вторичных зародышей, их роста и при прикосновении к стенкам канала образуются мостики, которые быстро разрастаются. В результате образуется пленка со множеством мелких дырок, зарастание которых происходит по аналогичному механизму через образования вторичных зародышей, их срастания, присоединения к пленке, очищение дырки и вновь образования вторичных зародышей и т.д. до полного заполнения дырки.

На стадии роста пленки, характеризующейся образованием каналов и дырок, вторичные зародыши и островки объединяются с массивными областями относительно быстро, менее чем за 0,1 с.

#### Формирование сплошной пленки

Общий механизм роста поликристаллических слоев похож на механизм роста эпитаксиальных пленок, за исключением того, что срастающиеся островки в этом случае имеют произвольную относительную ориентацию, подчиняющуюся случайному закону распределения. Во время срастания происходит рекристаллизация, поэтому размер зерен растет.

Эпитаксия – это ориентированный или монокристаллический рост пленки. Эпитаксия значительно представлена в технологии микроэлектроники и имеет две основные разновидности:

- автоэпитаксия, ориентированный или монокристаллический рост материала на подложке из того же материала;
- гетероэпитаксия, это ориентированный или монокристаллический рост материала на подложке из другого материала.

Эпитаксиальное выращивание весьма сложный и многофакторно обусловленный процесс. Основные условия, как следует из теоретических и экспериментальных исследований, следующие:

- высокая температура подложки – малые температуры подложки уменьшают отношение скорости эпитаксиального зарождения к скорости неориентированного роста; увеличение температуры активизирует процесс осаждения атомов в позициях, сопряженных с кристаллической решеткой подложки, приводит к увеличению поверхностной и объемной диффузии, способствующих сглаживанию несоответствия, которые возникают при росте соседних зародышей; величина температуры эпитаксии зависит от многих параметров критичных для механизма формирования пленки;

- низкие пересыщения – при низких пересыщениях только отдельные места могут действовать как центры зарождения, тогда как при высоких пересыщениях вероятно более беспорядочное, случайное зарождение.

## 2.4. Образование дефектов в процессе роста пленок

### 2.4.1. Дислокации и дефекты упаковки.

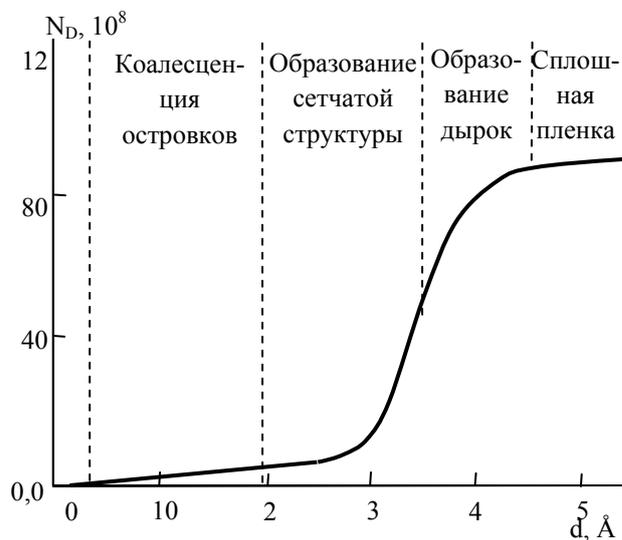
Дислокации и дефекты упаковки вакансионного и междоузельного типов являются наиболее часто встречающимися дефектами в поликристаллических и монокристаллических пленках. Плотность дислокаций обычно составляет  $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

Основные механизмы появления дислокаций:

- 1) при срастивании двух островков с кристаллическими решетками, слегка повернутыми относительно друг друга, образуется субграница, состоящая из дислокаций;
- 2) т.к. подложка и пленка обычно имеют разные параметры решетки, это приводит к смещению атомов пленки и подложки друг относительно друга, разным в разных островках, что может привести к образованию дислокаций при срастании островков;
- 3) напряжения в пленках могут привести к возникновению дислокаций на краях дырок и границе с подложкой;
- 4) дислокации, оканчивающиеся на поверхности подложки, могут продолжаться в пленку;
- 5) при коалесценции островков с дефектами упаковки.

Если измерять плотность дислокаций в процессе роста, окажется, что большинство дислокаций вводится в пленку на стадии образования каналов и дырок (рис. 2.8). Большинство дислокаций на этой стадии роста появляется из-за несоответствия решеток пленки и подложки и вероятно возникающими напряжениями и соответствующими упругими деформациями.

Рис.2.8. Качественная зависимость плотности дислокаций от толщины пленок золота, осажденных на подложке  $\text{MoS}_2$  при  $300^\circ\text{C}$ .



Вакансии могут возникать по разным причинам, в том числе и из-за замуровывания при быстрой конденсации. Примеси очевидно определяются технологической чистотой процесса. Природа междоузельных дефектов не менее многофакторна, чем и природа вакансий.

### 2.4.2. Границы зерен.

В общем случае, в тонких пленках границы зерен занимают большую площадь, чем в массивных образцах материала, т.к. средний размер зерна в пленках меньше. Размер зерна зависит от условий осаждения и температуры отжига (рис. 2.9).

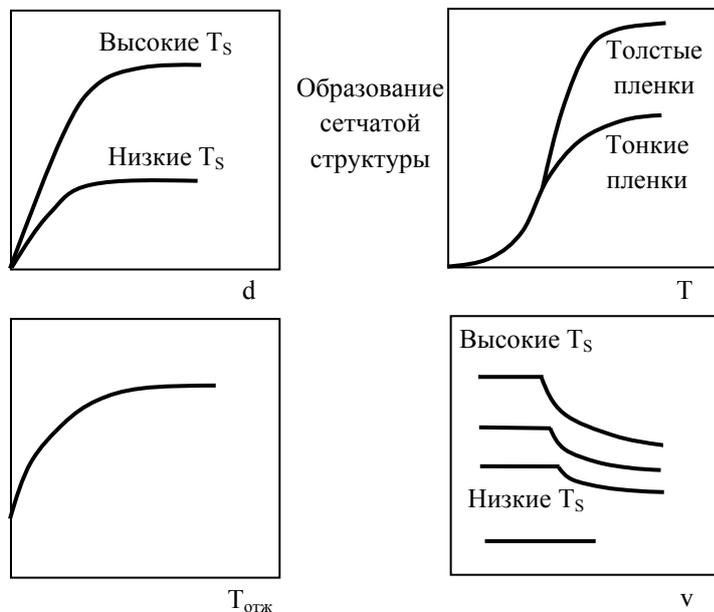


Рис.2.9. Зависимость размера кристаллитов от толщины пленки  $d$ , температуры подложки  $T_s$ , температуры отжига  $T_{отж}$  и скорости осаждения  $v$ .

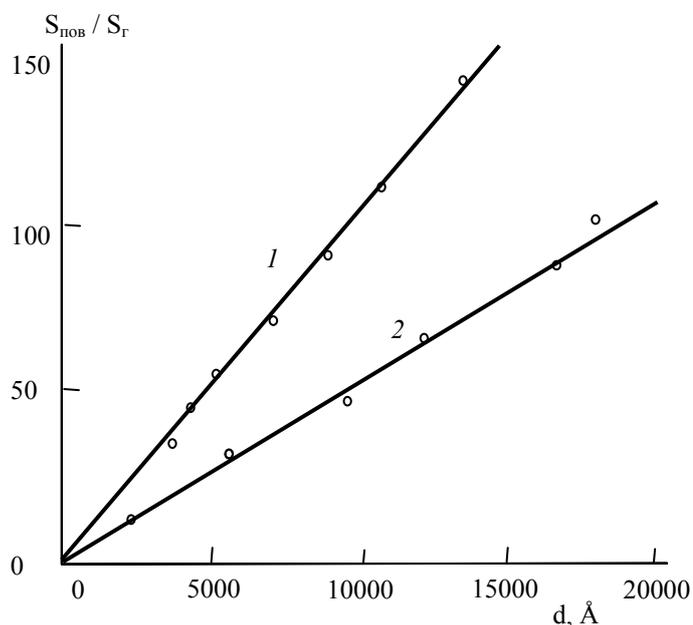
Как видно из представленных зависимостей, зерна перестают расти при достижении некоторых значений параметров осаждения. Зависимость размера кристаллитов от толщины пленки свидетельствует о том, что после достижения определенной толщины, новые зерна будут зарождаться поверх старых. Размер зерна увеличивается при увеличении температуры подложки или температуры отжига, т.к. при этом увеличивается поверхностная подвижность; в результате происходит уменьшение полной энергии пленки за счет уменьшения площади границ между зернами. Зависимость размера кристаллитов от скорости осаждения объясняется тем, что при больших скоростях конденсации затрудняется процесс поверхностной миграции атомов (основного механизма роста зерен), т.е. происходит некоторый эффект «замуровывания».

### 2.4.3. Площадь поверхности и шероховатость.

В пленке достигается минимум полной энергии в том случае, если площадь ее поверхности поддерживается минимально возможной, т.е. если поверхность представляет собой идеальную плоскость. На практике, в силу известного «островкового» механизма роста, поверхность всегда имеет некоторую шероховатость. Процесс миграции по поверхности частиц очевидно способствует некоторому сглаживанию поверхности.

Экспериментально наблюдалось, что наибольшая площадь поверхности, измеренная с помощью адсорбции газа, получается при нанесении пленки в условиях низкой поверхностной подвижности атомов, т.е. при низких температурах подложки. Показано, что в этих условиях площадь поверхности увеличивается с толщиной пленки линейно и отношение площади поверхности к геометрической площади может быть больше 100 (рис. 2.10).

Рис.2.10. Зависимость отношения площади поверхности к геометрической площади от толщины пленки никеля при их нанесении на подложку с температурой около 25 °С; 1 – нанесение в атмосфере азота при давлении 1 Торр,



Линейное увеличение площади поверхности с толщиной пленки означает, что пленка пористая и адсорбируемый газ может проникать даже в самые нижние слои. Зависимость  $I$  (осаждение в атмосфере азота) значительно более сильная, ее можно объяснить возникновением конденсата пара у поверхности, т.е. образование мелких частиц (кластеров) упаковка которых на поверхности приводит к образованию более пористой структуры.

### 3. СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК

#### 3.1. Механические свойства пленок

##### Адгезия.

Одним из основных факторов, определяющих долговечность и надежность покрытия, является адгезия, т.е. сила связи с подложкой.

Простой и эффективный метод определения величины адгезии заключается в наложении на поверхность пленки специальной испытательной липкой ленты для последующего исследования процесса отрыва. При слабой адгезии лента отрывается от подложки вместе с пленкой, при сильной – пленка остается полностью на подложке. Для количественной оценки адгезии применяют метод липкой ленты и метод царапания иглой под определенной нагрузкой, методы имеют ряд методических сложностей.

Величина адгезии очевидно определяется природой связи частиц пленки и подложки. Физическая адсорбция определяет слабую адгезию, хемосорбция – сильную. Активные по отношению к кислороду металлы образуют химические связи с подложками, например со стеклом, что приводит к повышению адгезии (рис 3.1).

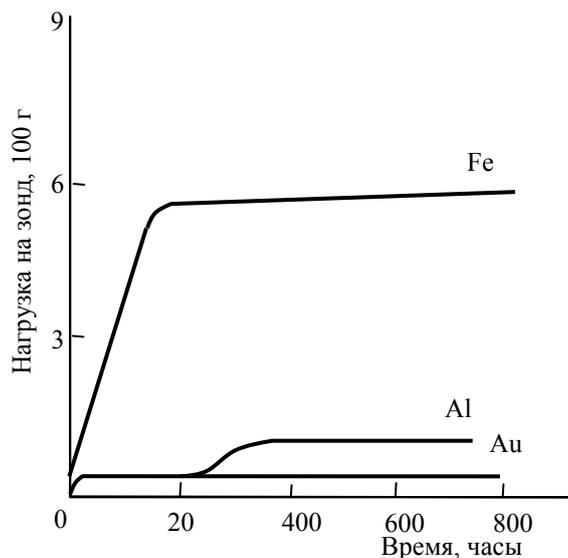


Рис.3.1. Изменение адгезии во времени для пленок золота, алюминия и железа, напыленных на стекло.

Для повышения адгезии нередко специально наносят подслои окисла, современные технологии позволяют также осуществлять плавный переход состава пленки от окисла до чистого металла, что может обеспечить максимальную адгезию.

##### Износостойкость и коэффициент трения.

При использовании пленок в машиностроении важное значение имеют их износостойкость и коэффициент трения, которые определяются, структурой и составом пленочного покрытия.

Трибологические фрикционные испытания полученных пленок часто проводятся по методу “палец-поверхность” на трибометрах в условиях сухого трения. Коэффициент трения и износостойкость пленок определяются при возвратно-поступательном скольжении индентора. Скорость движения столика с образцом составляет обычно 1 - 10 мм/с, закругленный индентор выполняется из твердого сплава ВК8, нагрузка на индентор при испытаниях составляет как правило до 1 Н.

Для описания изменения коэффициента трения с ростом пути трения, когда твердый индентор с радиусом закругления  $R$  внедряется в однородную плёнку, применяется модель по Боудену-Тейбору (Bowden-Tabor):

$$\mu = \mu_a + \mu_p = A \left( \frac{S}{W} \right) + \frac{2}{3R} \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1.5} \left( \frac{W}{H} \right)^{0.5},$$

где  $\mu_a$  и  $\mu_p$  – коэффициенты трения, определяющиеся соответственно сопротивлением срезу поверхностных соединений и сопротивлением «пропахивания» (пластического оттеснения) менее твердого материала индентором,  $A$  – фактическая площадь контакта,  $S$  – предел прочности на сдвиг,  $W$  – нормальная нагрузка,  $R$  – радиус индентора,  $H$  – твердость пленок.

При данных условиях испытаний с большой достоверностью можно сказать, что радиус индентора, твердость пленки, предел прочности на сдвиг пленки являются постоянными величинами. Следовательно, коэффициент трения зависит только от площади фактического контакта индентора с поверхностью пленки. Вследствие одинаковых условий трибоконтакта, изменение площади фактического контакта и объемного износа пленки за единицу времени постоянно, поэтому изменение коэффициента трения является линейной зависимостью от времени истирания или пути трения. Следовательно, угол наклона и длина пути линейного участка зависимости коэффициента трения определяются величиной объемного износа пленки за единицу времени или износостойкостью пленки.

С ростом объемного износа пленки и соответственно уменьшения ее износостойкости будет увеличиваться угол наклона и уменьшаться длина пути трения участка линейной зависимости коэффициента трения от пути трения.

Следует отметить, что радиус кривизны индентора (~1 мм) намного превышает толщину пленки, следовательно, изменение значения коэффициента трения с ростом пути трения будет иметь линейный характер до того момента, пока индентор не достигнет подложки.

#### Напряжения.

Напряжения могут быть сжимающими (пленка как бы стремится расширяться параллельно поверхности), в предельном случае она может изогнуться выпукло.

Растягивающие напряжения в пределе могут привести к разрыву пленки.

Для температур осаждения от 50 до сотен градусов по Цельсию типичные величины растягивающих напряжений в металлических пленках  $10^8 - 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>, причем для тугоплавких металлов значения близки к верхнему пределу, а для мягких (медь, золото, алюминий) – к нижнему. Для диэлектрических пленок напряжения часто оказываются сжимающими с несколько меньшими значениями.

Напряжения могут изгибать достаточно тонкую подложку, что лежит в основе ряда методов измерения напряжений.

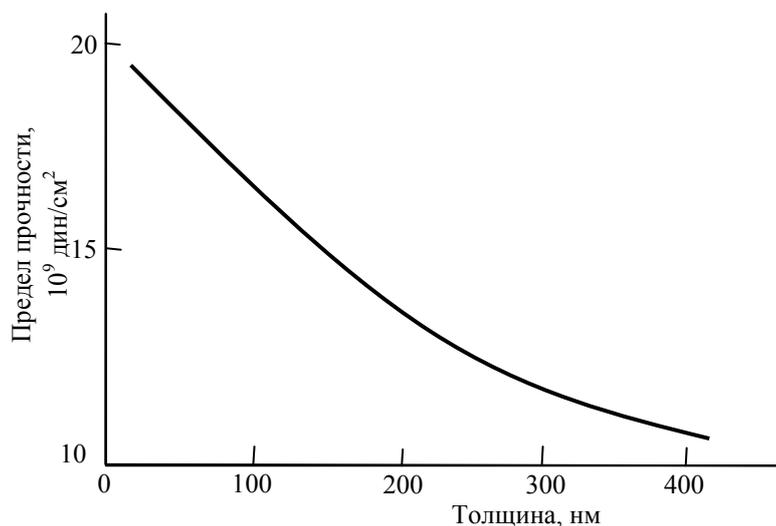
Причины возникновения напряжений плохо изучены, предполагаются следующие:

- термическая, возникающие при охлаждении;
- влияние подложки, несоответствие структур подложки и пленки;
- напряжения поверхности из-за изменения межатомных расстояний у поверхности пленки;
- граница кристаллитов движется из пленки.

#### Упругость, микротвердость и прочность.

Во многих случаях пленки оказываются прочнее (примерно в 200 раз), чем объемный материал, что связано предположительно с особыми свойствами поверхности, о чем свидетельствуют экспериментальные данные представленные на рис 3.2, т.е. прочность возрастает с увеличением роли поверхности.

Рис.3.2. Зависимость предела разрушения от толщины напыленной никелевой пленки.



Упругость пленок и объемного материала примерно одинаковы и характеризуется нагрузкой до возникновения пластических деформаций. Для измерений упругости пленку необходимо отделить от подложки.

Твердость не выяснена по методическим причинам.

### 3.2. Электрические свойства пленок, зависимость удельного сопротивления металлических проводников

В соответствии с современной квантовой теорией проводимость в металлах определяется электронами, а электрическое сопротивление обусловлено рассеянием электронов при взаимодействии с решеткой. Из-за своей волновой природы электроны могут проходить сквозь совершенную решетку без затухания, поэтому удельное сопротивление является мерой совершенства структуры кристаллической решетки. В реальности, по ряду причин совершенной структуры не бывает, поэтому электроны подвергаются рассеянию, среднее расстояние, которое электроны проходят между соударениями, называется средним свободным пробегом. Даже если решетка не имеет структурных дефектов, но вследствие тепловых колебаний атомов около своих средних положений решетка не будет совершенной для дрейфа электронов. Электроны будут взаимодействовать с различными видами колебаний решетки (фононами), что и будет определять электросопротивление.

Из теории следует, что при низких значения температуры  $T \ll \theta$ , где  $\theta$  – дебаевская температура определяется выражением  $\theta = hv_{\text{макс}}/k$  ( $h$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $v_{\text{макс}}$  – максимальная частота колебаний решетки, соответствующая минимальному значению длины волны порядка межатомного расстояния), удельное сопротивление изменяется как  $T^n$  ( $n \approx 5$ ), тогда как при высоких температурах ( $T \gg \theta$ ) удельное сопротивление от  $T$  изменяется линейно.

Для многих металлов дебаевская температура примерно равна комнатной температуре или несколько ниже ее, поэтому при  $T > 25$  °C температурная зависимость удельного сопротивления будет приблизительно линейной, что позволяет измерить ТКС (температурный коэффициент сопротивления)  $\alpha$ .

$$\alpha = \Delta R / R\Delta T.$$

#### Влияние точечных дефектов.

Атом примеси или вакансия как правило имеют эффективный электрический заряд существенно отличающийся от основного заряда металла, поэтому он будет служить дополнительным источником рассеяния электронов. Удельное сопротивление повышается с увеличением концентрации примесей и достигает максимума при 50 % концентрации (рис. 3.3).

В массивных материалах повышение удельного сопротивления, обусловленное растворенными примесями не превышает 10-кратного значения.

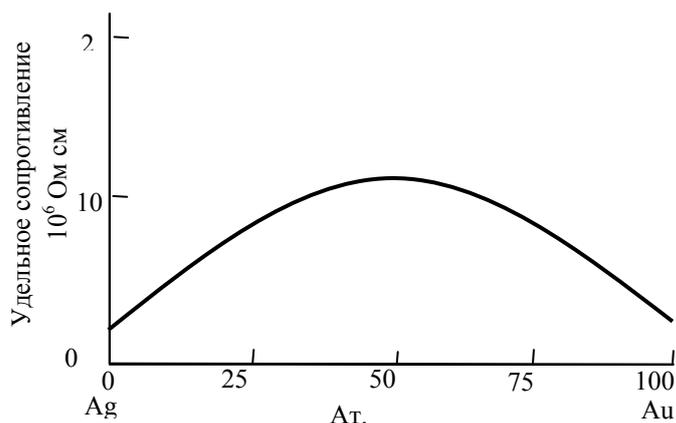
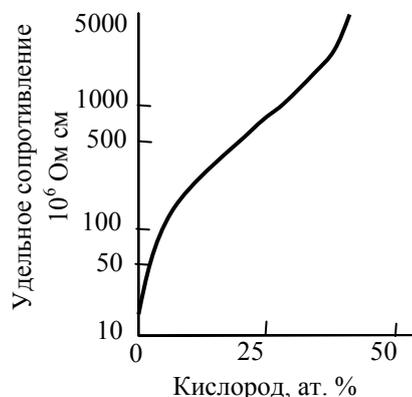


Рис. 3.3. Зависимость удельного сопротивления от компонентного состава сплава серебро – золото.

В пленках в процессе формирования может остаться значительно большее количество примесей, чем будет захвачено в равновесном состоянии. Поэтому можно часто наблюдать увеличение удельного сопротивления в несколько сотен раз. Кроме того, высокие значения удельного сопротивления пленок, могут быть обусловлены образованием изолирующей фазы (например окисла), которая беспорядочно распределяется по всей пленке из-за плохой вакуумной гигиены. На рис. 3.4. показан пример перехода примеси из растворенной в изолирующую фазу и влияния последней на удельное сопротивление.

Рис. 3.4. Зависимость удельного сопротивления тантала от содержания примесного кислорода.



Дефекты структуры (дислокации и границы зерен) мало влияют на удельное сопротивление в сравнении с влиянием вакансий и дефектов внедрения. Исключение составляет случай образования изолирующей фазы по границам зерен.

#### Отрицательный ТКС в диспергированных пленках.

ТКС очень тонких пленок редко приближается к объемному значению, чаще такие пленки обладают большим отрицательным ТКС. Особый механизм проводимости очень тонких диспергированных (островковых, зернистых по структуре) пленок очевидно определяется их строением. На рис. 3.5 показаны кривые зависимости сопротивления от температуры для прерывистых пленок трех металлов. Имеет место хорошее соответствие этих экспериментальных данных выражению для сопротивления пленок

$$R = A_0 T^{-\phi} e^{\theta/kT},$$

где  $A_0$ ,  $\phi$  и  $\theta$  – постоянные отдельной пленки.

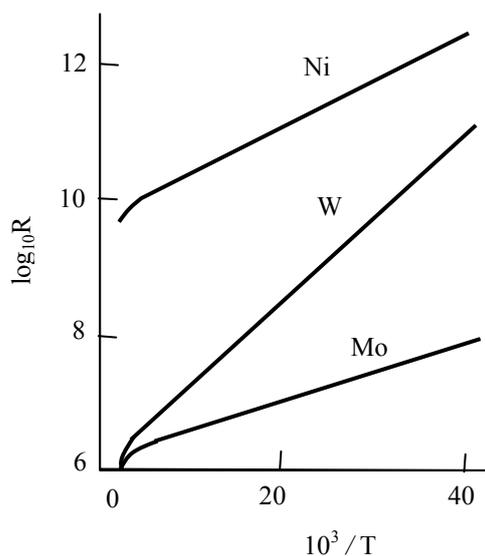


Рис. 3.5. Зависимость сопротивления от температуры прерывистых пленок трех металлов.

Объяснение можно найти рассматривая особую термоэлектронную эмиссию из зерен пленки. Поскольку энергия активации для проводимости диспергированных пленок намного меньше работы выхода соответствующих металлов в массивном состоянии, для объяснения результатов экспериментов следует предположить, что, во-первых, этот более низкий барьер активации обусловлен наложением друг на друга поляризационных силовых потенциалов двух островков, во-вторых, маленькая частичка обладает более низкой работой выхода, чем массив, в-третьих, что форма небольшой частички обуславливает пониженную работу выхода. Если электроны инжектируются в подложку, то необходимо рассматривать только разницу между работой выхода металла и электронов в изоляторе. Таким

образом, перенос зарядов посредством термоэлектронной эмиссии вполне может объяснять представленные результаты. Обоснованным объяснением представляется также теория туннелирования, т.е. перенос зарядов посредством туннелирования между разрешенными состояниями.

#### Проводимость сплошных пленок

Отрицательные температурные коэффициенты для островковых пленок обусловлены энергией, необходимой для преодоления расстояния между островками. Однако отрицательные температурные коэффициенты обычно проявляются и в металлических сплошных пленках толщиной в несколько тысяч ангстрем. Отрицательные температурные коэффициенты не проявляются в сплошных пленках до тех пор пока значительно не проявляются примеси. Чем больше отклонение удельного сопротивления пленки от объемного сопротивления, тем больше отрицательный температурный коэффициент. Это объясняется геттерными свойствами металлов при их осаждении и миграцией примесей к границам зерен, кроме того, хорошо известно, что диффузия по границам зерен протекает на несколько порядков быстрее, чем по всему объему пленки, поэтому со временем может иметь место загрязнение границ зерен из атмосферы или других внешних источников.

Эксперименты показали, что за счет изменения содержания примеси в слоях металла в ходе формирования пленки вследствие уменьшения концентрации остаточных газов в вакуумной камере, т.е. когда вначале растет «грязная» пленка с большим отрицательным температурным коэффициентом сопротивления, а затем относительно чистая с положительным температурным коэффициентом сопротивления, то при определенной толщине ТКС пленки будет равен нулю, что весьма важно при изготовлении пленочных резисторов.

Влияние окисления по границам зерен было подробно изучено на примере тантала. Пленки, полученные методом катодного распыления в относительно чистых условиях (подача на подложку отрицательного потенциала  $> 300$  В в значительной мере подавляет поглощающую способность), при термообработке в вакууме ( $T = 250$  °С) лишь незначительно увеличивали удельное сопротивление. При нагревании на воздухе их удельное сопротивление увеличивалось более чем в 2 раза. Для аналогичных пленок, осажденных в атмосфере, содержащей 0,1 % кислорода, термообработка и в вакууме и на воздухе приводит к значительному росту сопротивления. ТКС при этом менялся весьма характерным образом (рис. 3.6), подтверждая влияние границ зерен на механизм проводимости.

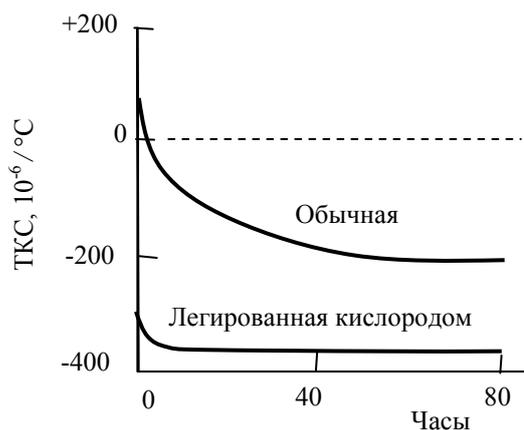
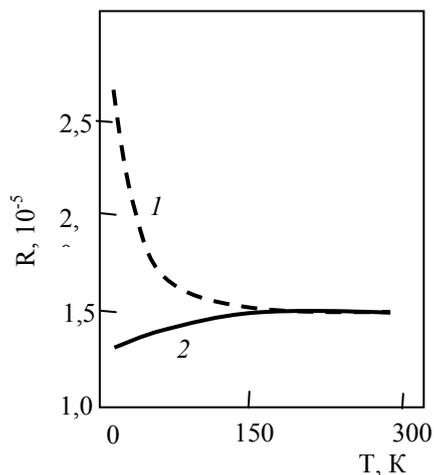


Рис. 3.6. Зависимость ТКС танталовых пленок от термообработки на воздухе при  $T = 250$  °С.

#### Высокочастотные характеристики тонких пленок

Отрицательные ТКС пленок определяются их зернистостью, т.е. пленка электрически эквивалентна цепочке конденсаторов, поэтому ее полное сопротивление на переменном токе меньше, чем на постоянном и разница тем больше, чем меньше температура (рис. 3.7).

Рис. 3.7. Зависимость сопротивления на постоянном (1) и переменном с частотой 1 МГц токе (2)



прерывистой пленки платины от температуры.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для сплошных пленок с окисленными границами зерен. Во всех случаях на высокочастотную проводимость влияет очевидно не только «межзерновая» емкость, но и распределенная емкость пленки, емкость на единицу длины пленки имеет величину 0,1 – 1 пФ/см.

Отжиг, спекание и окисление.

Отжиг структурных дефектов приводит к понижению сопротивления.

Спекание маленьких зерен сплошной пленки в более крупные зерна приводит к образованию островковой, диспергированной пленки с резким повышением ее сопротивления.

Окисление также приводит к повышению сопротивления, что рассматривалось выше.

## 4. ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСАТА

### 4.1 Вакуумные системы, основные сведения

Разреженное состояние газа, т. е. состояние, при котором давление газа в некотором замкнутом герметичном объеме ниже атмосферного, называют *вакуумом*. Вакуумная техника занимает важное место в производстве пленочных структур ИМС. Для создания вакуума в рабочей камере из нее должны быть откачаны газы. Идеальный вакуум не может быть достигнут, и в откачанных рабочих камерах технологических установок всегда присутствует некоторое количество остаточных газов, чем и определяется давление в откачанной камере (глубина, или степень вакуума).

Средняя длина прямолинейных промежутков, из которых складывается зигзагообразный путь молекул газа, называется *средней длиной свободного пути молекул*, обозначается  $\lambda$  и является одним из важнейших понятий вакуумной техники.

Очевидно, что значение  $\lambda$  зависит от концентрации молекул. При атмосферном давлении, когда концентрация молекул высока, в результате теплового движения они очень часто сталкиваются друг с другом. Чем ниже концентрация, т. е. чем меньше, молекул содержится в единице объема газа, тем реже их взаимные столкновения и больше  $\lambda$ . Так как концентрация молекул в объеме пропорциональна давлению  $p$ , значение  $\lambda$  обратно пропорционально давлению газа.

По мере удаления воздуха из объема, т. е. уменьшении давления,  $\lambda$  увеличивается. При этом может наступить такой момент, когда взаимные столкновения молекул практически прекратятся и будут происходить лишь их столкновения со стенками сосуда (камеры).

Чтобы определить вид столкновений молекул газа, необходимо определить соотношение между средней длиной свободного пути молекул  $\lambda$  и характерным размером  $d$  – диаметром сосудов цилиндрической формы и длиной меньшей стороны сосудов прямоугольной формы (квадратная камера). Отношение  $\lambda/d$  является критерием разделения вакуума на низкий, высокий и средний.

При низком вакууме ( $p > 10^2$  Па) средняя длина свободного пути молекул  $\lambda$  значительно меньше характерного размера сосуда  $d$ , т. е.  $\lambda \ll d$ . Молекулы при этом испытывают преимущественно постоянные столкновения друг с другом. При столкновении со стенками сосуда молекулы газа удерживаются на них, т. е. адсорбируются. В условиях низкого вакуума на стенках сосуда постоянно имеется слой адсорбированных молекул.

Высокий вакуум ( $p = 10^{-2} \div 10^{-7}$  Па) характеризуется тем, что средняя длина свободного пути молекул  $\lambda$  значительно больше характерного размера сосуда  $d$ , т. е.  $\lambda \gg d$ .

Средний вакуум ( $p = 10^{-2} \div 10^{-2}$  Па) характеризуется тем, что средняя длина свободного пути молекул  $\lambda$  приблизительно равна характерному размеру сосуда  $d$ , т. е.  $\lambda \approx d$ . При этом возможны траектории движения молекул, частично присущие условиям низкого, а частично высокого вакуума.

Глубина вакуума влияет на рост пленок следующим образом:

1. Если вакуум не достаточно высокий, заметная часть частиц, летящих из источника потока, встречает молекулы остаточного газа и в результате столкновения с ними рассеивается, т. е. теряет первоначальное направление своего движения и не попадает на подложку. Это существенно снижает скорость нанесения пленки.
2. Остаточные газы в рабочей камере, поглощаемые растущей на подложке пленкой в процессе ее роста, вступают в химические реакции с наносимым веществом (хемосорбируются), что ухудшает электрофизические параметры пленки (повышается ее сопротивление, уменьшается адгезия, возникают внутренние напряжения и др.).

Таким образом, чем ниже вакуум и чем больше в остаточной атмосфере вакуумной камеры примеси активных газов, тем сильнее их отрицательное влияние на качество наносимых пленок, а также на производительность процесса.

Процесс нанесения тонких пленок в вакууме состоит в создании (генерации) потока частиц, направленного в сторону обрабатываемой подложки, и последующей их конденсации с образованием тонкопленочных слоев на покрываемой поверхности.

В соответствии с этим вакуумные установки для нанесения тонких пленок, несмотря на многообразие их назначения и конструктивного оформления, состоят из следующих основных элементов: источника генерации потока частиц осаждаемого материала; вакуумной системы, обеспечивающей требуемые условия для проведения технологического процесса; транспортно-позиционирующих устройств, обеспечивающих ввод подложек в зону нанесения пленок и ориентирование обрабатываемых поверхностей относительно потока частиц наносимого материала.

Основным элементом вакуумных систем являются насосы, которые предназначены для создания требуемого вакуума в камерах установок, а также для поддержания рабочего давления при проведении технологического процесса. В установках для изготовления тонкопленочных структур ИМС применяются механические форвакуумные и двухроторные насосы, пароструйные диффузионные, а также криогенные и турбомолекулярные насосы.

При производстве ИМС в технологии нанесения тонких пленок требуется создавать давления в пределах от  $10^5$  Па (атмосферное) до  $10^{-5}$  Па и ниже.

Ни один из указанных насосов не может самостоятельно обеспечить откачку от атмосферного давления до высокого вакуума по следующим причинам. Во-первых, при столь широком диапазоне давлений существенно отличаются условия откачки и, во-вторых, каждый насос обладает избирательностью по отношению к газам, входящим в состав воздуха.

Для создания технологического вакуума  $10^{-5}$  Па включают каскадно несколько насосов различных типов.

Рассмотрим основные параметры вакуумных насосов.

*Предельное остаточное давление* – это наименьшее давление, которое может быть создано данным насосом при закрытом входном патрубке.

*Быстрота действия* – это объем газа, откачиваемый в единицу времени при данном давлении на входе в насос (в сечении входного патрубка). Наиболее распространенными единицами измерения быстроты действия являются  $\text{м}^3/\text{ч}$  и  $\text{л/с}$ .

*Наибольшее давление запуска* – это наибольшее давление во входном патрубке, при котором насос начинает нормально работать, т. е. откачивать подсоединенную вакуумную камеру.

Вакуумные насосы можно по этому параметру разделить на две группы. К первой относятся насосы, наибольшее давление запуска которых равно атмосферному (механические форвакуумные). Во вторую входят насосы, требующие для работы предварительного разрежения, которое обычно создается дополнительным насосом, называемым *насосом предварительного разрежения, или предварительного вакуума* (механическим форвакуумным). Насос предварительного вакуума присоединяют впускным патрубком к выпускному патрубку насоса, нуждающегося в предварительном разрежении.

*Наибольшее выпускное давление* – это наибольшее давление в выходном патрубке, при котором насос еще может выполнять откачку (т. е. при превышении которого откачка прекращается). Для механических форвакуумных насосов оно превышает атмосферное, а для насосов, требующих предварительного разрежения, приблизительно равно наибольшему давлению запуска.

#### 4.1.1. Механические форвакуумные насосы.

Механические форвакуумные насосы работают в области среднего вакуума. Они применяются в вакуумных установках для создания вакуума около  $10^{-1}$  Па при быстроте действия порядка единиц и десятков литров в секунду. Наибольшее распространение получили пластинчато-роторные механические насосы с масляным уплотнением (рис. 4.1).

Процесс откачки в пластинчато-роторных насосах основан на механическом всасывании и выталкивании газа вследствие периодического изменения рабочей камеры, образуемой цилиндром и движущимися частями насоса – ротором и пластинами.

В цилиндре 3 вращается в направлении, указанном стрелкой, эксцентрично установленный ротор 4. В прорези ротора помещены пластины 5, которые пружинами 6 прижимаются к поверхности цилиндра 3. При вращении ротора пластины скользят по поверхности цилиндра. Полость, образованная цилиндром, ротором и торцевыми крышками, делится пластиной на полости А и Б.

При вращении ротора объем полости А периодически увеличивается и в нее поступает газ из откачиваемой системы. Объем полости Б периодически уменьшается, в ней происходит сжатие газа, и сжатый газ выбрасывается через клапан 1.

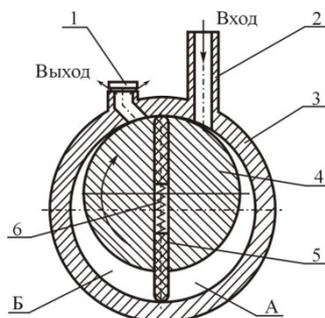


Рис. 4.1. Схема форвакуумного насоса

1 – клапан выхлопной; 2 – патрубок входной; 3 – цилиндр; 4 – ротор; 5 – пластина;  
6 – пружина.

#### 4.1.2. Диффузионные паромасляные насосы.

Диффузионные паромасляные насосы являются наиболее распространенным высоковакуумным средством откачки и широко применяются в различных областях вакуумной техники.

Паромасляные насосы позволяют создавать вакуум до  $10^{-5}$  Па.

Трехступенчатый диффузионный паромасляный насос (рис. 4.2) имеет цилиндрический корпус 12, охлаждаемый холодной водой, протекающей по змеевику 2. Входной патрубок 1 в верхней части корпуса служит для присоединения насоса к откачиваемому объему. Выпускной патрубок 3 расположен в нижней части корпуса, которая представляет собой кипятильник, куда заливается масло 5, подогреваемое снаружи электронагревателем 4. Паропроводы 6, 7, 8 расположены в корпусе насоса и заканчиваются зонтичными соплами 9, 10, 11.

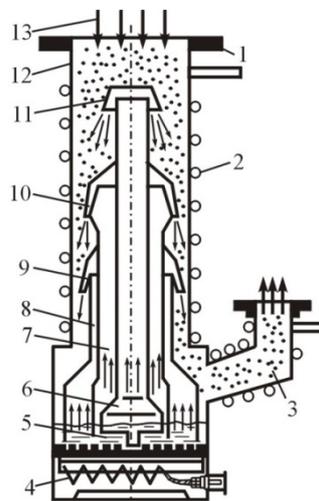


Рис. 4.2. Трехступенчатый диффузионный паромасляный насос:

1 – присоединительный фланец; 2 – змеевик водного охлаждения; 3 – выпускной патрубок; 4 – электронагреватель; 5 – масло; 6, 7, 8 – паропроводы первой, второй и третьей ступеней; 9, 10, 11 – сопла третьей, второй и первой ступеней; 12 – корпус; 13 – направление откачки.

При включении насоса рабочая жидкость (специальное масло) нагревается в кипятыльнике, образовавшиеся пары поднимаются по паропроводам 6, 7 и 8, проходят по паропроводам вверх и с большой скоростью выбрасываются в виде струй через направленные под углом к охлаждаемой стенке насоса сопла 11, 10 и 9 соответственно первой, второй и третьей ступеней. Молекулы откачиваемого газа диффундируют в струи пара первой ступени и вместе с ними направляются на охлаждаемые водой стенки насоса. При этом пары масла конденсируются и образовавшиеся капли стекают в кипятыльник. Так обеспечивается непрерывная циркуляция рабочей жидкости в насосе. Увлеченный струей пара газ выбрасывается в основном вниз, последовательно диффундирует в струи пара второй и третьей ступеней и выбрасывается через выходной патрубок 3.

Паромасляные насосы не работают без предварительного механического насоса, подсоединяемого к их выходному патрубку и обеспечивающего предварительное разрежение, а также без водяного охлаждения кожуха. Прекращение подачи воды в водяную рубашку может привести к перегреву насоса и сгоранию масла, а следовательно, к нарушению нормальной работы.

Недостаток диффузионных паромасляных насосов – возможность попадания в откачиваемый рабочий объем молекул масла, что может происходить двумя путями: пролетом в паровой фазе и миграцией по стенкам вакуумных трубопроводов. Так как проникшие в технологический объем молекулы масла оседают на подложках и загрязняют наносимые пленки, такие насосы применяют в технологических установках только в сочетании с ловушками паров масла.

#### 4.1.3 Техника получения конденсата.

При нанесении тонких пленок используют два метода генерации потока частиц в вакууме: термическое испарение и ионное распыление.

Метод термического испарения основан на нагреве веществ в специальных испарителях до температуры, при которой начинается заметный процесс испарения, и последующей конденсации паров вещества в виде тонких пленок на обрабатываемых поверхностях, расположенных на некотором расстоянии от испарителя. Важным фактором, определяющим эксплуатационные особенности и конструкцию установок термического испарения, является способ нагрева испаряемых материалов: резистивный (омический) или электронно-лучевой.

Все вещества в зависимости от температуры нагрева могут находиться в одном из трех фазовых (агрегатных) состояний: твердом, жидком или газообразном (парообразном). Испарение, т.е. переход вещества в парообразное состояние, происходит, когда с повышением температуры средняя колебательная энергия его частиц возрастает настолько, что становится выше энергии связи с другими частицами и они покидают поверхность (испаряются) и распространяются в свободном пространстве.

Условной, практически установленной температурой испарения считается температура, при которой давление насыщенного пара вещества составляет приблизительно 1,3 Па. Температуры плавления и испарения наиболее важных элементов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Температуры плавления и испарения элементов.

Элемент	Атомная масса	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_v, ^\circ\text{C}$	Рекомендуемые материалы испарителя	
				проволоки, ленты	тигля
Ag	107,9	961	1047	Mo, Ta	Mo, C
Al	27	660	1150	W	C, BN
Au	197	1063	1465	W, Mo	Mo, C
Cr*	52	1800	1205	W, Ta	

Ni	58,7	1455	1510	W	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
W**	183,9	3382	3309	–	–

\* Испаряется из твердого состояния (сублимируется)

\*\* Рекомендуется испарение электронно-лучевым нагревом или распыление ионной бомбардировкой.

Скорость испарения большинства элементов при  $T_y$  составляет  $10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·с). Для получения приемлемых скоростей роста пленки, а также экономного расходования материала (нередко дорогостоящего) следует создавать условия движения частиц испаряемого вещества преимущественно по направлению к подложке. При этом необходим достаточно глубокий вакуум, при котором исключаются столкновения молекул остаточного газа с молекулами вещества и рассеивание их потока на пути к подложке.

Испарители с резистивным нагревом используют нагрев электропроводящего тела, обладающего высоким электрическим сопротивлением при прохождении через него электрического тока. При этом, как правило, используют переменный ток.

Достоинства резистивного нагрева – высокий КПД, низкая стоимость оборудования, безопасность в работе (низкое напряжение на зажимах) и малые габаритные размеры. Факторами, ограничивающими применение испарителей с резистивным нагревом, являются возможность загрязнения наносимой пленки материалом нагревателя, а также малый ресурс работы из-за старения (разрушения) нагревателя, что требует его периодической (иногда довольно частой) замены.

Испарители этого типа различных конструктивных вариантов могут быть с непосредственным или с косвенным нагревом испаряемого вещества.

Для изготовления испарителей промышленных установок используют тугоплавкие металлы (вольфрам, тантал, молибден). Проволочные испарители применяют для испарения веществ, которые смачивают материал нагревателя. При этом расплавленное вещество силами поверхностного натяжения удерживается в виде капли на проволочном нагревателе. Проволочные испарители изготавливаются V- и W-образной формы, а также спирале- и волнообразной.

Существенным достоинством проволочных испарителей является простота их конструкции и возможность модификации под конкретные технологические условия. Кроме того, они хорошо компенсируют расширение и сжатие при нагреве и охлаждении. Недостаток этих испарителей – малое количество испаряемого за один процесс материала.

Ленточные испарители применяются для испарения металлов, плохо удерживающихся на проволочных испарителях, а также диэлектриков и изготавливаются с углублениями в виде полусфер, желобков, коробочек или лодочек. Наиболее распространенными материалами для таких испарителей является фольга толщиной 0,1 - 0,3 мм из вольфрама, молибдена и тантала.

Вакуумные установки периодического действия (рис. 4.3) имеют только одну рабочую камеру, в которой периодически проводятся все стадии технологического процесса: загрузка обрабатываемых подложек, откачка рабочей камеры, предварительная обработка подложек (нагрев, очистка), нанесение пленки, напуск воздуха до атмосферного давления, выгрузка подложек.

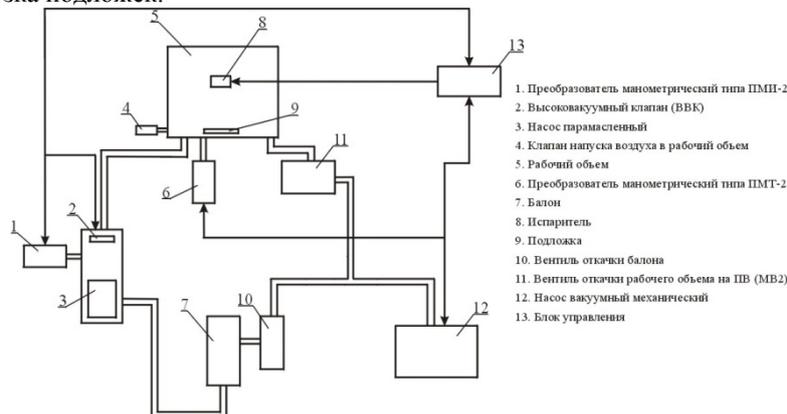


Рис.4.3. Схема вакуумной установки периодического действия.

Эти установки в настоящее время наиболее распространены в промышленности, так как они просты по конструкции, легко перенастраиваются и довольно дешевы. К тонким пленкам, наносимым на этих установках, предъявляют невысокие требования по уровню воспроизводимости технических параметров.

Производительность установки периодического действия невелика, так как перед каждой очередной загрузкой партии подложек в рабочую камеру напускают атмосферный воздух, после чего ее откачивают до высокого вакуума для проведения следующего технологического цикла. Кроме того, при напуске воздуха на стенках рабочей камеры конденсируется влага, что приводит к загрязнению пленок при следующем технологическом процессе.

В зависимости от компоновки различают установки с вертикальной или горизонтальной цилиндрической рабочей камерами и с кубической.

#### 4.1.4. Термическое нанесение

Сущность термического нанесения заключается в том, что исходный материал (материал, из которого требуется сформировать пленку) нагревают в высоком вакууме до температуры, близкой, но ниже температуры кипения, при которой достигается интенсивное испарение материала. Образованный паровой поток конденсируется на поверхности подложки. Нагрев исходного материала обычно проводят в тиглях (лодочках или испарителях), сделанных из тугоплавких металлов или их соединений. В зависимости от того, каким способом осуществляется нагрев, термическое нанесение делят на резистивное, индукционное, электронно-лучевое и лазерное. При резистивном нанесении используется джоулев нагрев путем пропускания тока через тигель, при индукционном – путем помещения тигеля в ВЧ-индуктор, при электронно-лучевом и лазерном – путем нагрева поверхности исходного материала сфокусированным электронным и лазерным лучом соответственно.

Термическое нанесение используется для формирования пленок Al и его сплавов, оксида Al, а также поликремния, благородных и некоторых тугоплавких металлов. Низкая энергия конденсируемых частиц (кинетическая энергия не превышает 0,05–0,2 эВ) и отсутствие активации процесса роста пленки не позволяют обеспечить требуемый состав, свойства и структуру покрытия при приемлемых температурах подложки. Однако несомненным преимуществом термического нанесения является стерильность процесса, позволяющая при наличии высокого (а при необходимости сверхвысокого) вакуума получать пленки, практически свободные от загрязнений.

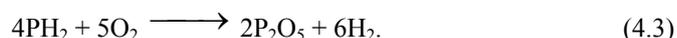
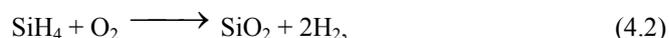
#### 4.2. Химическое осаждение из парогазовой фазы

В такой технологии поток осаждаемых на подложку частиц образуется в результате химических реакций в парах жидкости (газе) или их смеси, протекающих при высокой температуре над поверхностью подложки. Условия протекания реакции (температура подложки и газа, тип газа или состав смеси, давление, расход газа и т. д.) подбираются таким образом, что продукты реакции, за исключением осаждаемых частиц, не адсорбируются на подложке и откачиваются из реакционной камеры. Температура осаждения может быть в пределах 400–1200 °С, а давление – в диапазоне от атмосферного до 7 Па. Нахождение подложки в потоке реагирующего газа при таких относительно высоких давлениях предопределяет основное преимущество технологии химического осаждения – комфортность покрытия (т. е. воспроизводимость рельефа поверхности). В этом случае при наличии на поверхности ступенек или канавок толщина пленки практически одинакова как на вертикальных, так и на горизонтальных участках. Основным недостатком технологии химического осаждения – необходимость высокотемпературного нагрева пластин. Высокая температура, необходимая для реализации пиролитических реакций, не позволяет проводить осаждение пленок на ранее осажденные слои или пленочные структуры, если последние могут расплавиться, вступить в химическую реакцию или диффундировать в осаждаемую пленку. Например, невозможно осаждавать пленку Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на Al. Значительное перераспределение легирующей примеси вблизи границы раздела пленки с подложкой под действием высокой температуры ограничивает минимальную толщину и электропроводность слаболегированных пленок в том случае, когда последние осаждаются на подложки в сильнолегированной приповерхностной области.

Наиболее часто химическое осаждение из парогазовой фазы используется для нанесения пленок поликремния, нитрида и двуокиси кремния, W, Mo, Ta, Ti и ФСС. Поликремний осаждают путем пиролиза силана при температуре 600–650 °С в реакторах, работающих при пониженном давлении 20–130 Па. Скорость осаждения лежит в интервале 10–20 нм/мин. Протекающая при этом химическая реакция в обобщенном виде выглядит следующим образом:

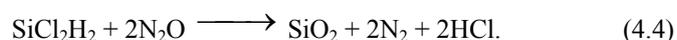


Поликремний может быть легирован путем введения добавок в газовую смесь в ходе осаждения, например PH<sub>3</sub>. Пленки двуокиси кремния, осаждаемые при низких температурах (ниже 500 °С), формируются за счет реакций между силаном, легирующими добавками и кислородом. Химические реакции при формировании легированных фосфором пленок окисла можно записать в виде:



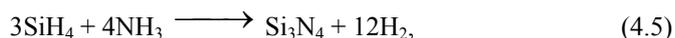
Осаждение может быть осуществлено при атмосферном или пониженном давлении. Основное преимущество реакций силана с кислородом – низкая температура осаждения, что позволяет осаждавать пленку поверх алюминиевой металлизации. Следовательно, эти пленки могут использоваться для пассивирующих покрытий на поверхности готовых приборов или для диэлектрической изоляции многослойной алюминиевой металлизации.

Двуокись кремния можно осаждавать при температуре 900 °С при пониженном давлении путем реакции дихлорсилана с закисью азота:

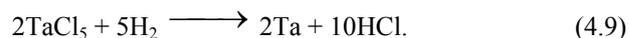
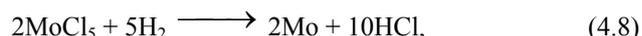
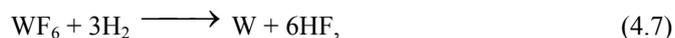


Этот процесс, обеспечивающий хорошую однородность пленок, используется для осаждения изолирующих слоев на поликремний. Однако такие окислы часто содержат небольшое количество хлора, который может реагировать с поликремнием.

Химическое осаждение нитрида кремния осуществляют за счет реакции между силаном и аммиаком при атмосферном давлении и температуре 700–900 °С или за счет реакции дихлорсилана с аммиаком при пониженном давлении и температуре 700–800 °С. Происходящие при этом реакции можно записать в виде:



Химическое осаждение пленок металлов основано на использовании реакций восстановления при температуре 500–800 °С:



### 4.3. Катодное распыление

#### 4.3.1. Постоянные пространственные заряды и потенциалы.

В высокочастотном электрическом поле электроны и ионы совершают дрейфовые колебания. На хаотическое тепловое движение заряженных частиц накладывается дрейфовое в направлении электрического поля (для случая емкостного заряда – в направлении перпендикулярном электродам). Амплитуда дрейфовых колебаний электронов  $A$  в  $v_0/\omega$  раз меньше, чем амплитуда свободных колебаний  $A_0$ , т.е.:

$$A = \frac{eE_0}{m v_0 \omega}. \quad (4.10)$$

Направленная (дрейфовая) скорость и амплитуда колебаний ионов в  $\mu_e/\mu_i$  раз меньше, чем у электронов. Для типичных условий ВЧ-разряда низкого давления это отношение имеет величину порядка  $10^4$ . Поэтому, при рассмотрении колебательного движения заряженных частиц в ВЧ-разряде, можно считать ионы неподвижными. Отсюда следует, что в результате увода электронов из приэлектродной области шириной примерно  $A$  возникает слой пространственного заряда, а также стационарный положительный потенциал разрядной плазмы относительно потенциала электродов.

В ряде работ [7-10] с помощью электрических зондов определено наличие больших стационарных полей в ВЧ-разрядах низкого давления, разность потенциалов между плазмой и электродами  $V_0$  достигала нескольких сот вольт (порядка величины прикладываемого напряжения). Была сделана попытка [10] объяснить возникновение большого значения  $V_0$ , которое не может быть обусловлено амбиполярной диффузией и плавающим ленгмюровским потенциалом. Выдвинуто предположение, согласно которому большое значение величины  $V_0$  имеет место вследствие уменьшения концентрации электронов в приэлектродных областях толщиной  $A$  и поглощения их электродами, что не компенсировалось медленной диффузией электронов из центральных областей разряда. Полученное же [10] теоретическое  $V_0$  не соответствовало экспериментальным данным [9, 10]. Ошибка состояла в пренебрежении тепловым движением электронов и реальными граничными условиями в газоразрядной плазме [11].

Направленная (дрейфовая) скорость электронов в плазме ВЧ-разряда подчас много меньше тепловой и поэтому масштаб разделения зарядов на границе плазмы  $\delta$  будет определяться не амплитудой колебаний электронов  $A$ , а длиной поляризации плазмы в электрическом поле. Для малых разностей потенциалов в области пространственного заряда  $V \ll V_e$  ( $V_e$  – температура электронов, выраженная в единицах потенциала) величина  $\delta$  будет, очевидно, равна дебаевскому радиусу  $D$ :

$$\delta = D \approx \left( \frac{V_e}{4\pi n_e} \right)^{1/2}. \quad (4.11)$$

При  $V \gg V_e$  [12]:

$$\delta \approx \left( \frac{V}{4\pi n_e} \right)^{1/2}. \quad (4.12)$$

Таким образом, с развитием ВЧ-разряда в результате увода электронов ВЧ-полем или их ухода на электроды вследствие наличия значительных тепловых скоростей возникает двойной электрический приэлектродный слой. Образование этого слоя является причиной появления большого потенциала  $V_0$ , что происходит в результате выпрямления ВЧ напряжения на нелинейной комплексной проводимости приэлектродного слоя пространственного заряда [11]. Авторы работы [11] получили теоретические выражения для разности потенциалов плазмы и электрода в симметричном Е-разряде  $V_0$ , когда площади электродов равны, и для несимметричного разряда ( $V_0'$ ), когда площадь одного электрода много больше другого. Вот они:

$$V_0 = V_e \ln \sqrt{\frac{2\pi m}{m_i}} - \frac{V_e}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln ch \left( \frac{V_{BЧ}}{2V_e} \sin \varphi \right) d\varphi, \quad (4.13)$$

$$V_0' = -V_e \ln I_0 \left( \frac{V_{BЧ}}{V_e} \right), \quad (4.14)$$

где  $V_{BЧ}$  – амплитуда ВЧ напряжения,  $\varphi$  – его фаза,  $I_0$  – модифицированная функция Бесселя.

Выражение (4.14) полностью соответствует выражению для приращения плавающего потенциала одиночного ленгмюровского зонда под действием переменного напряжения большой амплитуды, полученного в работе [13]. Это соответствие легко объяснимо, так как импеданс слоя у малого электрода значительно больше импеданса у большого электрода, и, следовательно, приложенного ВЧ напряжение падает почти полностью у малого электрода.

Для ВЧ-разряда величина  $V_{BЧ}$  много больше  $V_e$ , практически выполняется условие  $V_{BЧ} > 10V_e$ . При этом условии, как показали расчеты [11], интеграл из уравнения (6.4) в функции  $V_{BЧ}/V_e$  аппроксимируется выражением –  $V_{BЧ}/\pi$ . Следовательно:

$$V_0 = V_e \ln \sqrt{\frac{2\pi m}{m_i}} - \frac{V_{BЧ}}{\pi}, \quad (4.15)$$

и при  $V_{BЧ} \gg V_e$  первым членом этого выражения можно пренебречь

$$V_0 = -V_{BЧ}/\pi. \quad (4.16)$$

Для коаксиального разряда с цилиндрическими электродами радиусами  $R$  и  $r$  ( $R > r$ ) [11]:

$$V_0' = \left( 1 - \frac{r}{R} \right) V_e \ln I_0 \left( \frac{V_{BЧ}}{V_e} \right), \quad (4.17)$$

при  $V_{BЧ} \gg V_e$  [14]:

$$V_0' = \left( 1 - \frac{r}{R} \right) V_{BЧ} = (1-b)V_{BЧ}, \quad (4.18)$$

где  $b = r/R$ .

Рассмотренные теоретические выводы находятся в согласии с известными экспериментальными данными [11, 14]. Сравнение экспериментальных результатов с теорией показало хорошее качественное и количественное соответствие (рис. 4.4 и 4.5) [14]. Небольшое превышение экспериментальных значений  $V_0$  (рис. 6.1) над теоретическими, по-видимому, объясняется диффузионным падением потенциала от центра плазмы (где помещался зонд) к ее границе, которое определяется следующим выражением [14]:

$$V_{\text{дифф}} = V_e \ln \frac{n_{e0}}{n_r}, \quad (4.19)$$

где  $n_{e0}$  – концентрация электронов в центре плазмы,  $n_r$  – на ее границе.

Для коаксиального разряда (рис.4.5) теоретическое значение  $V_0'$ , наоборот, несколько завышено, так как при малых значениях  $b = r/R$  толщина слоя у малого электрода будет соизмерима с его радиусом, что приводит к увеличению эффективной собирающей поверхности этого электрода. В теории же эффективное значение  $b$  определяется как отношение ионных токов насыщения на электроды и поэтому в рассматриваемом эксперименте значения  $V_0'$  несколько ниже теоретических.

На основании рассмотренных теоретических выводов и экспериментальных результатов можно заключить следующее: в тривиальных условиях горения ВЧ-разряда ( $V_{BЧ} \gg V_e$ ) возникающий постоянный потенциал между плазмой и электродом для симметричного Е-разряда и постоянная разность потенциалов между электродами в несимметричном или коаксиальном разряде практически не зависят от частоты ВЧ поля, состава плазмообразующего газа и его давления.

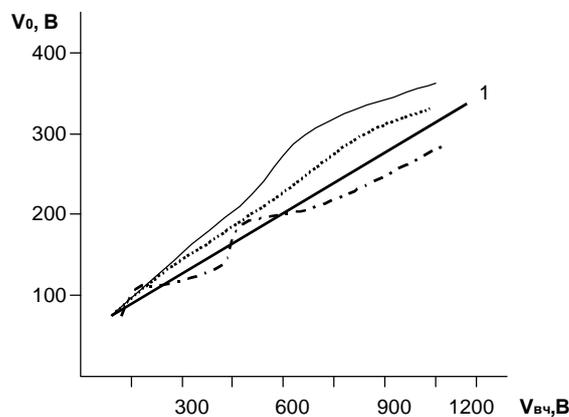


Рис. 4.4. Сравнение теоретической (1) и экспериментальных зависимостей потенциала плазмы от амплитуды ВЧ напряжения. Плазмообразующий газ – гелий, диаметр разрядной трубки – 9 мм, межэлектродное расстояние – 60 мм, давление – 65 Па, частоты ВЧ поля – 3 МГц (---), 6 МГц (···), 10 МГц (—) [14].

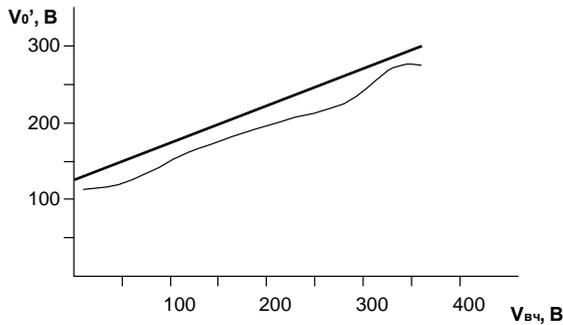


Рис. 4.5. Сравнение теоретической и экспериментальной зависимости  $V_0'$  от  $V_{вч}$  для коаксиального разряда.  $r = 1$  мм,  $R = 17$  мм, длина цилиндрических электродов – 220 мм, плазмообразующий газ – неон, давление – 80 Па [14].

Возникновение значительной постоянной разности потенциалов  $V_0$  между границей плазмы и электродом имеет ряд следствий, являющихся существенными моментами в физике ВЧ-разряда низкого давления. Рассмотрим их.

1. Происходит ускорение ионов в возникшем постоянном поле до значительных энергий, что может приводить к распылению электродов [10]. На рис. 4.6 представлены функции распределения ионов по энергиям при их вылете из разряда через узкое отверстие в электроде. Как видно, основная часть ионов имеет высокие энергии достаточные для эффективного распыления электродов. В эксперименте процесс распыления электродов наблюдается в режимах, когда потенциал пространства достигает величины порядка нескольких сот вольт. Процесс распыления, как правило, сопровождается осаждением распыленного металла на стенках разрядной камеры. Интенсивность распыления в ВЧ разряде примерно такая же, как и в тлеющем разряде постоянного тока [10]. Часто распыленный металл осаждается вблизи электродов. В общем случае, геометрия напыленного осадка меняется с изменением режима разряда и может наблюдаться перераспыление образовавшегося налета. Перераспыление, очевидно, связано с изменением пространственного распределения параметров разрядной плазмы.

2. Бомбардировка электродов высокоэнергетичными ионами приводит к выбиванию электронов. Таким образом, вследствие возникновения большого потенциала пространства, весь разряд в целом представляет собой как бы комбинацию собственно ВЧ разряда и разряда на постоянном токе, где роль анода выполняет сама плазма.

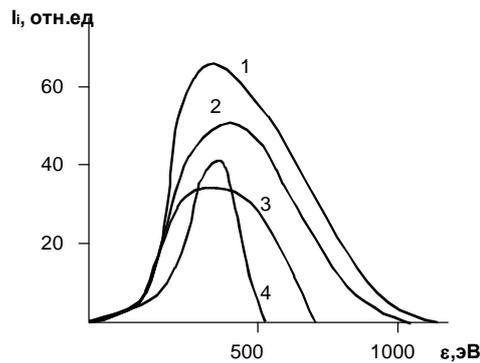


Рис. 4.6. Функция распределения по энергиям ионов, выходящих из ВЧ-разряда. Плазмообразующий газ – водород, давление – 15 Па,  $f = 3,9$  МГц. 1 –  $V_{вч} = 1400$  В, 2 – 1260 В, 3 – 1120 В, 4 – 840 В [10].

#### 4.4. Элементарные процессы в газоразрядной плазме

##### 4.4.1 Взаимодействие частиц, эффективное сечение.

Типы взаимодействия частиц: кулоновские, упругие и неупругие. Ближние и дальние кулоновские взаимодействия. Траектории движения частиц.

Вероятности взаимодействия характеризуются так называемыми эффективными сечениями взаимодействия (из кинетической теории газов).

Рассмотрим (рис. 4.7) мишень с однородной плотностью  $\rho = MN$  неподвижных частиц, пучок взаимодействующих частиц с концентрацией  $n$  и скоростью  $u$ .

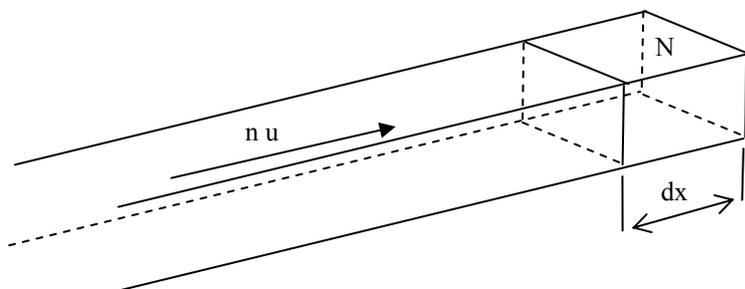


Рис. 4.7. Воображаемое сечение элементарного параллелепипеда единичной площади при взаимодействии частиц.

Число частиц испытывающих взаимодействия пропорционально плотности частиц мишени, плотности частиц самого потока и длине  $dx$ , на котором рассматривается взаимодействие

$$dn = \sigma n N dx = \sigma n N u dt.$$

Коэффициент пропорциональности  $\sigma$  это эффективное сечение данного взаимодействия для отдельной частицы.

##### Вероятность взаимодействия

$$P_c = \sigma N / p_0,$$

где  $p_0$  – приведенное давление (Торр).

$$p_0 = 273 p / T,$$

где температура  $T$  и давление  $p$  при данных условиях.  $P_c$  – среднее число взаимодействий частицы на расстоянии 1 см при давлении 1 Торр и 0 °С.

Длина свободного пробега  $l_{cp}$

$$l_{cp} = 1 / \sigma N = 1 / P_c p_0.$$

##### Упругие взаимодействия.

Кулоновские взаимодействия и рассеяние электронов и ионов на нейтралах.

$$F = z_1 z_2 e^2 / r^2, \quad \sigma_{упр} < \sigma_{кулон}$$

Эффект слабого рассеяния электронов при малых энергиях в инертных газах, назван эффектом Рамзауэра (рис. 4.8). Он объясняется чисто квантовыми явлениями – дифракцией электронов на атомах. При больших энергиях применимо классическое рассмотрение, т.к. длина волны электронов становится много меньше размера атомов.

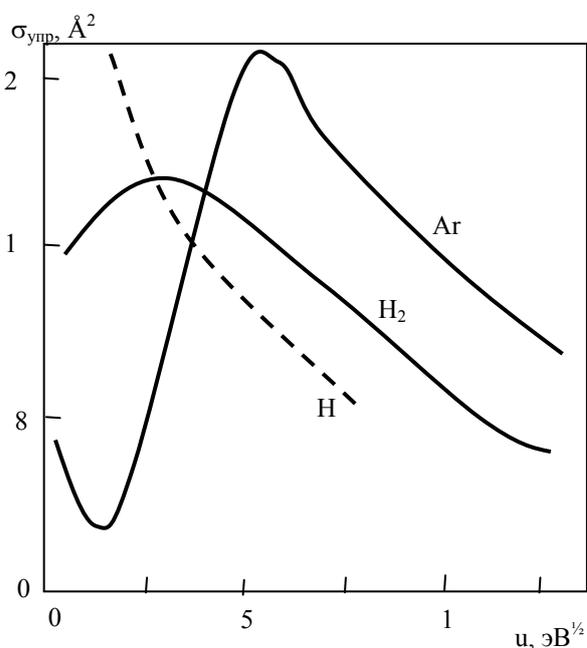


Рис.4.8. Зависимость сечения рассеяния электронов на различных частицах от скорости электронов.

$\sigma_{\text{упр}}$  для электронов имеет характерные значения порядка  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>.

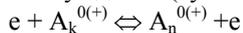
*Неупругие взаимодействия.*

Максимальное изменение потенциальной энергии частицы

$$(\Delta E_{\text{пот}})_{\text{max}} = E_1 m_2 / (m_1 + m_2),$$

где  $E_1$  – кинетическая энергия налетающей частицы. Из формулы видно, что при соударении электрона с тяжелой частицей возможен практически полный переход кинетической энергии в потенциальную, т.е. неупругие столкновения с участием электрона наиболее эффективны.

Возбуждение (тушение) атомных, ионных и молекулярных состояний.



Это пороговый процесс,  $\varphi_{\text{в}}$  ( $\Delta E_{\text{кн}}$ ) имеет величину порядка нескольких эВ.

$\sigma_{\text{кн}} \approx 10^{-16} - 10^{-19}$  см<sup>2</sup>. Максимум при  $E_{\text{кин}} = (1,5 \div 2) \Delta E_{\text{кн}}$  (рис. 4.9).

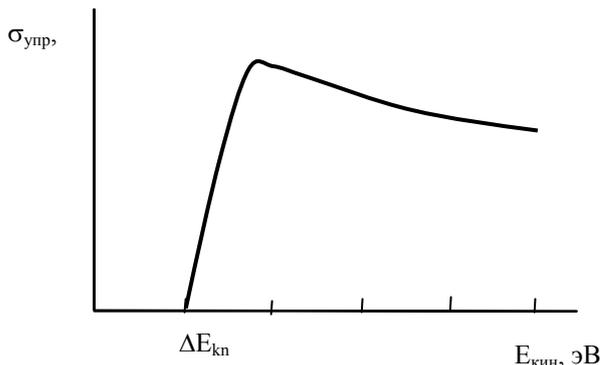


Рис.4.9. Типичный вид зависимости сечения возбуждения атомов электронным ударом от энергии электронов.

Возбуждение (тушение) молекулярных состояний:



Энергетические зазоры между колебательными уровнями  $10^{-2} - 1$  эВ, между вращательными уровнями  $10^{-3} - 10^{-1}$  эВ. Поэтому медленные электроны эффективно теряют энергию на возбуждение этих уровней.

Для  $N_2$  сечение возбуждения колебательных уровней  $(0,5 \div 3) 10^{-16}$  см<sup>2</sup>.

*Диссоциация молекул.*



Вероятность прямого разбиения молекулы из основного состояния мала. Причина – кратковременность воздействия, в течение которого атомы (или радикалы) не успевают получить необходимого для разлета количества движения.

Диссоциация молекул часто преимущественно идет ступенчато через электронно-колебательные, электронные и колебательные возбужденные состояния с достаточным временем жизни:



*Обратный процесс – ассоциация.*

Зависимость сечения диссоциации молекул электронным ударом от энергии электронов имеет разный вид для различных молекул (рис. 4.10).

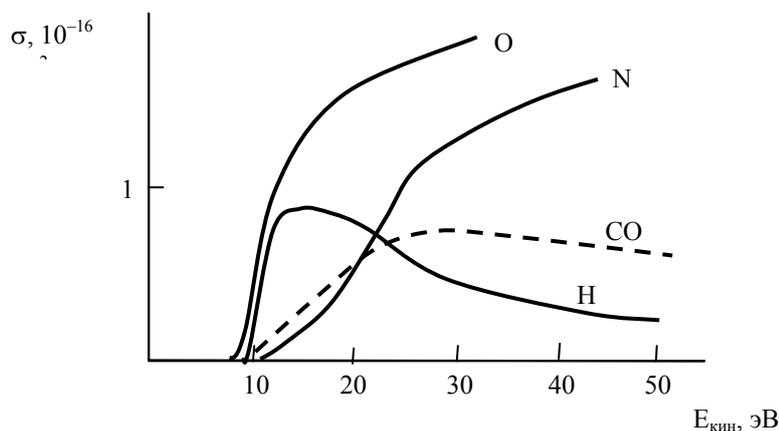
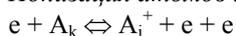


Рис.4.10. Зависимости сечения диссоциации молекул электронным ударом от энергии электронов.

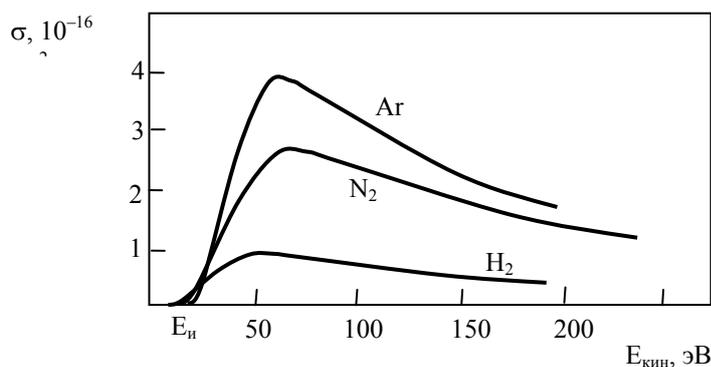
*Ионизация атомов и молекул.*



*Обратный процесс – тройная рекомбинация.*

Из основного ( $k = 1$ ) состояния потенциал ионизации  $E_{и}$  для разных частиц находится в интервале 4 – 25 эВ. Максимум  $\sigma_1$  достигается при  $E_{кин} = (3 \div 5)E_{и}$ , ход зависимости  $\sigma_1(E_{кин})$  для разных атомов и молекул имеет одинаковый вид (рис.4.11), соответствует аппроксимации Фабри–Канта.

Рис.4.11. Зависимости сечения ионизации атомов и молекул прямым электронным ударом из основного со-



стояния от энергии электронов.

Ионизация из возбужденного состояния называется ступенчатой.

$\sigma_k^n(E_{кин}) = k^3 \sigma_1(E_{кин})$  т.е.  $\sigma_k^n \sim k^3$ ,  $k$  – главное квантовое число уровня.

При  $T_e \ll E_{и}$  эффективна ступенчатая ионизация по сравнению с прямой.

Частота ионизации  $\nu_{и}$  (характеризует скорость рождения зарядов) т.е. число актов ионизации в  $1 \text{ см}^3$  в  $1 \text{ с}$  производимое электроном для газового разряда  $\nu_{и} = (5 \cdot 10^2 - 10^3) \text{ Гц}$ .

$$\nu_{и} = n_a \langle u \sigma \rangle = n_a k_{и}$$

$\langle u \sigma \rangle$  - усредненное по энергетическому спектру. Коэффициент  $k_{и}$  – называют константой (или коэффициентом) скорости ионизации, смысл  $k_{и}$  следует из выражения:

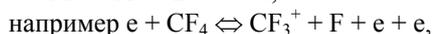
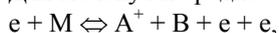
$$(dn_e/dt)_{и} = k_{и} n_e n_a$$

Аналогичные выражения можно записать для процессов возбуждения и диссоциации. Коэффициент скорости процессов возбуждения, ионизации и диссоциации электронным ударом можно определить так:

$$k = A \sqrt{\frac{2}{m}} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \sigma(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

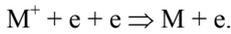
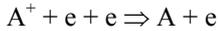
где  $A$  – некоторая постоянная,  $m$  – масса электрона,  $\varepsilon$  – его энергия,  $\sigma(\varepsilon)$  – сечение процесса,  $\varepsilon_0$  – энергия верхнего уровня при возбуждении или пороговая энергия при ионизации и диссоциации,  $f(\varepsilon)$  – функция распределения электронов по энергиям.

Для молекул не редко более эффективно проходит диссоциативная ионизация



*Рекомбинация с участием электронов.*

Процесс обратный ионизации электронным ударом называется тройной рекомбинацией:

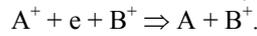
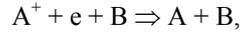


Избыточная энергия передается второму электрону или тяжелой частице (в этом случае рекомбинацию называют трехчастичной). Процесс происходит ступенчато:

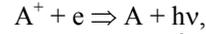
- захват электрона на далекую орбиту

- переход на нижележащий уровень в результате столкновения с электроном, тяжелой частицей или излучения кванта света.

Трехчастичная рекомбинация может быть при участии нейтральной или ионизованной частицы (атома или молекулы):



Рекомбинация с излучением кванта света называется радиационной рекомбинацией



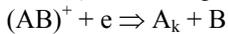
$$h\nu = e\varphi_n + m_e u_e^2/2.$$

Скорость рекомбинации равна

$$(dn_e/dt)_{рек} = \beta n_e n_n = \beta n_e^2.$$

Коэффициент скорости рекомбинации  $\beta$  пропорционален концентрации третьей частицы.  $\beta \approx 10^{-14} - 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ . Для радиационной рекомбинации коэффициент скорости имеет величину  $10^{-14} - 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ .

*Диссоциативная рекомбинация*



имеет коэффициент скорости порядка  $10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ . Здесь третья частица образуется в ходе рекомбинации. Обратный процесс называется ассоциативной ионизацией. Вероятность диссоциативной рекомбинации значительно больше, чем тройной, поэтому процесс диссоциативной рекомбинации может быть существенным источником генерации возбужденных атомов и радикалов.

Для газового разряда низкого давления рекомбинация электронов на поверхности во много раз превышает объемную рекомбинацию и определяет скорость гибели электронов.

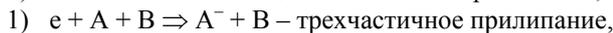
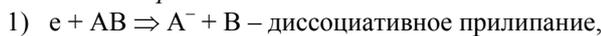
*Образование отрицательных ионов.*

Образование отрицательных ионов т.е. процесс прилипания электронов к тяжелым частицам характерен для ряда атомов и молекул (в том числе щелочных металлов и галоидов): F, Cl, Br, I, Li, Na, Ka, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH, O.

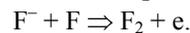
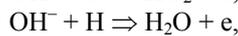
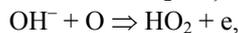
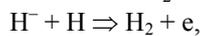
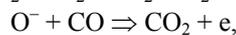
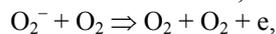
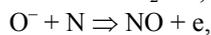
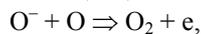
Основная характеристика отрицательных ионов – энергия их связи (энергия сродства) к электрону. Она численно равна энергии необходимой для разрушения иона. Типичные значения сродства  $\Delta E$  0,1 – 3 эВ, у галоидов 3 – 5 эВ.

$$\Delta E = E_0 - E_- + m_e V_e^2/2.$$

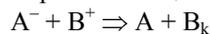
*Механизмы прилипания:*



Разрушаются отрицательные ионы ударами электронов и тяжелых частиц, но определяющим для газоразрядной плазмы являются процессы гибели при реакциях ассоциации:



Процесс убыли отрицательных ионов называется рекомбинацией ионов.



$$(dn_n/dt)_{рек} = (dn_-/dt)_{рек} = \alpha_n n_- n_n.$$

$\alpha_n \sim 10^{-6} - 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $\alpha_n$  и  $\beta$  уменьшаются с ростом температуры.

*Неупругие столкновения тяжелых частиц.*

Вероятность упругого взаимодействия значительна только если относительная скорость частиц примерно равна скорости электрона в атоме ( $\sim 10^8 \text{ см/с}$ ), что соответствует энергии тяжелых частиц в 10 – 100 кэВ, поэтому для газоразрядной плазмы низкого давления неупругие взаимодействия тяжелых частиц типа возбуждение, диссоциация и ионизация являются несущественными.

*Химические реакции в плазме.*

Коэффициенты скорости реакций. Реакции ассоциации (присоединения), обменные, замещения, в объеме и на поверхности. Химические реакции в плазме как вторичные процессы активации газоплазменной среды.

#### 4.4.2. Плазменные технологии тонких пленок

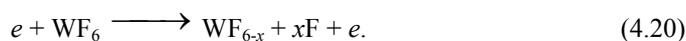
##### Плазмохимическое осаждение

Технология плазмохимического осаждения (ПХО) была создана как развитие технологии химического осаждения из парогазовой фазы, в первую очередь, с целью снижения температуры подложки в процессе формирования пленок. В отличие от химического осаждения из парогазовой фазы при ПХО химические реакции инициируются и стимулируются не посредством высоких температур подложки и газовой смеси, а посредством перевода этой смеси в плазменное состояние в разрядах на постоянном токе, ВЧ- и СВЧ-разрядах, которые характеризуются низкой температурой тяжелых частиц, следовательно, низкой температурой подложки (от комнатной до 400 °С) и высокой температурой электронов. Снижение температуры подложки позволяет осаждать пленки на любые ранее созданные структуры и устраняет возникновение внутренних механических напряжений в пленках при последующем охлаждении пластин. Относительно высокое давление в реакционных камерах процесса ПХО (от десятков до сотен Па) не снимает присущего химическому осаждению преимущества – комфортность покрытия. В связи с тем, что технология ПХО основана на химических реакциях, ее часто называют «стимулированное плазмой химическое осаждение».

Механизмы образования плазмы, применяемой в процессах ПХО, подобны механизмам плазмохимического травления. Качественное описание образования пленок при стимулированном плазмой осаждении может быть сведено к трем основным стадиям: генерации в разряде радикалов и ионов, их адсорбции на поверхности пленки, перегруппировке поверхностных адсорбированных или присоединенных атомов, включающей диффузию (миграцию) по поверхности, взаимодействии с другими адсорбированными частицами и образование новых связей. Диффузия адсорбированного атома по поверхности к стабильному положению представляет собой важную стадию роста пленки. Одновременно с образованием пленки должна происходить и десорбция продуктов реакции с поверхности. Скорости десорбции и диффузии сильно зависят от температуры подложки, при большей температуре получаются пленки с меньшей концентрацией захваченных продуктов реакции, большей плотностью и более однородным составом. Кроме этого процессы десорбции могут стимулироваться ионной, электронной и фотонной бомбардировкой. Активация процессов формирования и роста пленки бомбардировкой подложки ионами, электронами, возбужденными частицами и фотонами позволяет путем управления потоками и энергией активирующих частиц расширить возможности управления свойствами пленок и контакта пленка – подложка. Дополнительное достоинство активации плазмой химических реакций состоит в значительном увеличении скорости осаждения и создания пленок уникального состава. ПХО позволяет получать пленки большого числа неорганических и органических соединений. Технология СБИС ПХО нашла применение для формирования пленок переходных металлов и их силицидов, а также нитрида и двуокиси кремния.

Поскольку в реакторах с тлеющим разрядом в зависимости от применяемых газов и условий процесса может происходить как травление, так и осаждение, основные компоненты установок ПХО (за исключением конструкции электродов) подобны используемым в системах травления. Рассмотрим особенности ПХО на ряде примеров.

1. Осаждение пленок W и Mo. Чистый WF<sub>6</sub> непригоден для использования в стимулированных плазмой процессах осаждения W из-за того, что при температуре подложки выше 90 °С преобладает травление, а не осаждение слоя. Действительно, в результате соударения с электроном генерируются атомы фтора и непердельные фториды вольфрама:



Если атомы фтора не удаляются из зоны реакции или не связываются какими-либо реакциями, то происходит травление вольфрама.

Введение водорода подавляет травление пленки вследствие взаимодействия водорода с фтором, которое может протекать несколькими путями. Например, атомы водорода, полученные в результате диссоциации молекул при столкновении с электронами, могут реагировать с атомами фтора следующим образом:



Молекулярный водород может связывать атомы фтора:



Наконец, водород может переводить WF<sub>6</sub> и его непердельные фториды, находящиеся в газовой фазе или на поверхности подложки, во фториды меньшей валентности:



где x меняется от 1 до 6. Добавление водорода позволяет использовать повышенную температуру подложки, что обеспечивает получение гладких пленок вольфрама без сквозных проколов. Однако скорость осаждения

уменьшается при увеличении концентрации водорода в плазме вследствие разбавления вольфрамсодержащего реагента. В диапазоне температур 200–400 °С и отношении расходов  $H_2/WF_6$ , равном 3, скорость осаждения вольфрама подчиняется закону Аррениуса, т. е. пропорциональна  $\exp(-1/T)$  и составляет 4–6 нм/мин.

Диссоциация  $WF_6$  с образованием атомов F создает ограничения в использовании ПХО вольфрама в технологии СБИС в тех случаях, когда осаждение W проводится на кремний или его оксид, т. е. на материал, взаимодействующий с фтором. Из этого следует, что на первых этапах ПХО (до образования первых монослоев вольфрама) может произойти заметное подтравливание в плазме участков кремния или его оксида.

Осаждаемые при ПХО пленки W обладают высокой степенью чистоты, имеют столбчатую структуру, что совпадает со структурой пленок, полученных другими методами. Образование столбчатых зерен происходит при росте пленки как на аморфной (термический оксид кремния), так и на кристаллической (сапфир) подложке. Удельное сопротивление пленок вольфрама зависит от температуры подложки и отношения  $H_2/WF_6$ , уменьшаясь с ростом того и другого. Это связано с увеличением размера зерен при повышении температуры и уменьшением захвата фтора растущей пленкой соответственно. Однако практически для всех условий осаждения кратковременная термообработка пленок при температуре 900 °С приводит к снижению удельного сопротивления пленок до 8 мкОм×см, что близко к сопротивлению массивного вольфрама.

Пленки молибдена осаждают из смеси гексафторида или пентахлорида молибдена ( $MoF_6$  или  $MoCl_5$ ) с водородом. Чистота пленок и, как следствие, их удельное сопротивление сильно зависят от применяемого газа. Продукты диссоциации  $MoF_6$  под действием электронов подобны получаемым из  $WF_6$ .

2. Осаждение силицидов. При ПХО силициды вольфрама ( $W_xSi_{1-x}$ ) осаждают из смеси  $WF_6$  и  $SiH_4$ . Поскольку в разряде присутствует водород, необходимый для связывания фтора, осаждение пленки превалирует над травлением. Скорость осаждения превышает 50 нм/мин, что на порядок выше скорости осаждения вольфрама. Такое ускорение процесса при использовании разряда может быть связано с усилением зародышеобразования в присутствии кремния на поверхности пленки. Изменение отношения расходов  $WF_6/SiH_4$  изменяет соотношение элементов в осаждаемой пленке от  $W_{0,04}Si_{0,96}$  до  $W_{0,99}Si_{0,01}$ , что позволяет в широких пределах менять удельное сопротивление силицида от сопротивления, близкого к сопротивлению поликремния, до сопротивления, близкого к плазмохимическому W.

Как и в случае пленок W сопротивление пленок  $W_xSi_{1-x}$  снижается при последующих за осаждением термообработках в среде азота, что, по-видимому, связано с выделением из пленки захваченных в процессе роста водорода и фтора.

3. Осаждение нитрида кремния. С этой целью обычно используются исходные реагенты в виде силана и аммиака или азота, и реакция в обобщенном виде выглядит так:



В таких процессах обычно получают пленки нестехиометрического состава (отношение  $x/y$  не равно 3/4), что может являться достоинством или недостатком в зависимости от предполагаемого применения. Стехиометрические пленки образуются при повышенных значениях мощности, температуры и отношения  $NH_3/SiH_4$ . Когда в качестве источника азота используется  $N_2$ , то из-за его значительно меньшей скорости диссоциации по сравнению с  $SiH_4$  нужен большой избыток азота ( $N_2/SiH_4 > 10^2$ ), чтобы избежать образования обогащенной кремнием пленки. Аммиак, напротив, может диссоциировать многоступенчато с потреблением малой энергии, что обеспечивает рост пленки активным азотом. Поэтому отношение  $NH_3/SiH_4$  существенно ниже и находится в диапазоне 5–20. Скорость осаждения возрастает с увеличением мощности разряда и составляет 10–20 нм/мин.

В пленках нитрида кремния, полученных в процессах ПХО, обнаружено большое количество водорода в виде связи Si – H и N – H. По этой причине в реакции нитрид кремния записан как  $Si_xN_yH_z$ . Общее количество связанного водорода изменяется в зависимости от температуры осаждения и составляет 18–22 ат % в диапазоне температур 380–275 °С при осаждении из смеси силан – аммиак. При использовании азота содержание водорода в 1,5–2 раза меньше. Наличие связанного водорода приводит к отличию свойств пленки от свойств осажденного из парогазовой фазы нитрида кремния, а именно, обнаружено небольшое снижение плотности, напряжения электрического пробоя и удельного сопротивления.

4. Осаждение диоксида кремния. В этом случае используются силан и закись азота или кислород:



В таких процессах в пленках  $SiO_2$  обнаружены связанные водород и азот – 5–10 ат % и 2–4 ат % соответственно. Отклонение от стехиометричности пленок мало (отношение концентрации O к Si не ниже 1,91). Стехиометрический состав и показатель преломления 1,46, равный его величине для термического диоксида, получены в плазме смеси силана с кислородом при низкой температуре осаждения и малой мощности разряда. Скорость осаждения диоксида кремния в процессах ПХО составляет 15–40 нм/мин.

#### Ионно-плазменное нанесение покрытий

Технология ионно-плазменного нанесения (ИПН) основана на процессе физического распыления поверхности материала (мишени), из которого необходимо создать пленку, ионами инертного газа, генерируемыми в контактирующей с распыляемым материалом низкотемпературной газоразрядной плазме. Поток распыленных частиц осаждается на приемную подложку, формируя пленочное покрытие. Процесс образования и роста пленки сопровождается бомбардировкой подложки атомами и ионами инертного газа, а также электронами и фотонами, т. е. стимули-

руется плазменным разрядом. Если плазма создана в смеси инертного и химически активного (реактивного) газов, то технологию называют реактивным ионно-плазменным нанесением (РИПН). В этом случае подложку кроме распыленных частиц и частиц инертного газа бомбардируют химически активные частицы (ХАЧ) или же ХАЧ образуются на самой подложке при диссоциации адсорбированных молекул реактивного газа под стимулирующим воздействием плазмы. Такие условия процесса приводят к формированию пленок химических соединений: оксидов, нитридов и карбидов материала мишени.

Простейшим устройством для реализации технологии ИПН является диодная система с тлеющим разрядом на постоянном токе. Распыляемым материалом является материал катода. Подложки могут быть расположены как на аноде, так и на боковых стенках разрядной камеры.

Физические процессы, сопровождающие ИПН, можно разделить на три группы: процессы распыления поверхности мишени, процессы переноса распыленного материала к поверхности подложки и процессы формирования пленки на подложке. Рассмотрим эти процессы и их влияние на свойства осаждаемых покрытий.

#### *Распыление мишени.*

Первоначально в технологии ИПН и РИПН были распространены диодные системы на постоянном токе для распыления металлов и полупроводников, а также на ВЧ-токе для распыления диэлектрических мишеней. Широкое промышленное внедрение таких систем ограничивалось низкими скоростями распыления и, следовательно, малыми скоростями осаждения 0,2–2 нм/с, высоким напряжением горения разряда 2–5 кВ и высоким рабочим давлением 1–10 Па, что снижало производительность технологии и препятствовало получению пленок с минимальным уровнем загрязнений и радиационных дефектов. Положение коренным образом изменилось после появления магнетронных распылительных систем (МРС) – диодных систем, в которых у поверхности мишени создавалось магнитное поле, перпендикулярное электрическому. Взаимодействие полей в сочетании с формой распыляемой поверхности создает такую конфигурацию магнитных ловушек для электронов, при которой токи дрейфа электронов замыкаются на себя. Это обеспечивает высокую степень ионизации газа в МРС, т.е. высокую плотность ионного потока на мишень и, как следствие, повышение  $v_p$  не менее чем на порядок, снижение напряжения горения разряда до 0,3–0,8 кВ и давления до 0,1–1 Па, что увеличило чистоту наносимой пленки и снизило радиационные повреждения подложки и пленки.

Главным фактором, ограничивающим  $v_p$ , является максимальный поток мощности, который может быть подан на мишень, не вызывая ее плавления, растрескивания или сублимации. Для металлов с хорошей теплопроводностью допустимая плотность мощности определяется возможностями водяного охлаждения мишени и может составлять до сотен Вт/см<sup>2</sup>, что соответствует скорости распыления 1–5 мкм/мин.

В отличие от процесса термического нанесения, при котором средняя энергия испаренных частиц составляет доли эВ, средняя энергия распыленных частиц  $E_p$  лежит в диапазоне 10–90 эВ, основная часть этих частиц имеет энергию 3–15 эВ. В энергетическом спектре распыленных частиц наблюдается также высокоэнергетический хвост в сотни эВ, однако количество таких частиц относительно мало и не превышает одного процента. Для используемых обычно мишеней из поликристаллических материалов угловое распределение распыленных атомов при напряжениях, близких к 1 кВ, в первом приближении описывается законом косинуса. При снижении напряжения до 0,4–0,5 кВ наблюдается «подкосинусное» распределение распыленных атомов, когда большее число частиц распыляется параллельно поверхности мишени и меньшее – перпендикулярно. Скорость распыления возрастает с увеличением мощности разряда и имеет максимум в зависимости от давления инертного газа. Максимум  $v_p$  достигается при давлениях 0,5–0,8 Па. Рост  $v_p$  с изменением давления от 0,1 до 0,5 Па обусловлен ростом плотности ионного потока на поверхность мишени. Спад  $v_p$  при давлениях выше 0,8 Па связан с увеличением вероятности возвращения распыленных атомов на мишень в результате процессов обратной диффузии и обратного рассеяния (отражения) на атомах инертного газа. В процессах РИПН, когда распыление мишени происходит в смеси инертного и реактивного газов,  $v_p$  в 3–5 раз ниже, что связано с образованием на поверхности мишени химического соединения частиц мишени и реактивного газа (оксида, нитрида, карбида и т. д.), коэффициент распыления которого всегда меньше нежели чистого материала мишени. Очевидно, что с ростом парциального давления реактивного газа  $v_p$  падает.

#### *Перенос распыленного вещества.*

Процесс переноса распыленного материала от мишени до подложки зависит от средней энергии распыленных частиц, их углового распределения, давления рабочего газа  $p$ , расстояния между распыляемой и приемной поверхностями  $d$ , а также от наличия в некоторых случаях электрических и магнитных полей, определяющих движение ионизированных в плазме атомов распыленного материала. Для используемых на практике давлений  $p$  длина свободного пробега распыленных частиц не превышает нескольких мм, что всегда меньше расстояния  $d$ . Среднее число столкновений, после которых энергия распыленных атомов станет равной тепловой энергии атомов или молекул рабочего газа, а также длина направленного пробега  $L_p$  распыленных атомов, на которой они «погасят» свою избыточную энергию, зависят от соотношения масс распыленных атомов  $m_a$  и частиц газа  $m_g$ . Величина  $L_p$  растет с ростом  $m_a$  и составляет при  $p = 0,5$  Па от 3 до 15 см при распылении материалов от Al до Au в аргоне. Изменяя величины  $p$  и  $d$ , можно в достаточно широких пределах менять энергию конденсирующихся на подложке частиц, следовательно, характеристики пленки.

#### *Формирование пленки.*

Основными факторами, определяющими процесс формирования пленки при ИПН, являются энергия и величина потока конденсируемых и активирующих частиц, форма и взаимное расположение мишени и подложки, а также состав газовой смеси при РИПН. Благодаря зависимости энергии и потоков сталкивающихся с подложкой частиц от

параметров газового разряда (напряжение и ток разряда, давление и состав рабочего газа), положения подложки и ее потенциала (смещения) относительно плазмы, возможности управления кинетикой образования и роста пленок, следовательно, свойствами пленок и характеристиками контакта пленка – подложка значительно шире, нежели в остальных методах осаждения.

Следует отметить, что процессы ИПН и РИПН относятся к низкотемпературным, т. е. температура подложки в процессе осаждения лежит в интервале 50–200 °С в зависимости от условий процесса. Дополнительный нагрев подложки внешними источниками является еще одним фактором управления свойствами пленок.

Относительно высокая энергия конденсирующихся частиц и наличие активирующего воздействия на подложку (основной вклад вносит ионная бомбардировка) привели к следующим особенностям формирования пленок:

- образование переходного слоя (ПС) на границе раздела пленка – подложка;
- сплошные пленки образуются при их минимальных толщинах, причем обладают меньшим размером зерен и большей плотностью, чем термически нанесенные;
- рост пленки происходит при любой плотности потока конденсирующихся частиц на подложку.

Образование ПС, т. е. отсутствие резкой границы между материалом пленки и подложки, обусловлено как частичным внедрением распыленных частиц в подложку, так и высокой скоростью диффузии частиц пленки по радиационным дефектам поверхностного слоя подложки. Наличие ПС приводит к высокой адгезии пленки (адгезия – сила, которую нужно приложить к единице площади пленки, чтобы оторвать ее от подложки). Например, адгезия Al на SiO<sub>2</sub> в 10 раз выше, чем для технологии термического нанесения. При образовании ПС происходит изменение электрофизических параметров контакта. Можно получить невыпрямляющие контакты к легированным полупроводникам без высокотемпературной обработки, снизить переходное сопротивление контакта. Указанные выше вторая и третья особенности формирования пленок при ИПН обусловлены активирующим воздействием плазмы, приводящим к высокой плотности зародышеобразования на поверхности подложки.

### Ионно-лучевое осаждение

Технология ионно-лучевого осаждения (ИЛО) имеет две модификации. Первая основана на физическом распылении поверхности мишени ионным лучом инертного газа автономного ионного источника (АИИ) и осаждении распыленного материала на подложку. Создается ионный луч с помощью АИИ. Вторая модификация сводится к прямому осаждению на подложку ионного луча, сформированного АИИ из требуемого материала покрытия. Прямое осаждение пленок из АИИ можно проводить только при малых энергиях осаждаемых частиц, поскольку с увеличением энергии начинается самораспыление. Это ограничивает плотность ионного тока, а следовательно, и возможности осаждения пленок на большие площади с требуемой скоростью. Тем не менее, имеются сведения о прямом осаждении эпитаксиальных пленок Si и Ge при энергиях ионов от 10 до 200 эВ. Процессы ИЛО реализуются в вакуумных камерах с давлением не больше 10<sup>-2</sup> Па для исключения рассеяния ионного луча на частицах остаточной атмосферы.

Осаждение пленок путем распыления мишеней с помощью АИИ по сравнению с термовакуумной технологией позволяет существенно улучшить свойства пленок, так как энергия осаждающихся частиц лежит в диапазоне от единиц до десятков эВ и не снижается в процессе получения пленок, поскольку процесс происходит в высоком вакууме. Для получения пленок оксидов или нитридов ионное распыление может быть реализовано в присутствии O<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>. Состав и структура таких пленок изменяются в зависимости от концентрации реактивного газа и энергии осаждаемых частиц.

## 5. ОСНОВЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПЛЕНОК

### 5.1. Интерференция света в тонких пленках

Интерференция происходит между лучами света, отраженными от верхней и нижней поверхностей пленки (рис. 5.1).

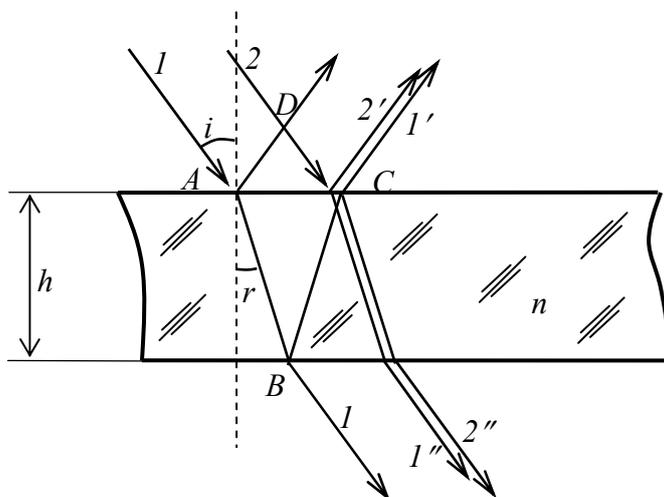


Рис. 5.1. Интерференция равной толщины

В отраженном свете интерферируют лучи  $I'$  и  $2'$ , в проходящем свете – лучи  $I''$  и  $2''$ . Для первых двух разность хода возникает при движении фронта волны на пути  $ABC$  для луча  $I'$  и от точки  $D$  до  $C$  для луча  $2'$ . Оптическая длина пути равна  $(AB + BC)n$ , где  $n$  – показатель преломления материала пленки. Разность хода определяется из уравнения

$$\Delta = n(AB + BC) - CD = 2nh \cos r, \quad (5.1)$$

или

$$\Delta = 2h(n^2 - \sin^2 i)^{1/2}. \quad (5.2)$$

Из опыта и теории известно, что при отражении света от границы среды с большим показателем преломления в среду с меньшим показателем преломления наблюдается дополнительный сдвиг (скачок) фазы, равный  $\pi$ , чему соответствует изменение разности хода лучей  $I'$  и  $2'$  на половину длины волны  $\lambda/2$ ; при этом максимумы будут наблюдаться в том случае, если разность хода будет равна нечетному числу полуволен:

$$\Delta = 2nh \cos r = (2k + 1)\lambda/2. \quad (5.3)$$

В проходящем свете максимумы будут наблюдаться при разности хода лучей, равной целому числу волн:

$$\Delta = 2nh \cos r = k\lambda. \quad (5.4)$$

В отраженном свете интерференционная картина будет более контрастной, чем в проходящем, так как здесь интерферируют лучи равной интенсивности, а в минимумах – полное гашение света. От нижней поверхности, как и от верхней, отражается одинаковое количество падающего света (4–8%), а проходит около 90–85%. Поэтому в проходящем свете интерференция отраженного и прошедшего лучей различной интенсивности не дает в минимумах полного гашения.

### 5.2. Определение параметров пленок

При разработке методов расчета и контроля пленок основой служит модель идеальной пленки, аналогичной плоскопараллельной пластинке из однородного, непоглощающего вещества. Толщина ее мала по сравнению с окружающими средами. У экспериментально получаемых пленок наблюдаются заметные отклонения от простой модели. В зависимости от состояния исходного вещества и условий нанесения структура пленок может быть различной. Вещество в виде тонкой пленки может быть аморфным и кристаллическим. Кристаллическая структура может характеризоваться размером зерен и степенью их упорядоченности. Различные модификации одного и того же вещества могут иметь различные показатели преломления.

Пленка обычно содержит поры, величина и количество которых зависят от метода нанесения. Вследствие этого показатель преломления вещества пленки обычно ниже, чем вещества в массе. Пористость пленки можно характеризовать «коэффициентом заполнения», который представляет собой отношение каких-либо постоянных для вещества в виде пленки и в виде массы, например отношение их плотностей, показателей преломления и др. Коэффициент заполнения пленок почти всегда меньше единицы.

Экспериментально получаемые пленки в той или иной степени неоднородны, что необходимо учитывать при определении оптических постоянных, иначе это может служить причиной неправильного истолкования получен-

ных результатов. Значительная неоднородность пленок может препятствовать применению обычных методов исследования. Все сказанное говорит о том, что совпадение теоретических и экспериментальных данных в значительной степени зависит от того, насколько близка реальная пленка к идеальной модели, лежащей в основе разрабатываемых методов. Наблюдаемые расхождения могут привести к ошибочным толкованиям, однако в ряде случаев, при внимательном рассмотрении, могут служить указанием на те особенности структуры, которые вызвали эти отклонения. Каждый метод наиболее четко отражает какую-либо сторону явления.

Наиболее объективное исследование требует параллельного применения различных методов следующих соотношений:

$$n_2 < n_3, n_2 h_2 = (2k+1)\lambda/4 \text{ или } n_2 h_2 = 2k\lambda/4 \quad (5.5)$$

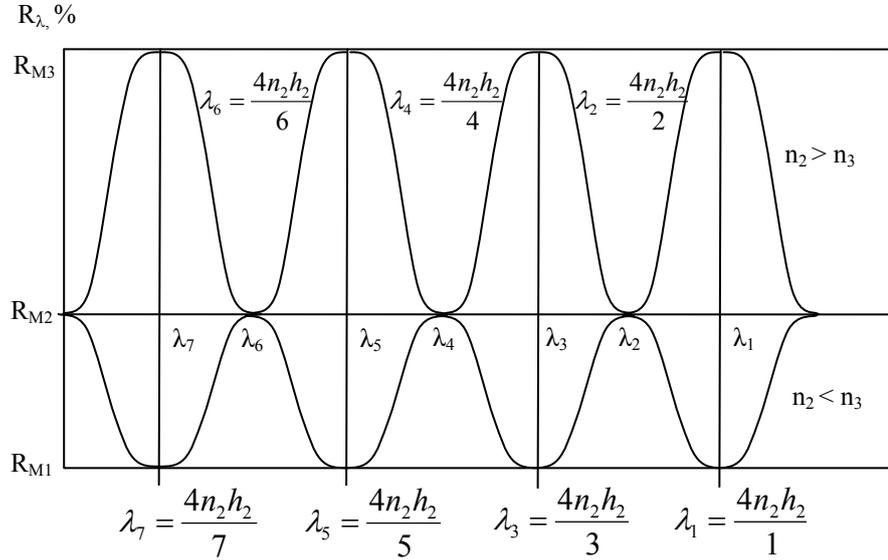


Рис. 5.2. Спектральное отражение от поверхности подложки ( $n_2$ ) с однородной пленкой ( $n_3$ )

Экстремальное значение  $R_\lambda$

$$R_{M1} = \left( \frac{n_2^2 - n_1 n_3}{n_2^2 + n_1 n_3} \right)^2 \quad (9.6)$$

дает возможность определить показатель преломления пленки

$$n_2^2 = n_1 n_3 \frac{1 + \sqrt{R_M}}{1 - \sqrt{R_M}} \quad (9.7)$$

Спектральные кривые  $R_\lambda$ , по которым производится расчет характеристик пленок, получают в результате спектрофотометрических измерений коэффициента отражения (рис. 5.2.). Через  $R_M$ , обозначено минимальное значение  $R_\lambda$  в том случае, когда  $n_2 < n_3$ , и через  $R_M$  – максимальное, когда  $n_2 > n_3$ . Экстремальное значение

$$R_{M2} = \left( \frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1} \right)^2 \quad (9.8)$$

равное отражению поверхности подложки  $n_3$  (без учета дисперсии), будет максимальным в случае  $n_2 < n_3$  и минимальным, когда  $n_2 > n_3$ . Оптическая толщина пленки находится из соотношения:

$$n_2 h_2 = \frac{\lambda_M}{4} (1 + 2R) \quad (R = 0, 1, 2 \dots) \quad (9.10)$$

где  $\lambda_M$  соответствует положениям  $R_M$ .

На оси абсцисс (рис. 5.2) приведены значения ряда длин волн выбранного спектрального участка:  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_7$ , где  $\lambda_7 < \lambda_1$ .

При изменении показателя преломления пленки в зависимости от длины волны высота максимумов для разных значений  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_7$  в случае  $n_2 > n_3$  и глубина минимумов в случае  $n_2 < n_3$  будут различны. Положение экстремумов также не будет строго соответствовать длинам волн. Оптические среды в основном обладают нормальным ходом дисперсии, и показатель преломления растет с уменьшением длины волны; значит, глубина минимумов  $R_{M1}$  будет уменьшаться, а высота максимумов  $R_{M3}$  будет возрастать в указанном направлении. Соответственно и расстояния между экстремумами уменьшатся в результате увеличения эффективной оптической толщины пленки. Определение показателя преломления пленки для различных участков спектра можно осуществить проще и точнее, если пленка достаточно толста и в исследуемом спектральном интервале имеется несколько максимумов и минимумов.

Начинать измерения целесообразно в области, где дисперсия незначительна (по возможности дальше от полосы поглощения), и соседние экстремумы  $R_{M1}$  и  $R_{M3}$ , имеют практически постоянные значения. Наличие минимумов или максимумов  $R_{M1}$  или  $R_{M3}$ , в той области, где дисперсия значительна, дает возможность определить показатель преломления  $n_2$ , соответствующий этим спектральным участкам. Смещение положения экстремумов в результате дисперсии дает возможность дополнительной проверки правильного определения зависимости  $n_2$ , от длины волны,

поскольку известна геометрическая толщина пленки. Анализ спектральных кривых дает возможность установить не только дисперсию вещества пленки. Значительные искажения вносят другие факторы и, в первую очередь, потери, вызванные рассеянием и поглощением в пленках.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Капцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. – М.: Техничко-технической литературы, 1950, 836 с.
2. Чернетский А.В. Введение в физику плазмы. – М.: Атомиздат, 1969, 303 с.
3. Моделирование и методы расчета физико-химических процессов в низкотемпературной плазме. – М.: Наука, 1974, с.209-230
4. Эллис В., Буксбаум С., Берс А. Волны в анизотропной плазме. – М.: Атомиздат, 1966, 311 с.
5. Патеюк Г.М. Исследование высокочастотного разряда – ЖЭТФ, 1956, т. 30, в. I, с. 12-17.
6. Левитский С.М. Исследование потенциала зажигания высокочастотного разряда в газе в переходной области частот и давлений. – ЖТФ, 1957, т. 27, в.5, с. 970-977.
7. Banerji D., Ganguli R. Deposits of Metallic Mercury by High – frequency Discharge. – Philosophical Magazine, 1933, V. 15, № 99, p.678-681.
8. Banerji D., Ganguli R. The Distribution of Space – potential in High – frequency Glow Discharge. – Philosophical Magazine, 1931, V. 11, № 69, p. 410-421.
9. Джерпетов Х.А., Патеюк Г.М. Исследование высокочастотного разряда методом зондов. – ЖЭТФ, 1955, т. 28, в. 3, с. 343-351.
10. Левитский С.М. Потенциал пространства и распыления электродов в высокочастотном разряде. – ЖТФ, 1957, т. 27, в. 5, с. 1001-1009.
11. Годяк В.А., Кузовников А.А. О вентильных свойствах ВЧ-разрядов. – Физика плазмы, 1975, т.1, в. 3, с.496-503.
12. Andrews J.G., Varey R.H. Sheath Growth in a Low Pressure Plasma. – The Physics of Fluids, 1971, V. 14, № 2, p. 339-343.
13. Годяк В.А., Иванов А.Н., Кузовников А.А. Изменение плавающего потенциала лентмюровского зонда под действием переменного напряжения. – ЖТФ, 1967, т. 37, в. 6, с. 1063-1067.
14. Годяк В.А., Кузовников А.А., Савинов В.П., Эль Саммани, Якуб А. О стационарных полях в ВЧ разрядах низкого давления. – Вестник Московского университета, сер. 3, физика, астрономия, 1968, в. 2, с.126-127.
15. Годяк В.А. Стационарный высокочастотный разряд низкого давления. – Физика плазмы, 1976, т. 2, в. 1, с. 141-151.
16. Годяк В.А., Попов О.А., Ганна А.Х. Влияние приэлектронных слоев пространственного заряда на электродинамические свойства высокочастотного разряда. – Радиотехника и электроника, 1976, т. 21, в. 12. с. 2639-2641.
17. Кузовников А.А., Савинов В.П. Пространственное распределение параметров стационарного высокочастотного разряда. – Вестник московского университета, сер.3, физика, астрономия, 1973, в.2, с. 215-223.
18. Годяк В.А. Статистический нагрев электронов на осциллирующей границе плазмы. – ЖТФ, 1971, т. 41, в. 7, с.1364-1368.
19. Кузовников А.А., Хадир М.А. Экспериментальное исследование поглощения ВЧ поля плазмой положительного столба. – Радиотехника и электроника, 1973, т. 18, в. 4, с. 875-877.
20. Андреев А.Д. Изменение свечения и потенциала в плазме на границе с диэлектриком в поле высокой частоты. – Вестник Белорусского университета, сер.1, 1969, № 2, с. 78-80.
21. Кузовников А.А., Савинов В.П. О влиянии собственных стационарных электрических полей на свойства высокочастотного разряда. – Радиотехника и электроника, 1973, т. 18, в. 4, с. 816-822.

## СОДЕРЖАНИЕ.

1. ВВЕДЕНИЕ
2. ТЕОРИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНКИ
3. СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК
4. ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСАТА
5. ОСНОВЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПЛЕНОК