

# СЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СВЧ РАЗРЯДА

**В. В. Дворкин, Н. Н. Дзбановский, П. В. Минаков, Н. В. Суетин, А. Ю. Юрьев**  
*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского  
Государственного Университета им. М. В. Ломоносова*

*Москва, Воробьёвы горы, НИИЯФ МГУ. Yuriev@dnph.phys.msu.su, Yuriev@rambler.ru*

**Е. А. Полторацкий, Г. С. Рычков, С. А. Гаврилов**

*Институт Физических Проблем  
103460 г. Зеленоград, К460.*

## ВВЕДЕНИЕ

Алмаз хорошо известен как материал, обладающий высокими теплопроводностью и механической прочностью, прекрасной устойчивостью к воздействию агрессивных сред и рядом других выдающихся свойств, что определяет перспективы для применения его во многих приложениях. При этом чистый алмаз обладает крайне низкой электропроводностью, и это сильно ограничивает область его применения в электронике и электрохимии. Последние полтора десятилетия ведутся активные исследования по получению и исследованию легированных алмазных плёнок (АП) [1-5]. Метод создания дырочной проводимости в алмазе хорошо известен и состоит во введении в него примеси бора, которая достаточно легко активируется уже при комнатной температуре [2, 3]. Большое количество приложений требует создания электронной проводимости, однако эта проблема до сих пор не решена.

В связи этим, особенное внимание исследователи уделяют созданию надежных методов легирования АП бором, поскольку добавление бора может рассматриваться как единственный способ получения проводящих АП для условий, когда тип проводимости не важен, или требуется проводимость р-типа.

Имея отрицательную энергию деформации решетки, бор легко встраивается в кристаллическую решётку алмаза, при этом практический диапазон концентраций бора в плёнке ограничен только фактором разрушения кристаллической структуры алмаза при образовании в нём слишком большого количества дефектов [4].

Разработка технологии селективно осаждённых АП [6, 7] является важной задачей в целом ряде приложений, таких как химический синтез, фильтрация веществ и т. д., где используются такие качества алмаза, как прочность и химическая стойкость. В свою очередь селективное осаждение легированных пленок имеет важное значение для электрохимии. В отдельности эксперименты по осаждению легированных бором АП или селективному росту АП хорошо известны, однако нам не известны работы, где бы была продемонстрирована возможность селективного осаждения высококачественных проводящих алмазных пленок.

В настоящей работе продемонстрирована возможность селективного осаждения легированных бором качественных АП.

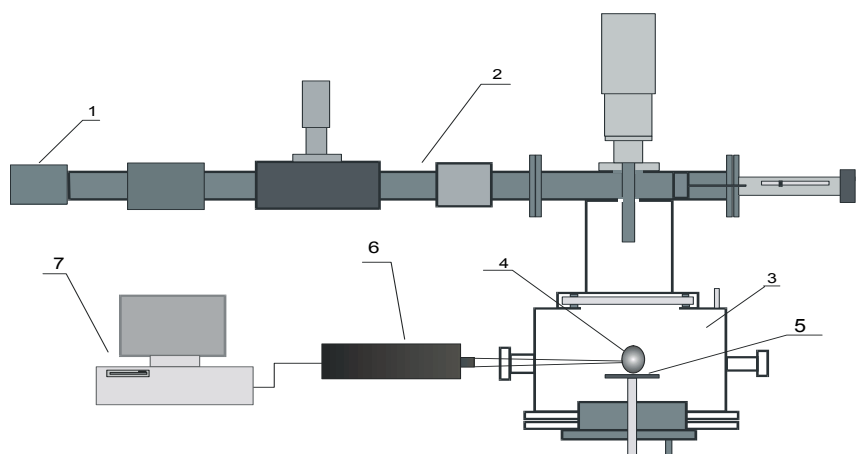
Эксперименты проводились в СВЧ установке резонаторного типа. Осаждение АП осуществлялось из газовой фазы СВЧ плазмы в смеси  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{B}(\text{CH}_3)_3$ . Триметилборат (ТМВ) как борсодержащее вещество выбран из-за его нетоксичности и хорошей растворимости в водороде.

Исследована морфология и кристаллическая структура полученных плёнок в зависимости от концентрации ТМВ. Проведено качественное исследование спектров излучения плазмы и установлена связь соотношения интенсивностей наиболее ярких линий и качества получающейся плёнки. Также проведено осаждение АП в разряде с импульсным возбуждением и выполнено сравнение плёнок и спектров плазмы, полученных в схемах с постоянной и импульсной вкладываемой СВЧ мощностью.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

**Посев.** Для создания высокой плотности нуклеации использовался «посев» из нанокристаллического ультрадисперсного алмаза. С целью увеличения однородности первичных центров нуклеации, суспензия наноалмаза в фоторезисте наносилась на поверхность методом центрифугирования. При этом концентрация наноалмаза и режимы нанесения выбирались таким образом, чтобы обеспечить создание однородных центров нуклеации с плотностью  $10^{10}$ - $10^{11}$  см<sup>-2</sup>. С целью селективного осаждения алмазных пленок, пленка фоторезиста, включающая нанопорошок алмаза, селективно удалялась из определенных областей поверхности. Для этого использовалась стандартная техника литографии и проявления резиста. Как показали исследования помощью сканирующих электронного и туннельного микроскопов, нам удалось достичь плотностей нуклеации больше  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

**Описание экспериментальной установки.** СВЧ установка резонаторного типа, на которой проводились эксперименты, выполнена по классической схеме: СВЧ тракт, газовый тракт и разрядная камера (схема установки представлена на рис. 1). Одновременно с процессом осаждения снимался эмиссионный спектр плазмы с помощью спектроскопической системы.



**Рис.1** Блок-схема установки.

Источником СВЧ энергии в нашей установке был 6 кВт магнетрон (1), генерирующий на частоте 2,45 ГГц. От него СВЧ энергия поступала через оснащённый системой согласующих устройств волноводный тракт (2) в реактор (3), где зажигался разряд (4) в области над подложкой (5), на которую и осаждалась АП.

Для исследования возможности контроля процессов происходящих в плазме в процессе осаждения использовался метод оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС). Спектроскопическая система состояла из оптической системы с модулятором светового потока, монохроматора VM-100 (0.83 нм/мм) и ПЗС линейки TCD1201 фирмы Toshiba с платой оцифровки (6), а также контроллера и персонального компьютера с программой обработки спектральных данных (7).

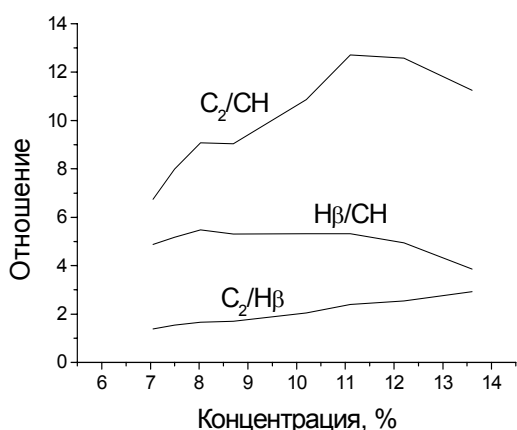
Процессы осаждения проводились в смесях  $H_2+C_2H_5OH+TMВ$ . Бор- и углеродсодержащие вещества доставлялись в камеру способом пробулькивания водорода через спирт с растворённым в нём ТМВ. При этом жидкая фаза помещалась в специальный термостабилизированный испаритель, и процентное содержание её паров в рабочей смеси определялась температурой и давлением в камере испарителя.

**Условия осаждения АП.** Условия, при которых мы проводили рост плёнок, были следующими: СВЧ мощность от 700 до 1200 Вт, расход  $H_2$  – 10 л/ч, содержание жидкой смеси – от 7 до 13,6%, содержание ТМВ в жидкой смеси 3%, давление в камере оставалось равным 80 Торр, температура подложки  $\sim 800$  °С. С целью выжигания фоторезиста

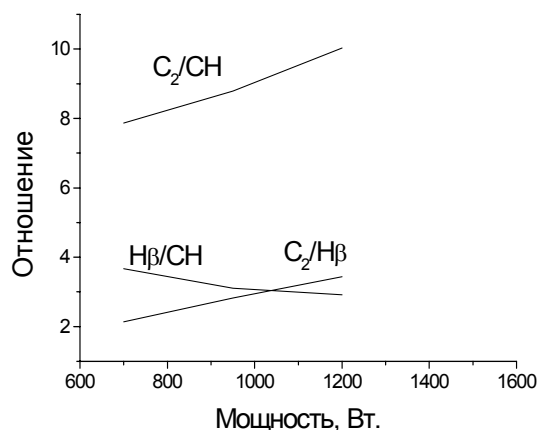
процесс всегда начинался с отжига образца в атмосфере водорода при давлении 45 Торр в течение 10 минут. За это время температура образца поднималась до 600 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения оптимальных условий осаждения были сняты серии спектров в зависимости от вкладываемой мощности в диапазоне 700 – 1200 Вт и от концентрации жидкой смеси (7% – 13,6%). Отношения интенсивностей характерных линий  $C_2$  ( $D^3\Pi_g \rightarrow A^3\Pi_u^+$ , 516.5 нм), CH ( $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$  431.4 нм) и H ( $H\beta$  2P-4D 486,1 нм) по сериям отражены на рис. 2 и 3. Эти зависимости представляют интерес, так как известно, что данные радикалы участвуют в образовании различных фаз углерода, и соотношение между концентрациями радикалов влияет на морфологию полученной пленки.

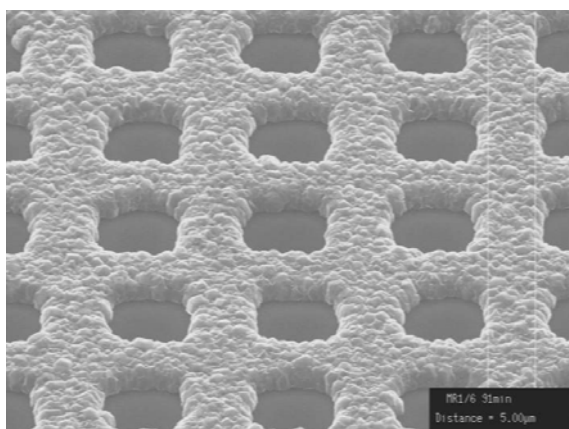


**Рис. 2.** Зависимость нормированных интенсивностей спектральных линий  $C_2$ , CH и  $H\beta$  от концентрации смеси  $C_2H_5OH$  относительно  $H_2$ .

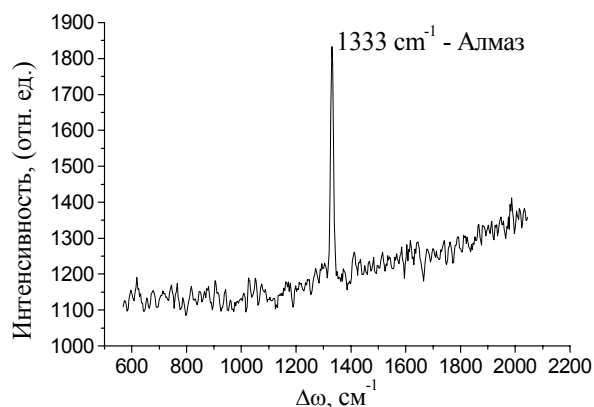


**Рис. 3.** Зависимость нормированных интенсивностей спектральных линий  $C_2$ , CH и  $H\beta$  от СВЧ мощности.

Полученные зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации и вкладываемой СВЧ мощности позволяют использовать их для автоматического контроля процесса осаждения легированных АП.



**Рис. 3.** СЭМ-фотография качественной легированной алмазной плёнки.



**Рис. 4.** Рамановский спектр качественной легированной алмазной плёнки.

Наиболее качественные легированные плёнки были получены при давлении 80 Торр, мощности 900 Вт и концентрации жидкой смеси в водороде 13,6%. Фотография, полученная с помощью СЭМ и рамановский спектр одного из таких образцов приведены на рис. 3-4.

Из литературы известно, что, меняя частоту и скважность следования импульсов СВЧ мощности, можно варьировать отношение концентраций различных радикалов в плазме, и таким образом сдвигать равновесие в сторону образования той или иной фазы углерода. Нами были проведены предварительные эксперименты по осаждению плёнок в импульсном режиме возбуждения плазмы, которые показали, что возможно селективно выращивать высококачественные легированные АП при частоте модуляции 500 Гц и скважности 2, что согласуется с результатами, изложенными в [8].

## ВЫВОДЫ

Было показано, что предложенная методика позволяет селективно осаждать легированные бором высококачественные АП, что делает возможным их использование для фильтрации химических компонент смесей и в электрохимии. Найдены оптимальные параметры роста и отработаны условия стабильного получения таких плёнок. Применённая техника “посева” позволила получить равномерное распределение центров нуклеации с концентрацией не менее  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

Исследована возможность контроля таких параметров процесса как вводимая мощность и концентрация жидкой смеси с помощью метода ОЭС.

Обнаружено, что при импульсном возбуждении СВЧ разряда возможно улучшение качества получаемых легированных АП.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Zhang et al., *Materials Letters* 19 (1994) pp. 115-118.
2. T. Saito et al., *Electrochemical Society Proceedings Vol. 97-32* pp. 88-95.
3. M. G. Ermakov et al., *Electrochemical Society Proceedings Vol. 97-32* pp. 658-665
4. C.-F. Chen et al., *Thin Solid Films* 248 (1994) pp. 149-155.
5. J. Stiegler et al., *Thin Solid Films* 352 (1999) pp. 29-40.
6. J. L. Davidson et al., *Journal of Electronic Materials* Vol. 18 No. 8 (1989) pp. 711-715.
7. W. Hänni et al., *Thin Solid Films*, 236 (1993) pp. 87-90.
8. L. de Pouques et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) pp. 896-904.