

WPLYW PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI EPITAKSJALNYCH WARSTW WĘGLOWYCH OSADZANYCH Z FAZY GAZOWEJ NA PODŁOŻACH KRZEMOWYCH

Jarosław Żelazko¹⁾

Omówiono wpływ parametrów technologicznych na właściwości warstw węglowych otrzymywanych w procesie plazmowego osadzania z fazy gazowej. Zbadano wpływ autopotencjału katody oraz składu użytych gazów na strukturalne, elektryczne i chemiczne właściwości warstw. Stwierdzono, że typ hybrydyzacji wiązań pomiędzy atomami węgla w warstwie w decydującym stopniu zależny jest od składu fazy gazowej w komorze reaktora.

1. WSTĘP

W ostatnich latach cienkie warstwy diamentowe i diamentopodobne znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach techniki, a w szczególności w elektronice i technice biomedycznej. Obserwuje się ciągły wzrost ilości publikacji dotyczących wykorzystania warstw węglowych jako materiałów pasywujących i izolujących w strukturach półprzewodnikowych. Zarówno warstwy diamentowe, jak i diamentopodobne charakteryzują się dużą rezystywnością, szerokim pasmem transmisji zarówno w zakresie widzialnym, jak i w podczerwieni, szeroką przerwą energetyczną, dużą twardością i odpornością chemiczną, a także odpornością na zużycie. Są one również łatwo adoptowane przez żywe tkanki, co czyni je ważnym materiałem na pokrycia implantów. Nowe materiały na bazie węgla znajdują się dopiero w fazie rozwoju. Przewodzące w świecie ośrodki naukowo-badawcze w dziedzinie mikroelektroniki i inżynierii materiałowej pracują obecnie nad opracowaniem metod, które pozwolą na otrzymywanie w sposób powtarzalny warstw diamentowych i diamentopodobnych o kontrolowanych właściwościach.

Diament naturalny posiada strukturę regularną w postaci ośmiościanów, nieraz także sześciątów, dwunastościanów rombów i czterdziestoośmiościanów. Wielkość poszczególnych kryształów jest bardzo różna, od ułamka milimetra do kilku centymetrów, przy czym duże diamenty stanowią tylko drobny odsetek znajdujących kamieni.

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa,
ul. Wólczyńska 133, e-mail: jaroslaw.zelazko@itme.edu.pl

Największy znaleziony diament, znany pod nazwą „Culliman” o wielkości 10x6,5x5 cm, ważył 621 g i stanowił odłamek większego ośmiościanu [1].

W 1971 r. Aisenberg i Chabot otrzymali z wiązki jonów węgla twarde, przezroczyste warstwy, które nazwali warstwami diamentopodobnymi (DLC – Diamond Like Carbon) [2]. W następnych pracach nazwa DLC była stosowana dla określenia twardych warstw węglowych niejednorodnych fazowo lub amorficznych. Właściwości tych warstw różnią się od właściwości naturalnego diamentu, co jest spowodowane ich składem chemicznym. Warstwa DLC jest mieszaniną amorficznego lub drobnokrystalicznego węgla o hybrydyzacji elektronów sp^3 , sp^2 i sp^1 . W zależności od metody nanoszenia oraz od stosowanych w danym procesie parametrów właściwości warstw DLC zmieniają się w dość szerokim zakresie. Porównanie właściwości warstw DLC z właściwościami diamentu naturalnego przedstawiono w Tab. 1 [3].

Tabela 1. Porównanie właściwości warstw diamentopodobnych (DLC) i diamentu naturalnego [3].

Table 1. The comparison of the diamond like carbon (DLC) and natural diamond properties [3].

Właściwości (T=300K)	DLC	Diament naturalny
Gęstość [g/cm ³]	1,5 – 1,8	3,5 – 15
Twardość [kg/mm ²]	1250 – 1650	11 000
Zawartość wodoru H/C	0,15 – 0,60	0,001 – 0,01
Zaw. wodoru at. %	13 – 38	0,1 – 1,0
Rezystywność [Ωcm]	10 ³ – 10 ⁹	10 ¹³
Optyczna przerwa energetyczna [eV]	0,8 – 1,8	5,45
Współczynnik załamania światła	1,8 – 2,2	2,42
Typ wiązań	sp^3 68% sp^2 30% sp^1 2%	100% sp^3

Przedstawione powyżej dane wskazują, że warstwy DLC, w przeciwieństwie do naturalnego diamentu, zawierają także wiązania o hybrydyzacji sp^2 charakterystyczne dla fazy grafitowej oraz wiązania o hybrydyzacji sp^1 . Warstwy DLC zawierają znaczną część węgla ze zhybrydyzowanymi elektronami tworzącymi wiązanie typu sp^3 , czasami nawet w postaci wbudowanych mikrokryształów. Właśnie ta różnica w strukturze sieci krystalicznej diamentu naturalnego i warstw DLC posiada decydujący wpływ na różne właściwości obu materiałów.

Od momentu otrzymania pierwszych warstw węglowych prowadzone były badania

mające na celu opracowanie najbardziej wydajnych oraz najtańszych metod produkcji diamentu syntetycznego. Ostatnie lata doprowadziły do poprawy wielu metod oraz pojawienia się ich wielu nowych odmian. Stosowane najczęściej metody charakteryzują się następującymi cechami:

- procesy odbywają się pod obniżonym ciśnieniem,
- źródłem węgla jest najczęściej gaz węglonośny (metan, butan, aceton itp.) lub elektroda grafitowa,
- wszystkie warstwy zawierają fazę diamentową o hybrydyzacji elektronów sp^3 i grafitową sp^2 ; fazy te występują w różnych proporcjach w zależności od stosowanej metody i parametrów procesu,
- procesy osadzania zachodzą w plazmie i są odmianą metody CVD (Chemical Vapour Deposition – Chemiczne Osadzanie z Fazy Gazowej) [4].

Celem niniejszej pracy było zbadanie korelacji pomiędzy parametrami technologicznymi plazmowego osadzania warstw węglowych z fazy gazowej z zastosowaniem wzbudzenia w polu wysokiej częstotliwości (RF CVD – Radio Frequency Chemical Vapour Deposition), a ich właściwościami elektrofizycznymi. Badano głównie wpływ autopotencjału katody oraz składu gazów na rezystywność, stałą dielektryczną oraz zawartość fazy grafitowej i diamentowej otrzymanych warstw.

2. OPIS METODY PLAZMOWEGO OSADZANIA Z FAZY GAZOWEJ

Obecnie najczęściej stosowaną metodą nanoszenia warstw węglowych jest metoda RF CVD, opracowana w 1976 r. przez S.M. Ojhe i L. Holland'a [4]. Polega ona na wykozystaniu plazmy wyładowania jarzeniowego wzbudzonej w polu elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości (RF). Cechą charakterystyczną tej plazmy jest brak równowagi termodynamicznej, charakteryzujący się różną energią kinetyczną elektronów, jonów i cząsteczek elektrycznie obojętnych, co jest zasadniczą różnicą w porównaniu do plazmy wytwarzanej w stałym polu elektrycznym. Jeżeli przyjmiemy, że energia kinetyczna poszczególnych składników jest wprost proporcjonalna do temperatury:

$$E_k = kT \quad (1)$$

przy czym k – jest stałą Boltzmana równą $k=1,38 \times 10^{-23}$ J/K, to w plazmie wysokiej częstotliwości zachodzi związek:

$$T_e > T_j > T_0 \quad (2)$$

gdzie T_e , T_j i T_0 są odpowiednio temperaturami elektronów, jonów i cząsteczek elektrycznie obojętnych. W plazmie wytworzonej w polach elektrycznych o częstotliwościach powyżej 1 MHz ruchliwość elektronów przekracza ruchliwość jonów o kilka rzędów

wielkości i można przyjąć, że cała energia elektryczna tego pola jest przekazywana do obszaru plazmy za pośrednictwem elektronów zderzających się z jonami i cząsteczkami obojętymi.

Bardzo duża różnica pomiędzy ruchliwością jonów i elektronów w plazmie wysokiej częstotliwości powoduje, że zanurzone w niej ciała izolowane ulegają ujemnej autopolaryzacji, której potencjał jest określony równaniem [3]:

$$V = kT_e / 2e \times \ln(T_e m_j / T_j m_e) \quad (3)$$

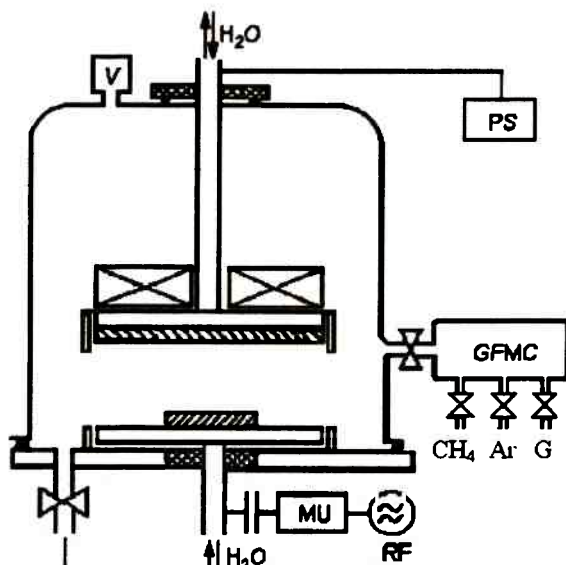
gdzie e jest ładunkiem elementarnym, zaś m_j i m_e oznaczają masę, a T_j i T_e temperaturę odpowiednio jonu i elektronu w plazmie. Potencjał ten nosi nazwę potencjału Debye'a. Jeżeli temperatura (energia) jonów jest znacznie niższa od temperatury elektronów, a dzieje się tak w plazmie wysokiej częstotliwości, to potencjał Debye'a jest głównie funkcją energii elektronów. Należy dodać, że równanie (3) nie uwzględnia między innymi wpływu uziemionych elementów reaktora (np. ścian). Dość dobrze określa jednak wielkość potencjału autopolaryzacji, zależną w przypadku reaktora zastosowanego w niniejszej pracy od stosunku pola powierzchni elektrody izolowanej do pola powierzchni elektrody uziemionej, pomiędzy którymi generowana jest plazma. Potencjał ten jest znacznie większy w pobliżu elektrody o mniejszej powierzchni, w efekcie czego znajdujące się w plazmie jony będą bombardować tę powierzchnię z większą energią [5].

3. PRZEBIEG PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH

Schemat reaktora RF CVD wykorzystywanego do osadzania warstw węglowych jest przedstawiony na Rys. 1. Reaktor ten składa się z następujących urządzeń:

- generatora o częstotliwości 13,56 MHz i mocy regulowanej w zakresie do 1kW połączonego z elektrodą roboczą, na której umieszczane są podłoża,
- bloku dozowania gazów złożonego z przepływomierzy masowych firmy „BRONKHORST” o zakresie przepływów od 0 do 200 ml/min, z możliwością sterowania ręcznego i komputerowego,
- komory reakcyjnej z uziemioną obudową i elektrodą roboczą,
- olejowej pompy próżniowej firmy „ALCATEL” o wydajności 15 m³/h umożliwiającej wytworzenie w komorze reakcyjnej podciśnienia do 0,2 Pa,
- próżniomierza cyfrowego firmy „MKS”.

W ramach badań wykonano pięć serii procesów osadzania warstw węglowych. Parametry poszczególnych procesów oraz typ płytek podłożowych zestawiono w Tab. 2.



Rys. 1. Schemat aparatury do wytwarzania warstw węglowych metodą RF CVD [4].

Fig. 1. Scheme of the RF CVD chamber reactor [4].

Tabela 2. Parametry procesów osadzania warstw węglowych metodą RF CVD.

Table 2. The parameters of RF CVD processes used to producing the carbon layers.

Oznaczenie procesu	Typ podłoża	Przepływ argonu [ml/min]	Autopotencjał katody $-U_k$ [V]	Ciśnienie gazów-resztkowych [mbar]
B4	p	0	300	0,411
C2	p	5	140	0,411
C3	p	10	280	0,411
C4	p	5	280	0,411
G11	p	5	100	0,411
G12	p	5	150	0,411
G13	p	5	200	0,411
G14	p	5	250	0,411
G15	p	5	350	0,411
M1	p	5	140	0,411
M2	p	5	150	0,411
M3	p	5	100	0,411
M5	p	5	200	0,411
DN1	n	5	280	0,411
DN2	n	10	280	0,411

Oznaczenie procesu	Typ podłoża	Przepływ argonu [ml/min]	Autopotencjał katody $-U_k$ [V]	Ciśnienie gazów resztkowych [mbar]
DN3	n	10	300	0,980
DN4	n	5	300	0,394
DN5	n	5	250	0,394

Warstwy węglowe osadzano na płytkach krzemowych typu p i n o orientacji krystalograficznej $\langle 100 \rangle$. Rezystywność płytek typu p i n wynosiła odpowiednio 5-7 Ωcm i 0,2-0,5 Ωcm . Warstwy osadzano w atmosferze metanu, którego przepływ wynosił 20 ml/min. Z wyjątkiem procesu B4 dodatkowym składnikiem fazy gazowej był argon, którego przepływ wynosił 5 lub 10 ml/min. Ciśnienie gazów resztkowych w reaktorze w większości procesów wynosiło 0,411 mbar. Procesy trwały po 10 minut i były prowadzone przy autopotencjale katody $-U_k$ zmienianym w zakresie od 100 V do 350 V.

4. METODYKA I WYNIKI BADAN

Grubość otrzymanych warstw węglowych określono za pomocą profilometru, a także na podstawie pomiarów elipsometrycznych. W celu określenia właściwości elektrycznych na otrzymane warstwy nanoszono aluminiowe kontakty, otrzymując w ten sposób struktury MIS (Metal Insulator Semiconductor), a następnie wykonywano pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V) oraz pojemnościowo-napięciowych (C-V) tych struktur. Na podstawie tych charakterystyk wyznaczano rezystywność warstw węglowych, wykorzystując równanie:

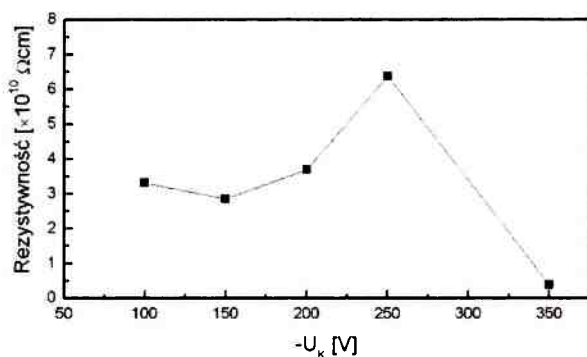
$$\rho'_{U=\text{const}} = (U / I)(A / X_i) \quad (4)$$

w którym A jest powierzchnią kontaktu, zaś X_i to grubość warstwy [5]. Określono średnią wartość rezystywności na podstawie wartości prądu dla napięć $U = -10$ V i $U = 10$ V. Wytrzymałość elektryczną warstw charakteryzowano poprzez pomiar częstotliwości przebiegu dla napięć w zakresie od 10 V do 80 V w próbce zawierającej 30 struktur MIS.

Badania struktury warstw oraz jakości ich powierzchni, a w szczególności wielkości ziaren i obecności atomów zaadsorbowanych na powierzchni przeprowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM - Atomic Force Microscopy). Ponadto, do identyfikacji fazy grafitowej i diamentowej w otrzymanych warstwach wykorzystano ramanowskie rozpraszanie elektronów (Raman Scattering).

Rys.2 przedstawia wpływ zmiany autopotencjału katody na rezystywność wytworzonych warstw węglowych. Otrzymane wyniki wskazują, że najwyższą rezystywnością, wynoszącą 6×10^{10} Ωcm charakteryzują się warstwy otrzymane przy autopotencjale

katody $-U_k = 250$ V. Należy podkreślić, że wyższa rezystywność świadczy o mniejszej zawartości fazy grafitowej w warstwie. Zaobserwowano wzrost rezystywności warstw otrzymywanych przy większym stężeniu argonu w fazie gazowej [6]. Zjawisko to spowodowane jest trawieniem fazy grafitowej przez jony argonu. Potwierdzają to wyniki pomiaru grubości, wskazujące że warstwy otrzymane w ten sposób były o około 20 nm cieńsze. Należy dodać, że pomiary elipsometryczne warstw osadzanych w atmosferze czystego metanu nie były możliwe do przeprowadzenia ze względu na dominującą zawartość fazy grafitowej.

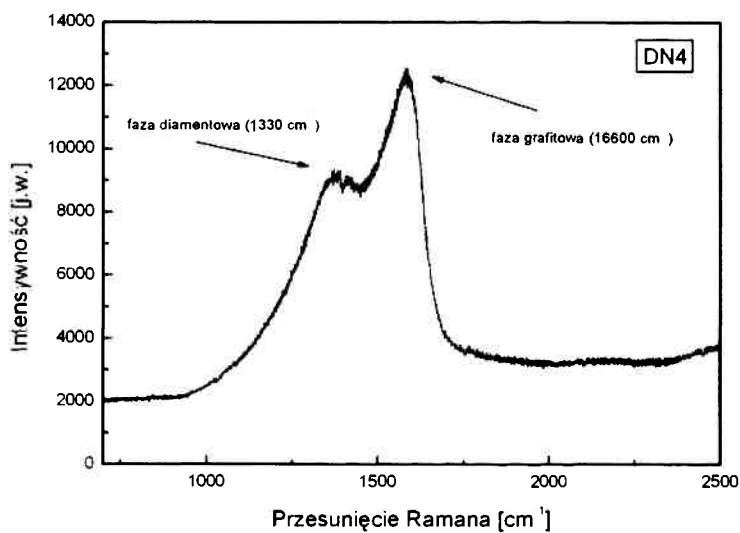
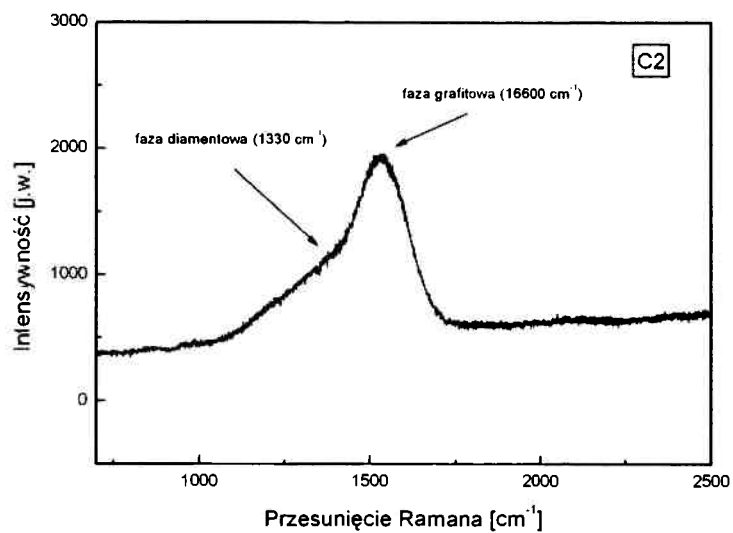


Rys. 2. Wpływ autopotencjału katody na rezystywność warstw węglowych otrzymywanych metodą RF CVD.

Fig. 2. Dependence of the layers resistivity as a function of negative self polarisation potential.

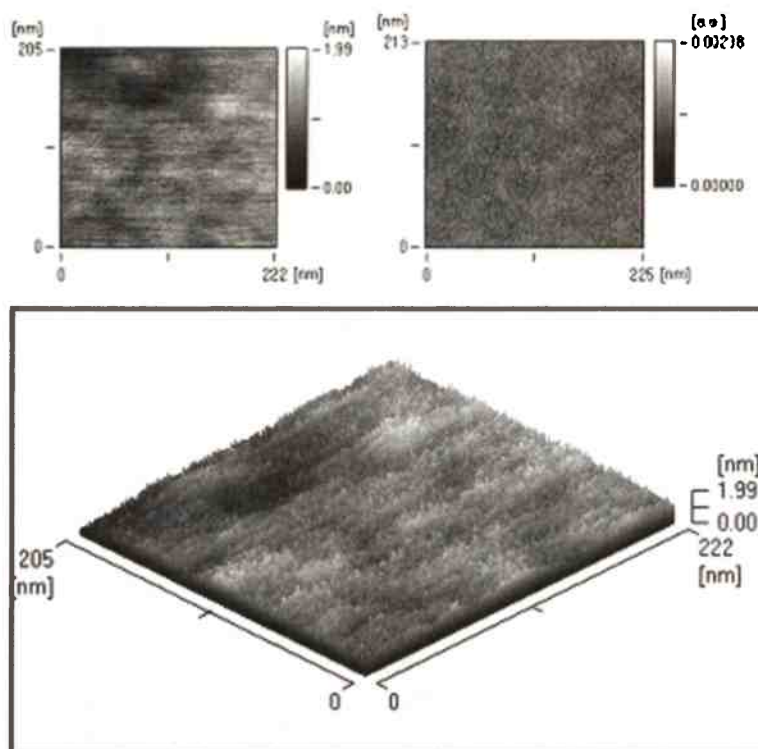
Widma ramanowskie, zawierające informacje o rodzaju wiązań pomiędzy atomami węgla w otrzymywanych warstwach, również potwierdzają mniejszą zawartość fazy grafitowej przy większej szybkości przepływu argonu i większej wartości autopotencjału katody. Na Rys. 3 porównano widmo ramanowskie dla warstwy złożonej głównie z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 (grafit) z widmem dla warstwy zawierającej większą ilość atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 (diament). Obie warstwy zostały wytworzone przy jednakowym składzie fazy gazowej i różnym autopotencjale katody (procesy C2 i DN4). Fazie diamentowej odpowiada pik obserwowany dla liczby falowej 1330 cm^{-1} , natomiast pik odpowiadający fazie grafitowej widoczny jest dla 1660 cm^{-1} [6-8].

Na Rys. 4 i 5 porównano wyniki badań otrzymane za pomocą mikroskopu sił atomowych dla warstw wytworzonych przy jednakowym napięciu katody ($-U_k = 300$ V) i różnym składzie fazy gazowej. Na każdym z nich przedstawiono kolejno: obraz topografii, kontrast fazowy dla topografii oraz obraz topografii przestrzennej. Warstwa otrzymana bez udziału argonu posiada jednorodną powierzchnię (Rys. 4), natomiast powierzchnia warstwy wytworzonej w atmosferze z dodatkiem argonu (przepływ 5 ml/min) jest silnie zdefektowana i niejednorodna (Rys. 5). Wyniki te świadczą o silnym działaniu jonów argonu na wzrastającą warstwę podczas jej plazmowego osadzania.



Rys.3. Porównanie widm ramanowskich dla warstw węglowych otrzymanych w procesach C2 i DN4.

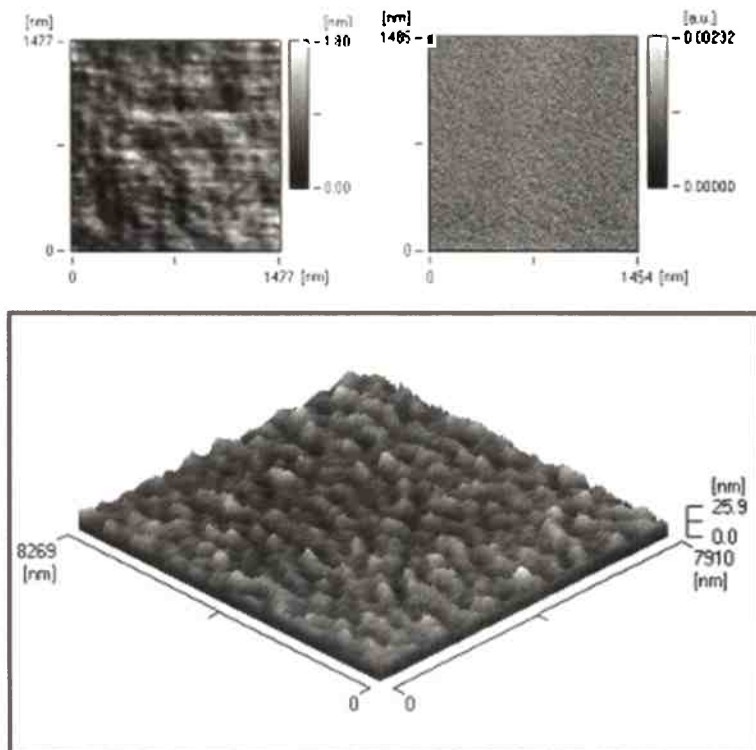
Fig.3. Raman's spectra for the layers C2 and DN4.



Rys.4. Obrazy warstwy węglowej o jednorodnej powierzchni otrzymane za pomocą mikroskopu sił atomowych.

Fig.4. AFM images for a homogeneous layer's surface.

Histogramy przebiegów elektrycznych otrzymanych warstw węglowych przedstawione zostały na Rys. 6. Otrzymane wyniki odzwierciedlają jednorodność strukturalną warstw. Warstwa otrzymana przy $-U_k = 250$ V (proces G14) charakteryzuje się małym rozrzutem napięć przebicia, świadczącym o jednorodnym rozkładzie fazy grafitowej i diamentowej. W przypadku warstwy otrzymanej przy $-U_k = 350$ V (proces G15) widoczny jest duży rozrzut napięć przebicia w zakresie od 10 V do 80 V, wskazujący na występowanie obszarów zarówno o zwiększonej zawartości fazy grafitowej, jak i zwiększonej zawartości fazy diamentowej. Należy dodać, że dla grubości warstw w mierzonych strukturach, która zgodnie z wynikami pomiarów elipsometrycznych i profilometrycznych wynosi około 200nm, natężenie pola elektrycznego w warstwach przy napięciu 50 V równe jest $2,5 \times 10^6$ V/cm.

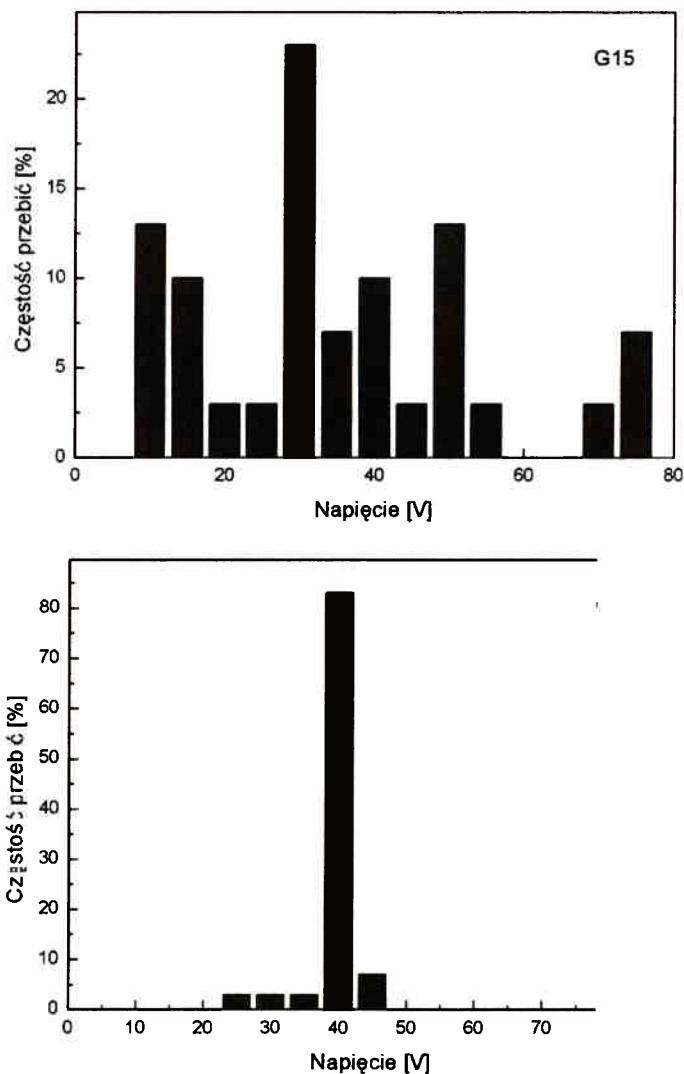


Rys.5. Obrazy warstwy węglowej o niejednorodnej i silnie zdefektowanej powierzchni otrzymane za pomocą mikroskopu sił atomowych.

Fig.5. AFM images of a layer with strongly defected surface.

Wykazano także silny wpływ autopotencjału katody na przenikalność dielektryczną warstw. Rys. 7 ilustruje zależność względnej przenikalności dielektrycznej warstw węglowych od potencjału katody. Otrzymane wyniki wskazują, że względna przenikalność dielektryczna warstw węglowych maleje w funkcji potencjału katody od wartości równej w przybliżeniu 5 (przy $-U_k = 100$ V) do wartości charakterystycznej dla warstw diamentopodobnych, wynoszącej 1,5 (przy $-U_k = 250$ V). Zależność tę można wyjaśnić zwiększonym stopniem amorficzności warstw otrzymywanych przy większym autopotencjale katody. Warstwy otrzymywane przy $-U_k = 100$ V charakteryzują się prawdopodobnie większą ilością krystalitów i wartości względnej przenikalności dielektrycznej tych warstw są bardziej zbliżone do wartości typowych zarówno dla grafitu (12-15), jak i diamentu (3,5-15). Natomiast warstwy otrzymane przy $-U_k = 250$ V są w znacznym stopniu amorficznymi warstwami diamentopodobnymi.

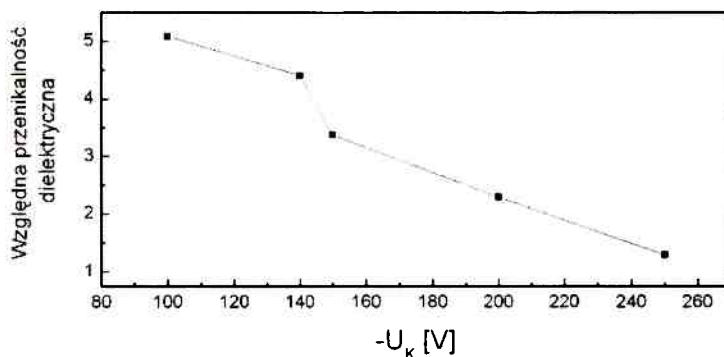
Rys. 8 przedstawia wpływ autopotencjału katody na grubość otrzymywanych warstw węglowych. Zilustrowano wyniki dla warstw otrzymanych w procesach trwających 10



Rys.6. Porównanie histogramów przebiegów elektrycznych warstw węglowych otrzymanych w procesach G14 i G15.

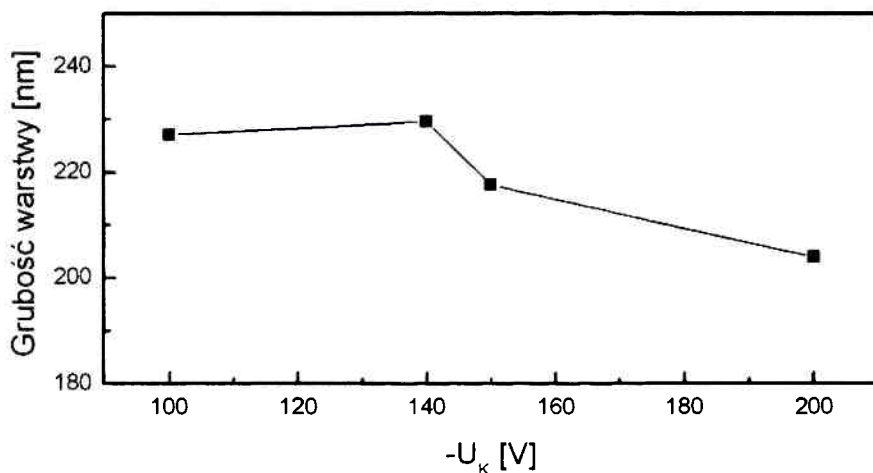
Fig.6. Histograms of the electrical endurance for layers G14 and G15.

minut i prowadzonych przy jednakowej szybkości przepływu argonu (5 ml/min). Widoczne jest zmniejszenie szybkości osadzania warstw wraz ze wzrostem autopotencjału katody. Zjawisko to spowodowane jest większą szybkością trawienia warstwy przez jony argonu [6].



Rys.7. Wpływ autopotentjału katody na względną przenikalność dielektryczną warstw węglowych.

Fig.7. Dependence of the carbon layers dielectric constant on the negative self-polarisation potential.



Rys. 8. Wpływ autopotentjału katody na grubość warstw węglowych.

Fig. 8. Dependence of the carbon layers thickness on the negative self polarisation potential.

5. PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że przy ustalonej szybkości przepływu metanu zwiększenie szybkości przepływu argonu podczas procesu plazmowego osadzania warstw węglowych powoduje trawienie fazy grafitowej. Zjawisko to powoduje z jednej strony zmniejszenie grubości

osadzanych warstw, z drugiej zaś zwiększenie zawartości fazy diamentowej. Zaobserwowano zmniejszanie względnej przenikalności dielektrycznej wraz ze wzrostem autopotencjału katody. Zależność ta jest zgodna z wynikami wcześniejszych badań [3-4]. Stwierdzono również wpływ autopotencjału katody oraz stężenia argonu w fazie gazowej na rezystywność otrzymywanych warstw węglowych.

7. LITERATURA

- [1] Ziemia. Praca zbior. pod red. K. Maślankiewicza. WP, Warszawa, 1970
- [2] Aisenberg S., Chabott R.: *J. Appl. Phys.*, 42, 1971, 2953
- [3] Mitura S.: Znaczenie elektronów w procesie niskociśnieniowej syntezy diamentu, Zesz. Nauk. Politechniki Łódzkiej, 666, 1992
- [4] Szmidt J.: Diamentopodobne warstwy węglowe wytwarzane metodami plazmowymi na potrzeby mikroelektroniki, Warszawa, Politechnika Warszawska, 1995
- [5] Werbowy A.: Praca magisterska. Warszawa, Politechnika Warszawska, 1995
- [6] Żelazko J.: Praca magisterska. Warszawa, Politechnika Warszawawska, 2003
- [7] Oleś A.: Metody doświadczalne fizyki ciała stałego. Warszawa, 1998
- [8] Pan L.: Kania D.: *Diamond: electronic properties and applications*, Kluwer, Academic Publishers, 1995

SUMMARY

EFFECT OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF CARBON EPITAXIAL LAYERS DEPOSITED FROM THE GAS PHASE ON SILICON SUBSTRATES

In this work the influence of plasma deposition parameters on the properties of carbon layers is discussed. The dependence of the structural, electrical and chemical properties of the layers on the r.f. electrode negative selfpolarisation potential as well as on the ambience composition is studied. It is shown that the change of the gas phase composition has a decisive influence on the bond hybridization of carbon atoms forming the layer.