

Проявление пространственно распределенной селективности при конденсации меди в крайне неравновесных условиях

Перекрестов В.И., Косминская Ю.А.

Сумский государственный университет,

ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 г. Сумы, Украина

Методами растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучены «архитектура» и фазовый состав слоев Cu, полученных внутри полого катода в условиях крайне неравновесной конденсации. Показано, что при повышении интенсивности осаждаемого потока и напряженности поля над ростовой поверхностью происходит переход от трехмерной лабиринтной структуры к столбчатой.

Ключевые слова: медь, пористые слои, селективность конденсации, полый катод, ионное распыление.

1. ВВЕДЕНИЕ

Высокопористые слои металлов могут использоваться в качестве катализаторов, ультратонких фильтров, адсорбентов, элементов сенсорной техники и т.д. Обычно сформировавшиеся вакуумные конденсаты металлов представляют собой пленки, в которых отсутствует развитая пористая система [1,2]. Однако пространственно распределенная избирательность

зарождения и роста конденсатов, реализуемая при осаждении паров с предельно низким пересыщением, позволяет получать высокопористые трехмерные лабиринтные слои [3-8]. Первопричина подобного рода структурообразования заключается в конденсации только тех адатомов, которые в период термической аккомодации и диффузионного перемещения создали с ростовой поверхностью достаточно прочные химические связи. Селективная конденсация на одноатомном уровне в сумме приводит к разноскоростному росту различных локальных участков конденсата. При этом в случае осаждения вещества при повышенном давлении (~10 Па) высокочистого инертного газа вблизи ростовой поверхности формируется объемное диффузионное поле, способствующее равновероятному поступлению конденсируемого вещества на различные грани зародившихся кристаллов [3-8]. Согласно закону Вульфа, подобные условия создают предпосылки роста кристаллов с характерной объемной равновесной формой, которая определяется соотношением [9]:

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{h_i}$$

(σ_i – удельная свободная поверхностная энергия i -той кристаллографической плоскости кристалла, а h_i - расстояние от этой плоскости до центра кристалла).

Хорошо выраженная анизотропия скорости роста кристаллов в различных кристаллографических направлениях является необходимым условием формирования высокопористых трехмерных ажурных или

лабиринтных структур и может определяться несколькими факторами. Первый из них базируется на существенном различии σ_i . Например, при осаждении α -Ti, обладающего ГПУ-решеткой, преимущественный рост кристаллов происходит в направлении [0001] [6].

Второй фактор объясняется конфигурацией вблизи той или иной кристаллографической плоскости объемного диффузионного поля, которое в большей степени способствует ускоренному росту в том или ином кристаллографическом направлении. В силу специфики расположения соседних кристаллов подобные флуктуации объемного диффузионного поля возможны и, по-видимому, формируют статистически более однородную структуру.

Третий фактор разноскоростного роста может определяться повышенным парциальным давлением остаточных химически активных газов, которые по причине отличий сорбционных способностей различных кристаллографических плоскостей будут поглощаться ими в разных количествах. Следовательно, избыточное обогащение примесями некоторых кристаллографических плоскостей неизбежно приведет к нарушению когерентности послойного наращивания, что в подавляющем большинстве случаев снижает скорость роста.

Четвертый фактор может являться следствием облучения наращиваемого конденсата атомами, энергия которых превышает пороговую энергию распыления конденсируемого металла. Различные кристаллографические плоскости растущих кристаллов в этом случае будут

подвергаться распылению с разными скоростями [10], что также усиливает анизотропию направленности роста кристалла.

Очевидно, пространственно распределенная селективность роста конденсата определяется также распределением напряженности электрического поля (в случае присутствия такового) над ростовой поверхностью.

Необходимо особо подчеркнуть, что проявление перечисленных выше селективных процессов следует ожидать при использовании абсолютно стабильных на макроуровне технологических параметров осаждения.

Учитывая изложенное выше, основная цель настоящей работы заключается в изучении закономерностей структурообразования слоев Si в процессе крайне неравновесной конденсации.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Недостатком технологического подхода по формированию трехмерных лабиринтных структур при осаждении слабопересыщенных паровых потоков в высокоочищенной инертной среде [3-8] является сверхнизкая скорость наращивания конденсата. Очевидно, сохранить необходимую степень неравновесности осаждения при условии роста осаждаемого потока можно, увеличив энергию конденсируемых атомов, а также дополнительно воздействуя на ростовую поверхность потоком ионов инертных газов. В этой связи в работе предлагается новая технология высокостабильного

неравновесного наращивания конденсата внутри полого катода. При этом достаточно высокие скорости формирования конденсата были достигнуты при помощи принципиально нового ионного распылителя (см. рис. 1) [11], стабилизация разряда в котором производилась при помощи эффекта полого катода [12], а также скрещенных электрических и магнитных полей [10]. Распыление Си ионами Ag в основном происходило в области входного отверстия полого катода, который полностью был выполнен из Си. В последующем распыленные атомы Си под действием выходящего из полого катода интенсивного электронного пучка переводились в ионизированное состояние и, ускоряясь электрическим полем, втягивались внутрь полого катода. Особенность осаждения внутри полого катода, прежде всего, определялась тем, что ростовая поверхность, имеющая отрицательный потенциал, непосредственно взаимодействует с плазмой [13]. Такое контактирование и определяет основу неравновесности конденсации, так как в этом случае слабо связанные с ростовой поверхностью адатомы с большой вероятностью реиспаряются или повторно распыляются. Следовательно, в полом катоде с зауженным входным отверстием имеются все предпосылки для стационарной неравновесной конденсации.

Работа распылителя происходила при давлении аргона 10...25 Па, который предварительно подвергался глубокой очистке непосредственно в полностью замкнутой вакуумной камере при помощи распыления Ti двумя дополнительными магнетронами [14]. Медь осаждалась на пластины из ситалла и тантала. В этой связи следует отметить, что на начальном этапе

формирования конденсата на диэлектрических подложках из ситалла накапливался положительный заряд, сток которого происходил в виде микрозарядов. Это определяло кратковременную нестабильность работы распылителя. Однако ускоренное формирование проводящего медного слоя достаточно быстро исключало накопление заряда.

Структура и фазовый состав конденсатов исследовались при помощи растровой электронной микроскопии с использованием вторичных электронов, а также рентгенофазового анализа.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проанализированы механизмы структурообразования конденсатов в зависимости от места расположения подложки и подводимой к распылителю мощности. При этом из всего многообразия полученных структурных форм удалось выделить несколько основных их разновидностей. К первой из них следует отнести трехмерные лабиринтные слои (см. рис. 2а), образование которых происходит либо при размещении подложки в центральной части подложкодержателя и достаточно малой мощности разряда ($P_w=45\dots60$ Вт), либо при размещении подложки на периферийной части подложкодержателя и повышенной мощности разряда (180...250 Вт). Следует отметить, что в обоих случаях лабиринтные высокопористые слои состоят из ограненных кристаллов (см. рис. 2а) и, следовательно, их образование в основном определяется анизотропией роста

кристаллов в различных кристаллографических направлениях без существенного влияния распределения электрического поля вблизи ростовой поверхности.

Закономерность изменения структурообразования конденсатов в центральной части подложкодержателя при повышении мощности разряда от 70 до 150 Вт заключается в постепенном размытии огранки кристаллов и в переходе к ажурному строению слоев (см. рис. 2b, c, d), что объясняется соответствующим усилением реиспарения и ионного распыления конденсата. Подобная интенсификация неравновесности осаждения определяется разогревом конденсата и увеличением энергии ионов, взаимодействующих с ростовой поверхностью, свыше пороговой энергии распыления меди.

В интервале мощности разряда 150...240 Вт происходит значительное усиление первичного распылительного процесса, что определяет формирование достаточно интенсивного осаждаемого потока. Наряду с этим возрастает также напряженность электрического поля над ростовой поверхностью. В итоге подобных изменений в центральной части подложкодержателя происходит постепенный переход от ажурного строения конденсата к столбчатому (см. рис. 3). Реализуемая при этом кинетика столбчатого формирования конденсата на микроуровне изменяется во времени. Так, на начальном этапе флуктуации напряженности электрического поля над гладкой ростовой поверхностью минимальны, что оказывает также несущественное влияние на пространственно распределенную селективность зарождения конденсата. Однако по мере

появления выступающих над ростовой поверхностью кристаллов вблизи их верхних частей напряженность электрического поля возрастает, что приводит к соответствующей фокусировке потока осаждаемых ионов. При этом с увеличением выступающих над ростовой поверхностью частей на них осаждается все более усиливающийся поток ионов, что, в конечном итоге, приводит к формированию столбчатой структуры с малой поверхностной плотностью центров зарождения. Следует отметить, что формирование столбов происходит в крайне неравновесных условиях, так как наряду с локальным возрастанием осаждаемого потока одновременно фокусируется на выступающие части столбов и поток ионов аргона. Это обстоятельство существенно увеличивает вероятность повторного распыления конденсата, что в отдельных случаях способствует формированию на столбах характерных террас (см. рис. 3d). Появление одинаково ориентированных террас, скорее всего, является следствием избирательного повторного распыления отдельных кристаллографических плоскостей монокристаллических столбов. Следует подчеркнуть, что более выраженное образование террас происходит при осаждении слоев никеля, причем пирамиды в этом случае имеют характерную огранку монокристаллов.

Примечательно, что при использовании повышенных мощностей разряда (~200 Вт) и размещении подложки в различных точках подложкодержателя можно получить слои всех перечисленных выше структурных форм. Так, если в центральной части подложкодержателя образуются столбчатые структуры, то при перемещении конденсации на его

периферийную часть можно наблюдать переход к образованию трехмерной лабиринтной структуры. Очевидно, такой переход, прежде всего, определяется тем, что на краю подложкодержателя напряженность электрического поля непосредственно над ростовой поверхностью существенно меньше, чем в его центральной части.

В заключение отметим, что различие в структурообразовании слоев Си на подложках из ситалла и тантала при относительно малых мощностях разряда ($< 80 \dots 130$ Вт) практически отсутствует. Наряду с этим повышенные мощности разряда и более низкая теплопроводность ситалла способствуют формированию слоев с более развитой на микроуровне ростовой поверхностью (см. рис. 4), что является следствием более интенсивного реиспарения и повторного распыления. Также следует отметить, что, как показал рентгенофазовый анализ, фазовый состав и параметры кристаллических решеток исходной меди и полученных слоев соответствовали друг другу.

4. ВЫВОДЫ

1. Изменяя интенсивность сложно взаимосвязанных осаждаемого потока и воздействующего на ростовую поверхность потока ионов аргона, а также величину напряженности электрического поля над ростовой поверхностью, можно эффективно управлять технологическим процессом, формируя при этом слои с различной «архитектурой».

2. Поскольку каких-либо ограничений на распыление других, по крайней мере, однокомпонентных проводящих веществ, не существует, предлагаемая технология может найти широкое применение для получения высокопористых слоев, применяемых в различных областях науки и техники.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *УФН*, **168**, №10 (1998).
2. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (Москва: Наука: 1972).
3. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, *ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, №4, (2001).
4. В.И. Перекрестов, А.В. Коропов, С.Н. Кравченко, *ФТТ*, **44**, №6 (2002).
5. В.И. Перекрестов, В.А. Хворост, С.Н. Кравченко, *Вісник СумДУ*, **38-39**, №5-6 (2002).
6. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, С.Н. Кравченко, *МФНТ*, **25**, №6 (2003).
7. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, А.В. Павлов, *ФММ*, **88**, №5 (1999).
8. V.I. Perekrestov, A.V. Pavlov, Yu.O. Kosminska, *Ukr.J.Phys*, **49**, №3, (2004).
9. Е. Бауэр. *Монокристаллические пленки* (Под ред. З.Г. Пинсклера) (Москва: Мир: 1966).

10. Б.С. Данилин. *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок* (Москва: Энергоатомиздат: 1989).
11. *Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі*: Патент на винахід. 57940А UA, МКЛ 7 С23С14/35 / В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська.
12. Б.И. Москалев. *Разряд с полым катодом* (Москва: Энергия: 1969).
13. А.Г. Жиглинский, В.В. Кучинский. *Массоперенос при взаимодействии плазмы с поверхностью* (Москва: Энергоатомиздат, 1991).
14. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, *ПТЭ*, №2 (2002).

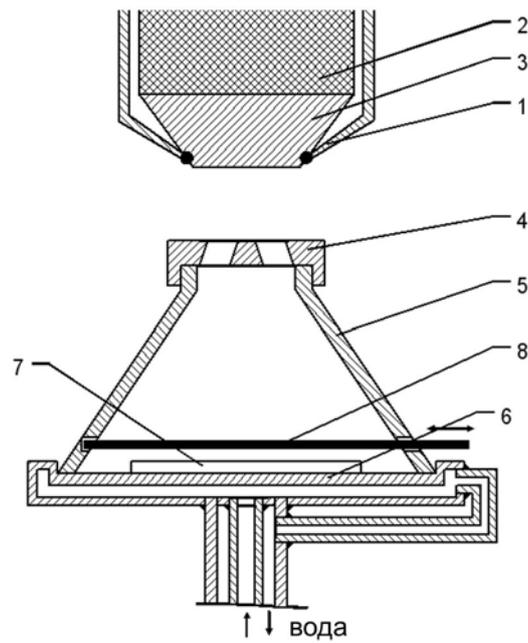


Рис. 1 – Распылительное устройство:

1- корпус анода; 2- магнит; 3- магнитопровод; 4- распыляемая верхняя часть катода; 5- корпус катода; 6- водохлаждаемое основание катода; 7- подложка;
8- заслонка

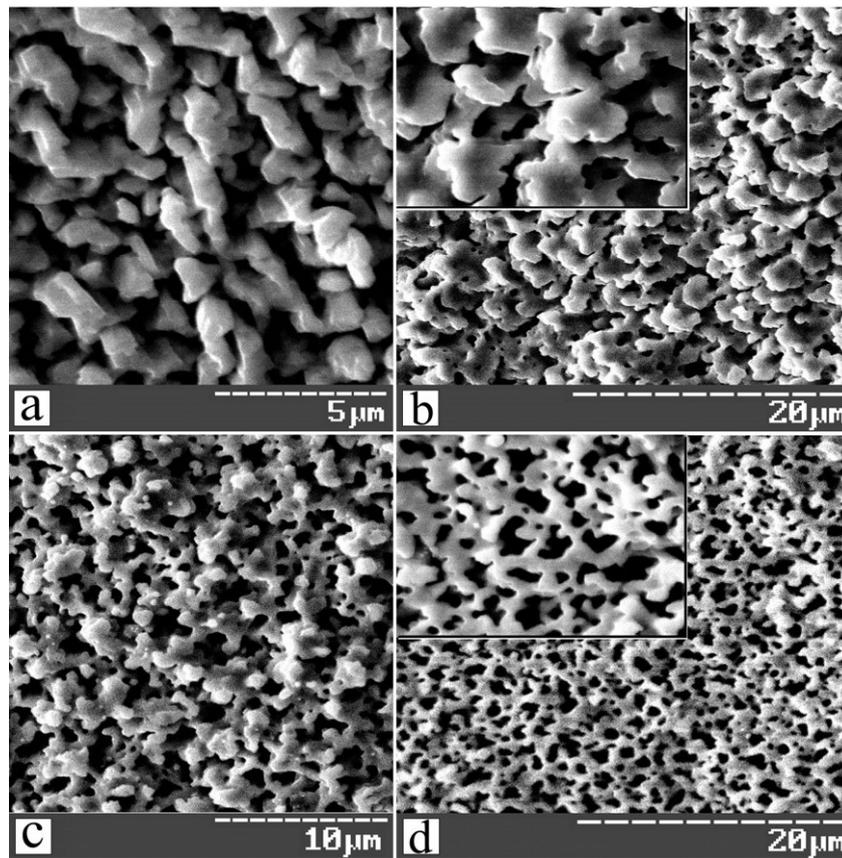


Рис. 2 – Переход от трехмерной лабиринтной к ажурной структуре конденсаторов Cu при усилении повторного ионного распыления и осаждении на тантал и ситалл:

a- $P_w=45$ Вт; b- $P_w=70$ Вт; c- $P_w=120$ Вт; d- $P_w=150$ Вт

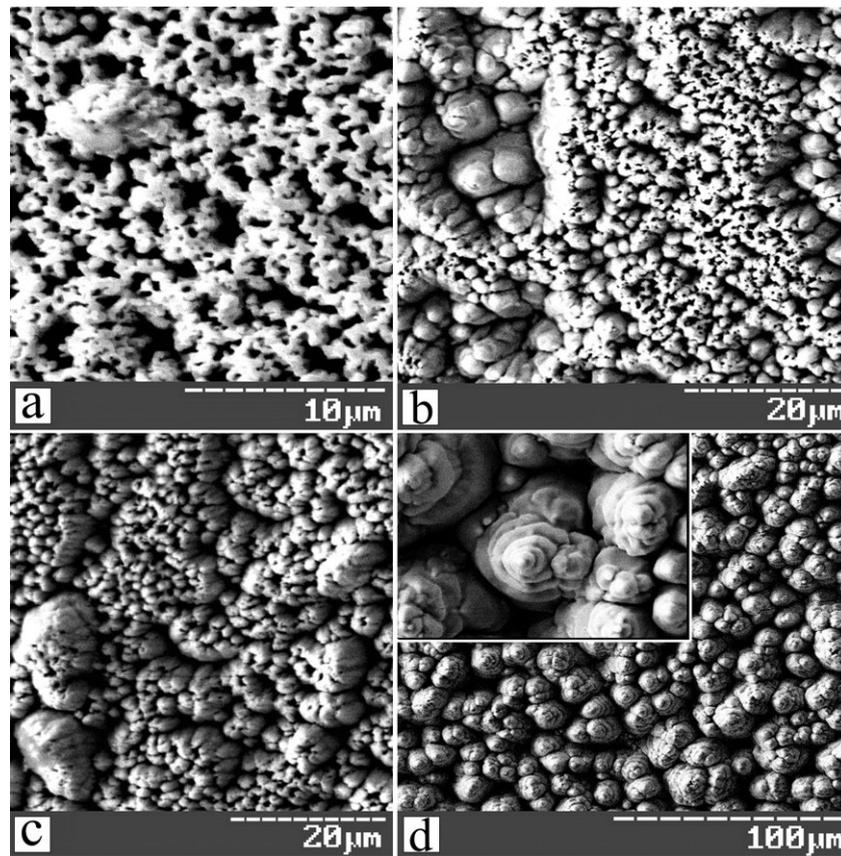


Рис. 3 – Переход от ажурной формы конденсата к столбчатой при осаждении

Cu на тантал в центральной части распылителя:

a- $P_w=180$ Вт; b- $P_w=200$ Вт; c- $P_w=220$ Вт; d- $P_w=240$ Вт

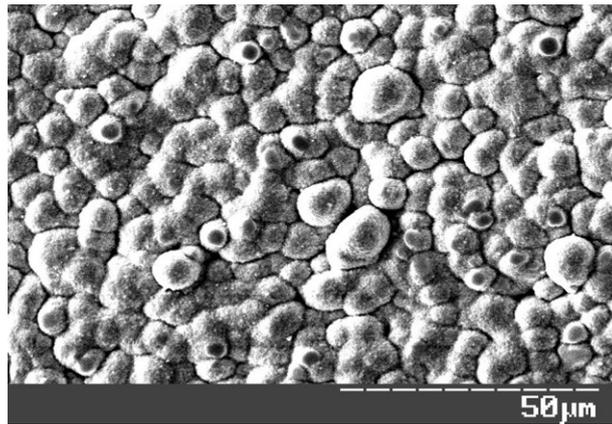


Рис. 4 – Структура конденсатов Si, осажденных на ситалл в центральной части подложкодержателя при мощности разряда 240 Вт