

УСТАНОВКА ДЛЯ ИМПУЛЬСНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СЛОЕВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2013 г. Ю. В. Шевцов, Б. М. Кучумов, А. Р. Семенов, И. К. Игуменов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3*

Поступила в редакцию 21.06.2012 г.

Описана установка для химического осаждения слоев различных материалов с импульсным автоматизированным дозированием горячей газовой фазы летучих металлорганических соединений (прекурсоров) в реакционную камеру. Установка имеет три канала дозировки газовой фазы прекурсоров и три канала дозировки газов-реактантов. В качестве примера приведена методика осаждения пленок HfO_2 на подложку $\text{Si}(100)$, проведен анализ осажденных пленок. Показана возможность использования установки для осаждения слоев на сложных трехмерных системах с большим аспектным отношением на примере осаждения слоев HfO_2 на внутреннюю поверхность каналов микроканальной пластины.

DOI: 10.7868/S0032816213030130

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка нанотехнологий с использованием газофазных процессов, включая различные варианты химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition (CVD)), занимает ведущее место во многих национальных программах [1]. Благодаря ряду таких принципиальных достоинств, как возможность нанесения нанометровых слоев в порах, отсутствие “теней”, гибкое управление процессами роста и др., химическое осаждение из газовой фазы является предпочтительным способом получения функциональных слоев различного назначения.

При нанесении слоев используются комбинации различных методов: физическое осаждение из газовой фазы PVD (Physical Vapor Deposition) [2]; химическое осаждение из паровой фазы CVD и его вариант – атомно-слоевое осаждение ALD (Atomic Layer Deposition) [3, 4].

Импульсное осаждение из газовой фазы с использованием летучих металлорганических прекурсоров (Pulse MOCVD) позволяет осаждать разнообразные функциональные слои, в том числе ламинатные и композитные, в интервале толщин от нескольких нанометров до единиц микрон [5].

Импульсные процессы обеспечивают нанесение покрытий в каналах и порах систем с развитой внутренней поверхностью. Примерами таких систем являются зерна катализатора, микрореакторы, микроканальные пластины (м.к.п.) и др.

В данной работе описана универсальная автоматизированная установка для получения ламинатных и композитных слоев в широком интервале толщин.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка представляет собой вакуумный универсальный комплекс для осаждения слоев различных функциональных материалов в режиме импульсного дозирования газовой фазы прекурсоров. Конструктивной особенностью установки является возможность дискретной подачи фиксированных объемов паровой фазы прекурсора и газа-реактанта в предварительно вакуумированную реакционную камеру. Совокупность термических параметров прекурсора определяет необходимость прогрева всего тракта подачи его паров из источника в реактор. Конструктивно это реализовано в виде термостата, в котором расположены: реакционная камера с нагревателем подложек; каналы импульсной дозировки газовой фазы металлорганического соединения; клапаны импульсной дозировки реакционных и нейтральных газов; клапаны вакуумной системы установки; подводящие газовые магистрали и трубки для коммутации пневматических клапанов. Температура термостатированной зоны в каждом конкретном эксперименте определяется летучестью используемого металлорганического соединения и может достигать 270°C .

Установка имеет три независимых канала дискретной дозировки газовой фазы металлорганических соединений и три канала дискретной дозировки газов реагентов (рис. 1). Дискретная дозировка газовой фазы в реакционную камеру реализована с помощью “горячих” пневматических клапанов. Циклическое (периодическое) вакуумирование реакционной камеры и подводящих магистралей установки обеспечивается вакуумной системой и посредством пневматических

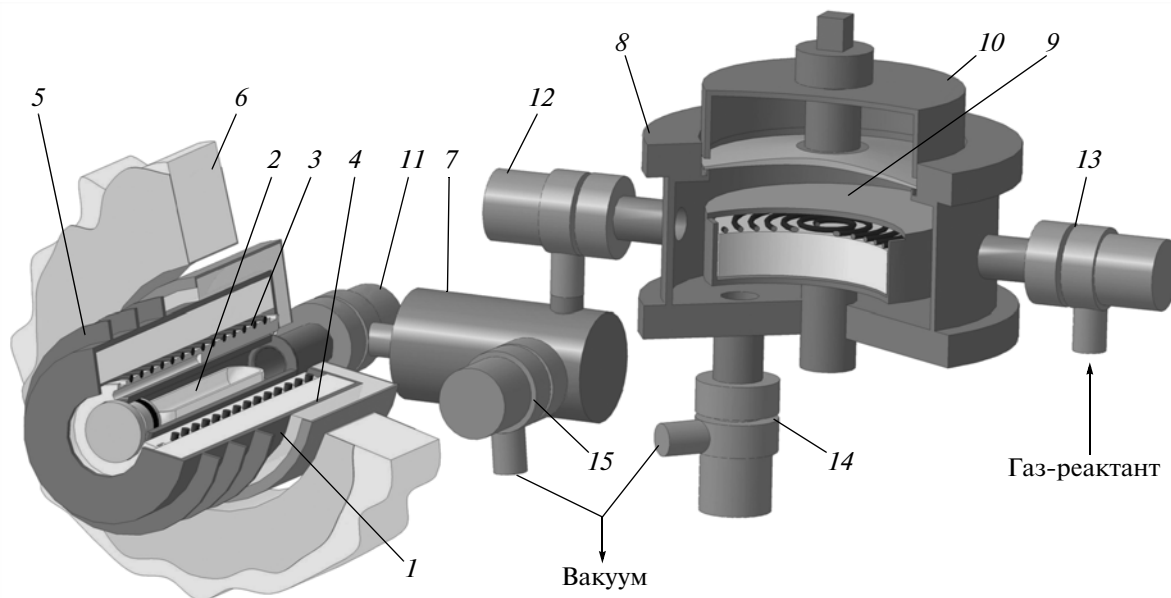


Рис. 1. Система канала дозирования газовой фазы металлоорганического соединения и газа-реактанта в реакционную камеру. 1 – испаритель прекурсора; 2 – лодочка с прекурсором; 3 – нагреватель испарителя; 4 – теплоизоляция испарителя; 5 – радиатор испарителя; 6 – фрагмент корпуса термостата; 7 – дозировочный объем; 8 – реакционная камера; 9 – нагреватель подложек; 10 – фланец для смены образцов; 11 – клапан напуска в дозировочный объем из испарителя; 12 – клапан напуска в реакционную камеру из дозировочного объема; 13 – клапан напуска в реакционную камеру газа-реактанта; 14 – клапан вакуумной откачки дозировочного объема; 15 – клапан вакуумной откачки реакционной камеры.

клапанов. Управление клапанными системами установки и поддержание температурного режима различных зон установки осуществляются программными средствами.

Ниже описаны основные элементы установки.

Вакуумная реакционная камера (позиция 8 на рис. 1) является основой “горячей части” установки. В камере расположен внутренний плоский нагреватель 9 для нагрева образцов вплоть до температуры 600°C. Точность поддержания температуры составляет $\pm 1^\circ\text{C}$. Для смены образцов подложек в камере применен быстросъемный фланец 10 диаметром 100 мм с центральным замком, обеспечивающий вакуумное уплотнение на тонком прямоугольном зубе без применения прокладки.

Испаритель 1 представляет собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 17 мм и длиной 130 мм, в которой размещена лодочка 2 с прекурсором. Масса загрузки прекурсора в испаритель рассчитывается исходя из давления пара прекурсора при заданной температуре испарителя и дозировочного объема 7 с учетом планируемого числа циклов напуска. Испаритель снабжен независимым нагревателем 3, температуру которого можно варьировать от комнатной до 250°C. Точность поддержания температуры по длине испарителя составляет $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Печь испарителя имеет двойную теплоизоляцию 4 с охлаждением промежуточного слоя 5 и частично заходит в тер-

мостативанную зону 6 для обеспечения сопряжения с тепловым полем термостата.

Канал дискретной дозирования паров прекурсора содержит: испаритель прекурсора с нагревателем, дозировочный объем и три “горячих” пневматических клапана 11, 12, 15, через которые дозировочный объем соединен соответственно с испарителем, реакционной камерой и вакуумной системой установки. Пневматические клапаны служат для коммутации потока паров прекурсора из испарителя в дозировочный объем и реакционную камеру и последующей откачки всего тракта.

Термостат состоит из внутреннего и внешнего корпусов, между которыми находится теплоизоляционный материал толщиной 40 мм. Термостат имеет независимые нагреватели и систему принудительной конвекции, что позволяет поддерживать заданную температуру в течение всего эксперимента с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

Вакуумная система установки обеспечивает откачку реакционной камеры, дозировочных объемов и подводящих магистралей перед каждым циклом осаждения слоев для удаления газообразных продуктов реакции, оставшихся от предыдущего цикла. Вакуумная система включает в себя вакуумный ресивер объемом 5 л, совмещенный с азотной ловушкой, измерители давления, горячие и холодные клапаны, соединительные шланги и систему напуска сухого азота или аргона.

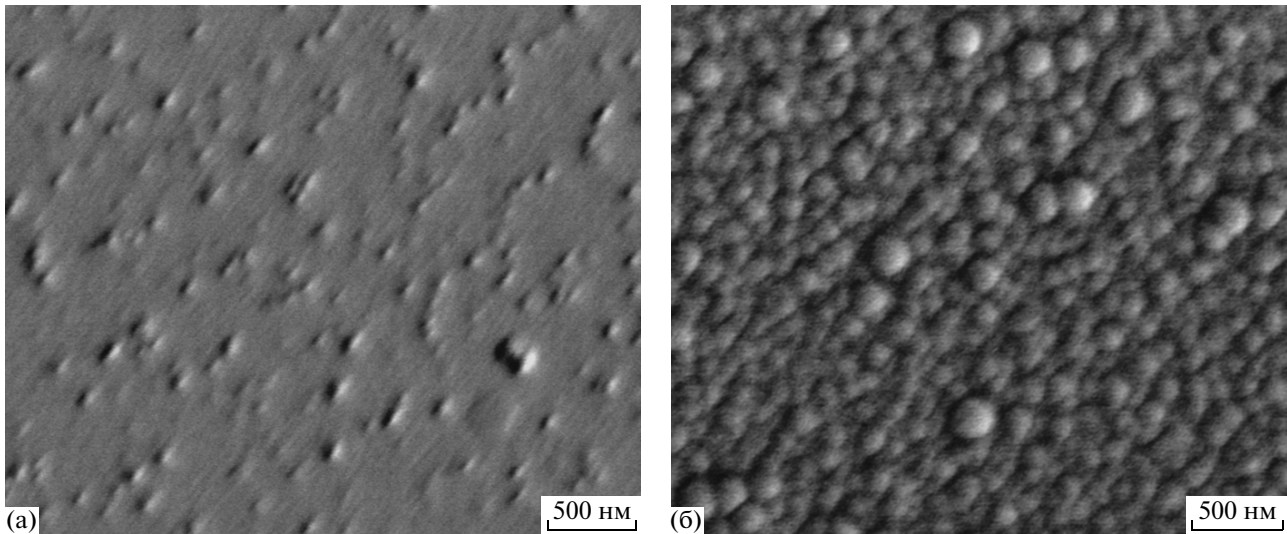


Рис. 2. Поверхность пленок, полученных при различном количестве циклов осаждения слоев HfO_2 : **а** – 25 циклов осаждения, толщина пленки 38 нм; **б** – 100 циклов осаждения, толщина пленки 150 нм.

Откачка вакуумной системы до предельного значения 10^{-2} Торр осуществляется сухим спиральным насосом “Varian” серии 300. Откачка реакционной камеры после очередного цикла осаждения слоя до $5 \cdot 10^{-2}$ Торр достигается вакуумной системой установки в течение 60–80 с.

Регулирование и поддержание температуры в установке осуществляются двумя четырехканальными электронными самописцами “Термодат-19ЕЗ” с п.и.д.-регулированием и с программным управлением. В качестве силовых блоков используются ФИУ-45 с фазоимпульсным управлением. Независимые температурные режимы поддерживаются в следующих системах установки: термостате,

верхней и нижней крышках термостата, трех испарителях прекурсоров, нагревателе подложки.

Управление процессом осаждения покрытий осуществляется посредством 32-канального коммутационного устройства с микроконтроллером, снабженным последовательным портом RS232 для связи с компьютером. Система может работать как под контролем персонального компьютера, так и автономно в соответствии с программой управления клапанами. В реальном времени на экране монитора отображается состояние всех клапанов установки, что позволяет оперативно вмешиваться в процесс, манипулируя на мнемосхеме необходимыми клапанами.

Установка позволяет выращивать пленки различной толщины – от тонких (десятки ангстрем) до толстых (единицы микрон). Скорость осаждения слоев также может меняться в широких пределах – от долей атомарного слоя за один цикл осаждения до десятков атомарных слоев. Наличие в установке трех независимых источников паров разных прекурсоров позволяет вести осаждение сложных композитных и ламинатных пленочных структур. Возможно осаждение слоев разнообразных соединений как в одном цикле, так и в разных циклах с заданными режимами чередования слоев. Выращивание слоев можно проводить как на планарных подложках, так и на образцах с порами закрытого (колодцы) или открытого (каналы) типа, в том числе и для систем с высоким аспектным отношением.

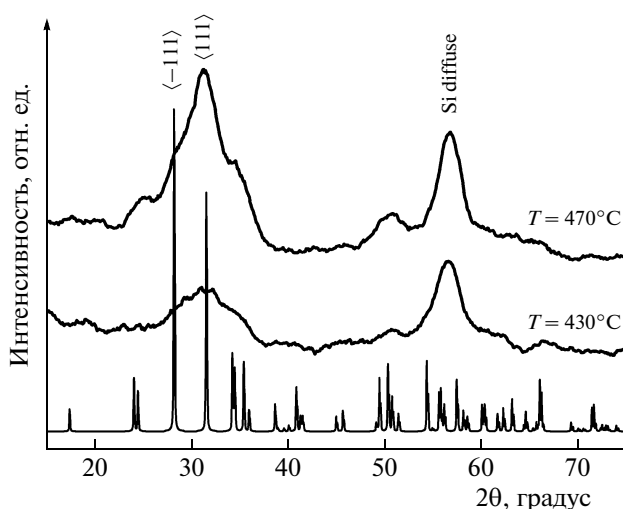


Рис. 3. Дифрактограммы пленок HfO_2 , выращенных при различной температуре подложки. Нижний график – табличная порошкограмма HfO_2

ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

Рассмотрим методику осаждения слоев на примере получения пленок оксида гафния (HfO_2) как

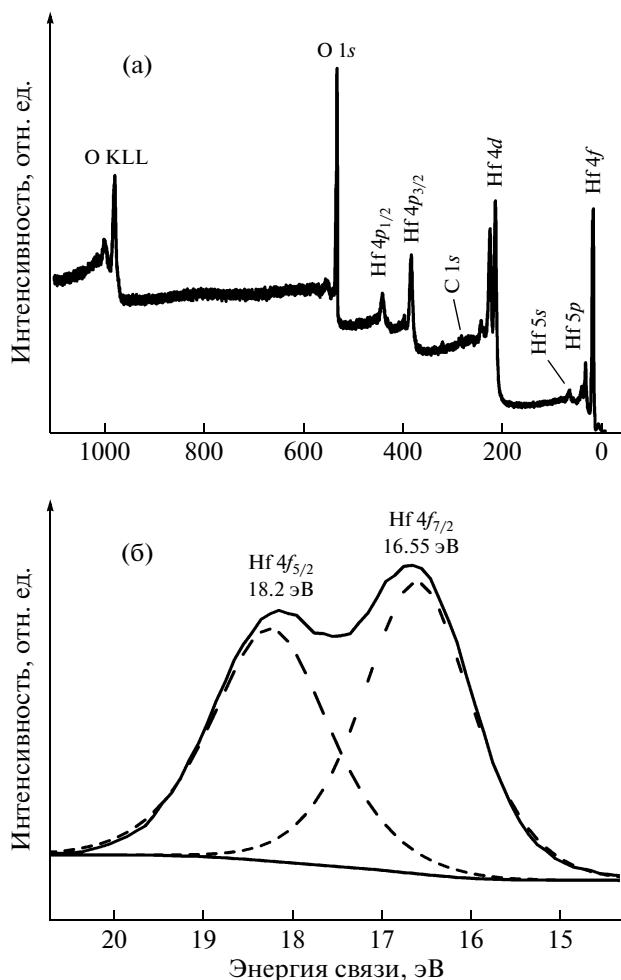


Рис. 4. Рентгеновский фотоэлектронный спектр пленки HfO_2 : а – обзорный спектр; б – спектр линии Hf 4f .

на плоской поверхности $\text{Si}(100)$, так и на внутренней поверхности каналов м.к.п. В качестве прекурсора использован тетраакс-дипивалоилметанат гафния $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ с добавкой кислорода в качестве газа-реактанта.

Процесс осаждения покрытий состоит из последовательности циклов, каждый из которых включает в себя определенную совокупность стадий технологического процесса. Единичный цикл соответствует законченному технологическому процессу осаждения функционального слоя. Каждый этап цикла характеризуется совокупностью конкретных состояний клапанной системы установки, которая соответствует определенной стадии технологического процесса осаждения слоя с учетом временных параметров данного этапа.

Технологический процесс единичного цикла осаждения однокомпонентного слоя HfO_2 состоит из следующих технологических стадий: 1) откачки реакционной камеры (60 с); 2) набора газовой фазы прекурсора в дозировочный объем (15 с);

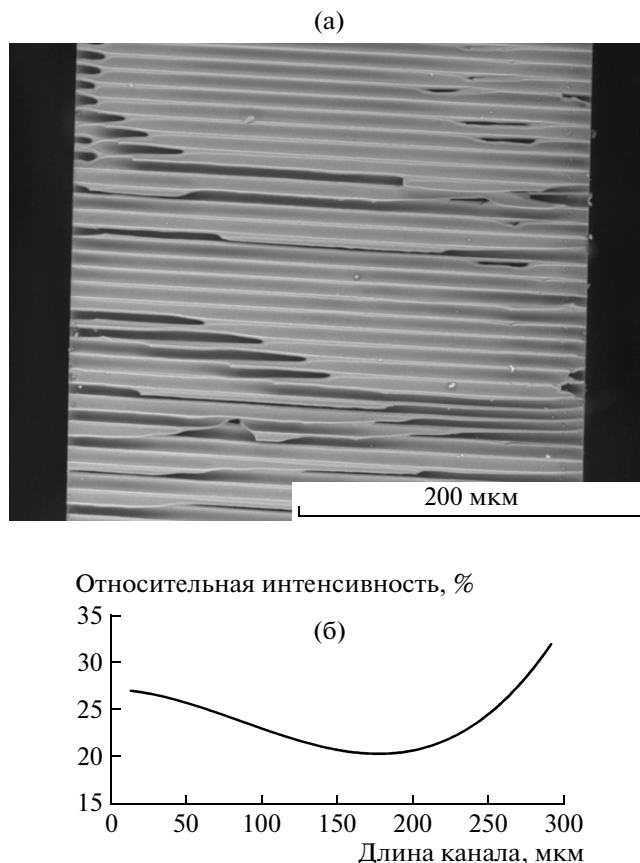


Рис. 5. Распределение слоя HfO_2 по длине одного канала м.к.п.: а – микрофотография скола м.к.п.; б – относительная интенсивность Hf по сравнению с элементами, входящими в состав стекла.

3) напуска газовой фазы в реакционную камеру (5 с); 4) выдержки на время процесса адсорбции прекурсора (10 с); 5) напуска в реакционную камеру газа-реактанта (5 с); 6) выдержки на время реакции развала органического лиганда и образования функционального слоя (20 с). Далее идет следующий цикл.

Временные параметры цикла определяются экспериментальным путем. Количество циклов может быть любым, и алгоритм каждого последующего цикла может меняться в зависимости от общей программы осаждения пленки.

Параметры эксперимента: температура испарителя 235°C (1.78 Торр для $\text{Hf}(\text{dpm})_4$); температура подложки $430\text{--}470^\circ\text{C}$; температура термостата 250°C ; давление O_2 в реакционной камере 1.5 Торр; подложка $\text{Si}(100)$; количество циклов осаждения 25 и 100.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Полученные слои HfO_2 были исследованы методами сканирующей электронной микро-

пии, рентгенофазового анализа, фотоэлектронной спектроскопии.

Пленки HfO_2 , выращенные при температуре 450°C при различном количестве циклов осаждения (25 и 100), были исследованы на сканирующем электронном микроскопе “Agilent 8500 FE-SEM”. Результаты показали изменение морфологии поверхности пленок при увеличении количества циклов осаждения от 25 до 100 и, следовательно, толщины пленок от 38 до 150 нм соответственно (рис. 2). Такое изменение морфологии пленки соответствует механизму роста Коссель–Странского–Крастанова [6], когда на начальных этапах происходит слоевой рост (до толщины <40 нм, рис. 2а), а далее (до 150 нм) – островковый (рис. 2б).

Дифрактограммы пленок толщиной 120 нм, осажденных при температурах 430 и 470°C , сняты на станции “Аномальное рассеяние” Сибирского центра синхротронного излучения (рис. 3). Дифрактограммы интерпретированы с помощью табличной порошкограммы из картотеки ICDD: HfO_2 – 34-104 Monoclinic Space Group – P21/a; параметры решетки: a – 5.2851; b – 5.1819; c – 5.1157; β – 99.259 (нижний график). Из полученных дифрактограмм следует, что осажденные пленки оксида гафния являются поликристаллическими, частично аморфизованными. Соотношение пиков $\langle -111 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ на дифрактограммах при сравнении с табличной порошкограммой HfO_2 свидетельствует о наличии текстуры $\langle 111 \rangle$ в осажденных пленках.

Исследование химического состава поверхности образца выполнено методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии на спектрометре фирмы SPECS (Германия). Основными элементами на поверхности являются углерод, кислород и гафний. После обработки поверхности пленки ионами Ar^+ в течение 6 мин ($P = 3 \cdot 10^{-6}$ Торр, $U = 2.5$ кВ) линия углерода в спектре исчезает (рис. 4а).

Линия $\text{Hf } 4f$ расщепляется на два подуровня $\text{Hf } 4f_{7/2}$ и $\text{Hf } 4f_{5/2}$ с энергиями связи 16.55 и 18.2 эВ соответственно (рис. 4б). Расстояние между линиями спин-орбитального взаимодействия со-

ставляет 1.65 эВ, что соответствует литературным данным – 1.6–1.71 эВ. Энергетическое положение линии $\text{Hf } 4f_{7/2}$ соответствует гафнию в степени окисления Hf^{4+} в оксиде гафния HfO_2 . Линий с другими энергиями связи не обнаружено. Данный факт позволяет предположить, что осажденная пленка представляет собой оксид гафния (IV) в стехиометрическом соотношении.

Были проведены эксперименты по осаждению слоев HfO_2 на внутренние поверхности каналов стеклянных м.к.п. толщиной 300 мкм с диаметром каналов 6 мкм и аспектным отношением 50 при условии затекания газовой фазы с одной стороны. Анализ методом энергодисперсионной спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6700F показал достаточно равномерное распределение толщины пленки HfO_2 по длине канала м.к.п. (рис. 5).

Таким образом, разработанная импульсная установка обеспечивает возможность получения как ламинатных, так и композитных пленочных структур из различных прекурсоров с термическими параметрами в широком интервале. Показана возможность осаждения функциональных слоев в микропористых системах с большим аспектным отношением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Альтман Ю.* Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений. М.: Техносфера, 2006.
2. *Данилин Б.С.* Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989.
3. *Chemical Vapour Deposition. Precursors, Processes and Applications / Ed. by A.C. Jones, M.L. Hitchman.* UK, Cambridge: RSC-Publishing, 2009.
4. *Puurunen R.L.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 12. P. 121301.
5. *Сыркин В.Г.* CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. М.: Наука, 2000.
6. *Трофимов В.И., Осадченко В.А.* Рост и морфология тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1993.