

УДК 621.039.4

РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
ИЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.А.Савельев, А.Д.Сулимин, Ю.В.Басихин, А.И.Трубецкой

I. В в е д е н и е

В настоящее время существует много способов получения металлических, полупроводниковых и диэлектрических пленок. Одним из наиболее перспективных методов получения тонких пленок является метод с использованием плазмохимических реакций. В данной работе приводятся результаты зондовых измерений и описывается конструкция реактора, который может быть использован в экспериментах по получению пленок из различных элементоорганических соединений путем возбуждения плазмой поверхностных химических реакций.

II. Конструкция и работа реактора

На рис. 1 и рис. 2 представлены конструкция и схема включения реактора при работе. Источником электронов служит ионизационная камера. При подаче соответствующего напряжения на ее электроды (нитевидный анод 10 и холодный катод 9) в ней зажигается тлеющий разряд. Электроны, осциллирующие вокруг тонкого анода по орбитам, аналогичным описанным в работе [1], за счет продольной составляющей скорости выходят из ионизационной камеры в реакционное пространство, образованное основанием анода 4 и коллектором 3 и производят здесь ионизацию и возбуждение газа, создавая плазму, характеристика которой, по-видимому,

отличается от плазмы тлеющего разряда ионизационной камеры. Рабочий газ (аргон или кислород) подается через игольчатый натекаватель по специальной трубке непосредственно в ионизационную камеру.

Система подачи реагента в нашем реакторе конструктивно совмещена с анодом (детали 4 и 8), и подача реагента происходит непосредственно на подложку, которая крепится на коллекторе 3, через систему эффузионных отверстий в тонкой алюминиевой фольге 6. Фольга прижималась к аноду с помощью специальных колец. Эффузионные отверстия совмещались с отверстиями в основании анода диаметром 3 мм, которые практически не влияли на распределение реагента на подложке.

Реагент загружался в стакан 5, и рабочее давление его паров устанавливалось с помощью специального обогревателя путем регулирования температуры.

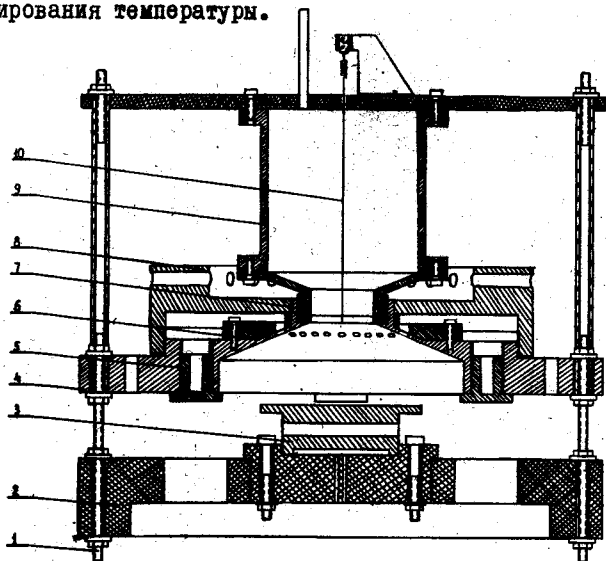


Рис. 1. Конструкция реактора

- | | | |
|-------------------------|--------------------|----------------------|
| 1-опорный стержень; | 4-основание анода; | 7-изолятор; Г0-анод. |
| 2-основание коллектора; | 5-стакан; | 8-крышка; |
| 3-коллектор; | 6-фольга; | 9-катод; |

В предположении клудсеовского испускания [2] была получена формула, которая непосредственно для нашего реактора давала возможность рассчитать распределение конденсата реагента на подложке:

$$t = \frac{mh}{2\pi\rho} \cdot \frac{(h \cos\gamma + R \sin\gamma)(h^2 + R^2 + A^2) - 2A^2 R \sin\gamma}{[(h^2 + R^2 + A^2) - (2AR)^2]^{3/2}}; \quad (1)$$

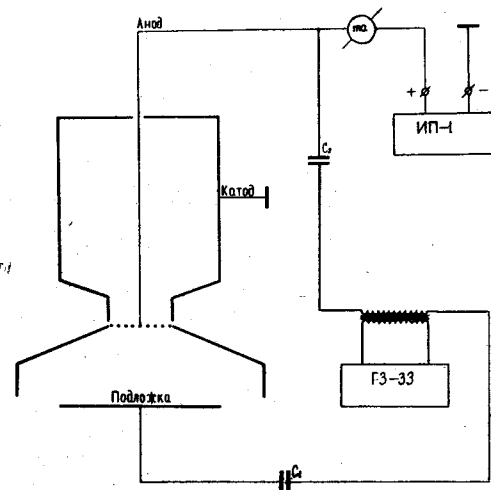


Рис. 2. Схема включения реактора

где t - толщина пленки конденсата реагента, образованной в единицу времени, см/сек;

ρ - плотность, г/см³;

h - расстояние между эффузионными отверстиями и подложкой;

R - радиус кольца с эффузионными отверстиями;

A - переменный параметр (расстояние от центра до различных точек подложки);

γ - угол между перпендикуляром к подложке и перпендикуляром к плоскости эффузионных отверстий (в нашем реакторе равен 23°).

Выполненные по формуле (I) расчеты показали, что при $h=R$ неравномерность распределения реагента на части подложки площадью πR^2 не превышает 16% и при $h = 1,5R$ - 20%.

III. Схема зондовых измерений

С целью определения параметров плазмы в реакционном пространстве нами были проведены зондовые измерения плазмы непосредственно у подложки. Для измерения были использованы плоские никелевые зонды площадью 1,77 мм² и 0,7 мм². Зонды вставлялись в сквозные отверстия, сделанные во фторопластовом диске, установленном на месте подложки. Один конец зондов стачивался и был на одном уровне с поверхностью диска.

На рис. 3 показано расположение зондов при виде сверху. Расстояние между соседними зондами составляло 5 мм. Диск во время эксперимента крепился так, что один ряд зондов располагался перпендикулярно, а другой - параллельно нитям сетки у выходного отверстия ионизационной камеры.

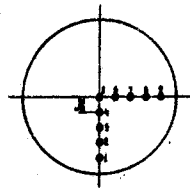


Рис. 3. Расположение зондов на подложке (вид сверху).

На рис. 4 представлена схема зондовых измерений. Потенциал на зонды подавался относительно анода, который в данном случае заземлялся. Во время снятия зондовой характеристики с одного из зондов остальные оказывались подвешенными относительно земли, как это видно из схемы.

Все эксперименты проводились в одинаковых условиях. Ток разряда в ионизационной камере составлял 30 ма, напряжение разряда было равно при этом 600 в. В качестве рабочего газа при зон-

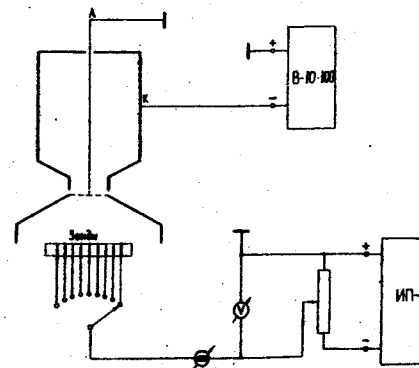


Рис. 4. Схема зондовых измерений

довых измерениях использовался аргон, и его давление в вакуумной камере обычно составляло $1,5 \cdot 10^{-4}$ тор.

IV. Методика снятия зондовых характеристик

Нами было замечено, что когда во время эксперимента мы не использовали вымораживающие азотные ловушки, то зондовый ток при поддержании на зонде одного и того же потенциала изменяется с течением времени. На рис. 5 представлена зависимость $I_{\text{зонда}} = f(t)$, когда напряжение на зондах было равно нулю (кривые 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11). Причиной такого изменения зондового тока явилось, как было установлено, пленка, образующаяся на поверхности зондов в результате разложения паров масла. Такая пленка оказывала существенное влияние на ход зондовой характеристики. Это видно из рис. 6, где представлены характеристики, снятые с одного и того же зонда, но в одном случае (а) и (б) покрытого, а в другом (с) - не покрытого пленкой.

Чтобы полностью исключить влияние пленки на результаты зондовых измерений (так как было замечено, что, вследствие недостаточной эффективности используемой нами системы вымораживания, пленка образуется, хотя и значительно медленнее, и при включении азотных ловушек), была применена специальная методика. Перед каждым измерением зонды подвергались мощной бомбардировке пу-

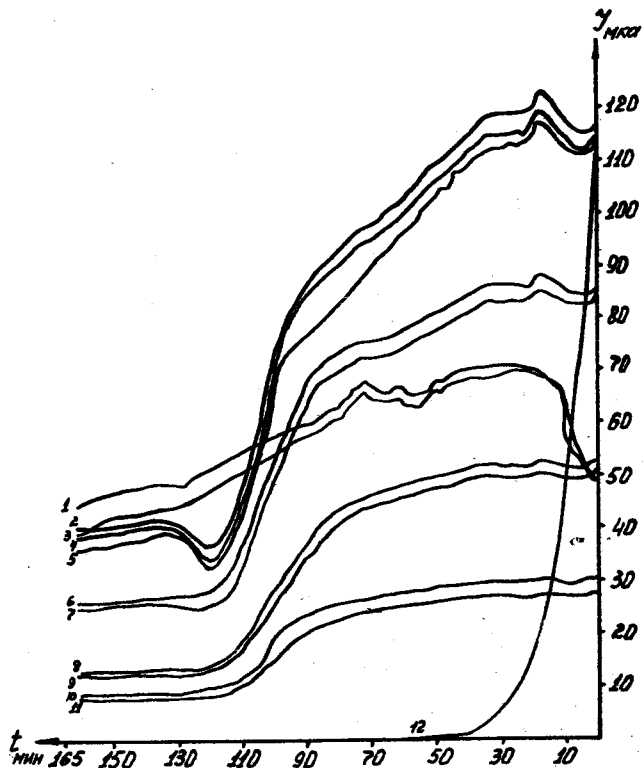


Рис. 5. Влияние паров органических и кремнийорганических соединений на электронный ток зонда при нулевом потенциале: 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 - токи на 6, 4, 5, 7, 3, 2, 8, 1, 9 зонды соответственно при $P_{ост} = 5 \cdot 10^{-5}$ тор без вымораживающих ловушек; масло типа ММ-4 и Д-1.1, 3-токи на зонды 8 и 2 соответственно при давлении паров $Si(O_2C_2H_5)_4$, равном $P = 5 \cdot 10^{-6}$ тор с вымораживающими ловушками; $P_{ост} = 8 \cdot 10^{-7}$ тор. 12 - ток на 4-й зонд при давлении паров $Si(O_2C_2H_5)_4$, равном $P = 5 \cdot 10^{-5}$ тор с вымораживающими ловушками; $P_{ост} = 8 \cdot 10^{-7}$ тор.

тем подачи на них напряжения (- 500 в.) При этом образованная на них пленка полностью удалялась, и момент окончательной очистки устанавливался путем измерения нулевого тока на зонд (ток заземленного зонда). Если оказывалось, что этот ток достигал значения нулевого тока, который фиксировался нами в начале эксперимента на всех зондах, и при дальнейшей обработке не изменялся, то мы считали зонд очищенным. Обычно для удаления пленки

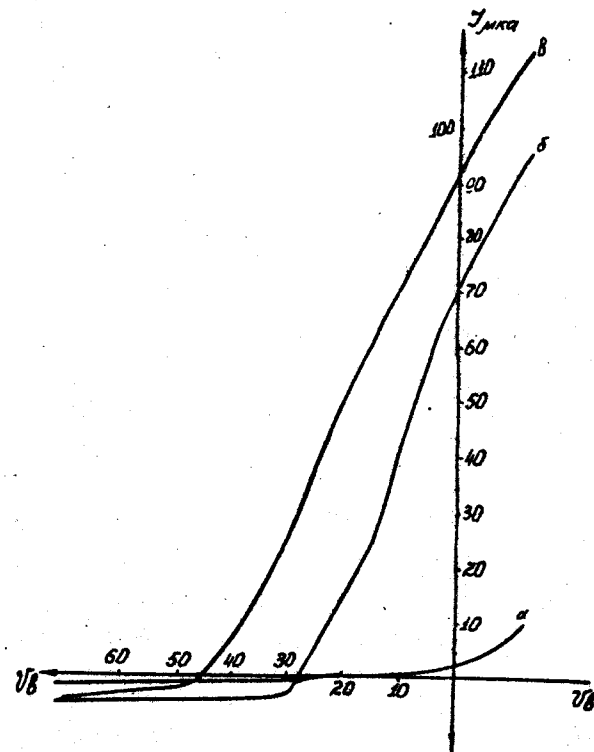


Рис. 6. Влияние пленки, образующейся при разложении остаточных паров масла, на вид зондовых характеристик: а) неочищенный зонд, б) не полностью очищенный зонд, в) чистый зонд.

в результате ионной бомбардировки было достаточно 15-20 мин. Плотность ионного тока на зонд составляла $(0,8 + 1,0) \cdot 10^{-4} \frac{a}{cm^2}$ на крайних зондах и $(2,5 + 3,5) \cdot 10^{-4} \frac{a}{cm^2}$ - на центральных зондах.

Непосредственное снятие зондовой характеристики мы проводили в возможно короткий срок ($\sim 3 + 4$ мин), но и в течение этого времени через каждые 30 сек проверялось значение нулевого тока и, если он не соответствовал начальному, измерения считались неверными.

Зондовые характеристики расшифровывались двумя способами: обычным методом Ленгмюра и методом, рассмотренным в [3], по нижней части зондовой характеристики. При обработке методом Ленгмюра обнаруживаются три группы электронов — две быстрых и одна медленная (см. таблицу). На рис. 7 представлен общий вид зондовых характеристик с 3-го и 7-го зондов. В данном случае при определении электронных токов из зондовых характеристик использовалась линейная экстраполяция ионного тока. Зондовые характеристики, снятые на других зондах, аналогичны и поэтому здесь не представлены.

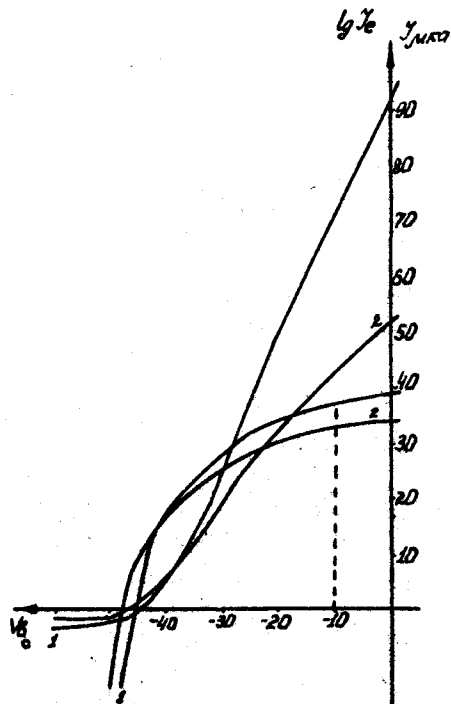


Рис. 7. Зондовые характеристики: 1 — зондовая характеристика 3-го зонда $S = 1,77 \text{ мм}^2$; 2 — зондовая характеристика 7-го зонда $S = 0,7 \text{ мм}^2$. Зонды находились в одинаковых условиях.

Выбранные размеры зондов в условиях нашего эксперимента не оказывали существенного влияния на плазму, о чем можно судить по степени совпадения результатов измерений, выполненных на зондах с площадью $1,77 \text{ мм}^2$ и $0,7 \text{ мм}^2$ (3 и 7 зонды соответственно (см. таблицу)).

Здесь: T_e — температура электронов; n_e — концентрация электронов; η — процентное содержание электронов каждой группы.

Результаты измерений на 3-м и 7-м зондах, находящихся на расстоянии 10 мм от центра подложки, и на 5-м центральном зонде довольно близки между собой, что дает возможность предположить наличие в центральной части подложки ($\phi = 10 + 15 \text{ мм}$) приблизительно однородной плазмы.

За потенциал пространства на полулогарифмической характеристике бралась точка, в которой начиналось отклонение последнего участка характеристики от прямой линии. В центральной части подложки он составил (-10 в) относительно анода. Достаточная для определения концентрации электронов оценка потенциала плазмы может быть проведена по формуле [4]:

$$V_0 = V_1 - \frac{\kappa T_e}{e} \cdot \ln \left[\frac{1}{4} \sqrt{\frac{M}{m}} \right], \quad (2)$$

где V_1 — напряжение, при котором ток на зонд равен нулю; M — молекулярный вес рабочего газа; m — масса электрона; κ — постоянная Больцмана; e — заряд электрона.

Определенный из (2) потенциал плазмы составил (-11 в) относительно анода, что практически совпадает с приведенным выше результатом.

Как было сказано выше, для определения температуры электронов, кроме метода Ленгмюра, использовалась также методика, описанная в [3] и основанная на том, что в нижней части зондовой характеристики ионный ток меняется гораздо медленнее электронного (ионы движутся в притягивающем поле, а электроны в задерживающем) и поэтому $\frac{di}{du} \approx -\frac{di_e}{du}$. Кривая зависимости $\ln \left(\frac{di_e}{du} \right)$ от U при максвелловском распределении даст прямую, из наклона которой определяется T_e .

Зонды	$T_e^{1^{\circ}\text{K}}$	$T_e^{2^{\circ}\text{K}}$	$T_e^{3^{\circ}\text{K}}$	$n_e^1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$	$n_e^2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$	$n_e^3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$	$\eta_1 \%$	$\eta_2 \%$	$\eta_3 \%$
3-й ($S=1,77 \text{ мм}^2$)	19600	97500	325000	11.7	5.2	2.87	60	26	14
7-й ($S=0,7 \text{ мм}^2$)	17700	109000	365000	15.3	6.5	3.5	62	25	13
5-й ($S=1,77 \text{ мм}^2$)	17000	100000	351000	10.4	5	2.5	58	28	14
1-й ($S=1,77 \text{ мм}^2$)	17900	98500	242000	3.8	1.6	1.05	60	25	15

Здесь: T_e — температура электронов; n_e — концентрация электронов; η — процентное содержание электронов каждой группы.

Результаты измерений на 3-м и 7-м зондах, находящихся на расстоянии 10 мм от центра подложки, и на 5-м центральном зонде довольно близки между собой, что дает возможность предположить наличие в центральной части подложки ($\phi = 10 + 15 \text{ мм}$) приблизительно однородной плазмы.

За потенциал пространства на полулогарифмической характеристике бралась точка, в которой начиналось отклонение последнего участка характеристики от прямой линии. В центральной части подложки он составил (-10 в) относительно анода. Достаточная для определения концентрации электронов оценка потенциала плазмы может быть проведена по формуле [4]:

$$V_0 = V_1 - \frac{\kappa T_e}{e} \cdot \ln \left[\frac{1}{4} \sqrt{\frac{M}{m}} \right], \quad (2)$$

где V_1 — напряжение, при котором ток на зонд равен нулю; M — молекулярный вес рабочего газа; m — масса электрона; κ — постоянная Больцмана; e — заряд электрона.

Определенный из (2) потенциал плазмы составил (-11 в) относительно анода, что практически совпадает с приведенным выше результатом.

Как было сказано выше, для определения температуры электронов, кроме метода Ленгмюра, использовалась также методика, описанная в [3] и основанная на том, что в нижней части зондовой характеристики ионный ток меняется гораздо медленнее электронного (ионы движутся в притягивающем поле, а электроны в задерживающем) и поэтому $\frac{di}{du} \approx -\frac{di_e}{du}$. Кривая зависимости $\ln \left(\frac{di_e}{du} \right)$ от U при максвелловском распределении даст прямую, из наклона которой определяется T_e .

Определенная по нижней части зондовой характеристики температура электронов при использовании этой методики на 7-м зонде оказалась равной 17800°K , что совпадает с температурой медленных электронов, обнаруживаемых в этой части характеристики при методе Ленгмюра (см. таблицу). Расшифровка быстрых электронов из-за разброса точек оказалась весьма затруднительной, что обусловлено большой ошибкой, имеющей место при графическом дифференцировании.

С помощью зондов нами была снята неравномерность распределения ионной и электронной компонент плазмы на подложке. Ионная компонента снималась при подаче на зонды (-70В), а электронная — при нулевом напряжении на зондах. Эта зависимость представлена на рис. 8. При этом соответствующий ток на 5-й зонд (J_5) принимался равным единице, и график строился в единицах J_5 .

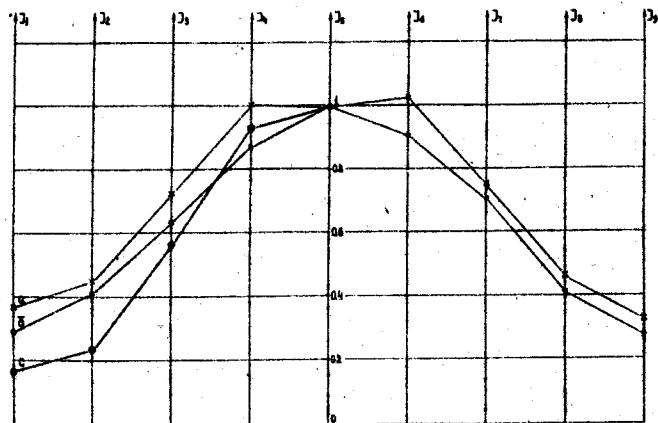


Рис. 8. Зависимость между неравномерностью распределения плотности плазмы и неравномерностью распределения пленки по толщине:

а — распределение электронной компоненты,
б — распределение ионной компоненты,
в — распределение пленки по толщине.

Как видно из графика, сеточный электрод у выходного отверстия ионизационной камеры не оказывает существенного влияния на распределение плотности плазмы, так как на соответствующие зонды, расположенные перпендикулярно и параллельно сетке, текут

практически одинаковые токи (расстояние между сеткой и подложкой при этом составляло 20 мм). Наибольшая плотность токов наблюдалась в середине подложки и к краям резко уменьшалась. При этом на центральные зонды (4-й, 5-й, 6-й) текут приблизительно одинаковые токи, что говорит о существовании здесь небольшой области равномерной плазмы ($\phi \approx 10 + 15 \text{ мм}$). Это подтверждается и приведенными выше результатами расчетов n_e и T_e в различных точках этой области.

Существующая неравномерность распределения плотности плазмы на подложке, вообще говоря, должна была явиться причиной подучения на данном реакторе неравномерных по толщине пленок. Для проверки этого были нанесены несколько образцов пленок SiO_2 . При этом реагент $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ подавался на подложку не через диффузионные отверстия, когда существует известная (см. выше) неравномерность распределения его на подложке, а напускался во всю вакуумную камеру и на подложке распределялся равномерно. На рис. 8 представлено изменение толщины пленки SiO_2 , полученной таким способом (кривая в). Как видим, между неравномерностью распределения плазмы на подложке и неравномерностью распределения толщины пленки существует корреляция.

Образование диэлектрической пленки на зонде приводит к изменению тока зонда (см. рис. 5, кривые 1, 3, 12) во времени. Как видно из рисунка, в зависимости от давления реагента ход этих кривых различен. Это явление может быть использовано при изучении кинетики роста диэлектрических пленок, получаемых из элементоорганических соединений путем возбуждения плазмой низкого давления поверхностных химических реакций.

VI. Выводы

1. Предложена конструкция реактора для получения диэлектрических пленок из различных элементоорганических соединений путем возбуждения плазмой поверхностных химических реакций. Отличительной чертой реактора является совмещение системы подачи реагента с прогреваемым анодом ионизационной камеры, что дает возможность подавать реагент непосредственно на подложку и расширяет класс используемых реагентов. Рассчитано распределение реагента на подложке при подаче его через предложенную систему диффузионных отверстий.

2. Проведены зондовые измерения плазмы реактора. Установле-

но, что на результаты зондовых измерений существенное влияние оказывает пленка, образующаяся на поверхности зонда в результате разложения паров масла. Использована методика снятия зондовых характеристик с применением ионной очистки зондов для удаления пленки, образующейся на поверхности зонда.

3. В результате зондовых измерений обнаружены три группы электронов: одна медленная $T_e^1 = 18000^\circ\text{K}$ и две быстрых $T_e^2 = 100000^\circ\text{K}$ и $T_e^3 = 350000^\circ\text{K}$. Наличие быстрых групп электронов может быть связано с выходом их непосредственно из ионизационной камеры в область подложки.

4. Снято несколько временных зависимостей "нулевого" тока зонда при различных давлениях реагента, которые указывают на принципиальную возможность их использования при изучении кинетики роста диэлектрических пленок.

Л и т е р а т у р а

1. J. of Appl. Phys., 1963, vol. 34, N 12, pp. 1505-1508.
2. Н. РАМБЕРГ. Молекулярные пучки. М., Изд. ИЛ., 1960.
3. Вестник ЛГУ, № 8, 1955, 129.
4. УФН, т. 81, вып. 3, 1963.

Поступила в редакцию
5. VI. 1968 г.