

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИСПАРЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

А. Н. РУДНЕВ, А. А. ХЕРУМЕНКО

(Представлена научным семинаром научно-исследовательского института
высоких напряжений)

Свойства тонких пленок, полученных испарением в вакууме, в общем случае отличаются от свойств этих же материалов в монолите [1], однако в литературе [2] имеются сведения о полученных тонких металлических пленках, некоторые свойства которых повторяют свойства монолитов. Главным фактором, определяющим свойства тонких напыленных пленок, является их структура. Различают кристаллическую или аморфную структуру пленок. Кристаллическая структура характеризуется размером кристаллов, их взаимной ориентацией и сплошностью пленки при различных ее толщинах. Аморфную структуру будем характеризовать сплошностью пленки. В зависимости от режима напыления получается та или иная ее структура. Структура металлических пленок чаще всего оказывается кристаллической [3], в то время как диэлектрики могут иметь как аморфную [4], так и кристаллическую [5].

Величина сцепления напыленной пленки с подложкой также представляет известный интерес.

Процесс образования пленки на подложке и ее структура зависят от целого ряда факторов. Атом, попав на поверхность подложки, обладает некоторой кинетической энергией, которая обуславливает перемещение его по поверхности подложки. Характер перемещения атома по поверхности подложки зависит от потенциальной функции этой поверхности, которая в идеальном случае представляет собой периодически повторяющиеся потенциальные «ямы» [3, 253]. Потенциальная функция поверхности подложки и кинетическая энергия атома определяют поверхностную подвижность атома. Столкновение атома,двигающегося по подложке, с другим таким же атомом может привести к образованию атомной пары, подвижность которой уменьшается, так как поглощается энергия, необходимая для их соединения [1; 6]. При достаточном пересыщении паров конденсируемого материала на поверхности подложки могут возникнуть тройниковые зародыши. При еще большем пересыщении — четырехатомные. В первоначальной стадии роста пленки двойники, тройники и т. п. могут служить центрами кристаллизации. В общем случае эти центры располагаются неравномерно по поверхности подложки, создавая островки конденсируемого материала. Энергия, необходимая для испарения атома металла с поверхности чистой подложки и с поверхности металла, различна. Если первая больше второй, то получается устойчивый монокристаллический слой [3, 252]. Однако в большинстве случаев имеет место про-

цесс образования островков [1; 3 стр. 257]. Зарождение центров кристаллизации происходит лишь в начальной стадии конденсации и заканчивается за короткое время.

Важность влияния «поверхностной подвижности» на структуру пленки очевидна. В свою очередь поверхностная подвижность зависит от многих факторов. Левинштейн [7] показал, что скорость атомов, поступающих на подложку, обычно не влияет на структуру пленки. Однако этот вопрос до сих пор является дискуссионным [1; 8; 9]. Скорости атомов испаряемого вещества определяются температурой испарителя [4]. Диэлектрики следует испарять без их химического разложения за счет правильного выбора максимальной температуры испарителя. При быстром испарении SiO₂ получаются плотные, частично восстановленные пленки. При медленном испарении ($\leq 15 \text{ \AA}/\text{сек}$) пленки пористые, но более однородного состава [10]. Более плотные пленки содержат больше кремния, чем его имеется в исходном SiO₂. Это подтверждается электронно-дифракционными исследованиями [4].

При увеличении скорости испарения механические напряжения в пленках SiO₂ изменяются от растягивающих до сжимающих [11]. Следовательно, можно подобрать такую температуру испарителя, когда напряжения будут минимальными.

На поверхностную подвижность частиц существенно влияет температура подложки. С ее увеличением подвижность повышается. Это приводит к возрастанию числа центров кристаллизации и более упорядоченному росту кристаллов и равномерному росту всей пленки [12, 13]. Однако с увеличением температуры подложки структура металлических пленок становится более крупно-зернистой [14, 15]. Высокая температура подложки способствует испарению с ее поверхности адсорбированных на ней загрязнений и препятствует осаждению частиц остаточной атмосферы в вакууме вследствие процесса вторичного испарения, тем самым увеличивая адгезию пленки к подложке. Прогревание подложки (отжиг) и наличие атомов кислорода в вакуумной камере способствуют образованию оксидного слоя между пленкой и подложкой, что также увеличивает адгезию пленки [16]. Разность температурных коэффициентов линейного расширения пленки и подложки неизбежно приводит к возникновению механических напряжений в пленке. Величина напряжения в пленке может быть достаточной, чтобы в ней появились макроскопические трещины. Толстые диэлектрические пленки имеют тенденцию по этой причине отслаиваться [10]. Нагрев пленок SiO₂ на алюминиевых зеркалах до 200°C приводит к значительному снижению механических напряжений в них [11].

Величина микронеровностей поверхности подложки влияет на поверхностную подвижность атомов и, следовательно, на структуру пленки, поскольку характер потенциальной функции поверхности подложки определяется ее шероховатостью. Для уменьшения величины микронеровностей стеклянной подложки на ее поверхность следует наносить тонкий слой SiO₂ [17, 18].

Однородность структуры напыленных пленок зависит от вида испаряемого материала и степени его чистоты. Образование оксидного слоя определяется сродством испаряемого материала к кислороду. Для электрофизических исследований осажденных пленок необходимы материалы с высокой степенью чистоты, так как примеси обуславливают в структуре пленки различные дефекты. Примеси в пленке могут возникнуть также из-за загрязненности испарителя. Предварительный прогрев испарителя в вакууме снижает загрязненность материала испари-

теля. Однако небольшое количество материалов испарителя, например, в виде окислов, может попадать в структуру пленки [19].

Конструкция и материал испарителя также влияют на количество примесей в пленке.

Вакуум сильно влияет на структуру напыленных пленок. Присутствие паров вакуумного масла в камере вызывает образование дополнительных дефектов в структуре пленки. При высокой температуре подложки в структуре пленки возможно образование карбидов в результате выделения углерода из распадающихся молекул вакуумного масла [4]. Время образования пленки остаточных газов на поверхности подложки определяется также степенью вакуума [20]. Эта пленка растворяется в конденсируемом материале, обуславливая рыхлость его структуры, и ухудшает адгезию [1]. Кроме того, парциальное давление остаточного кислорода в камере влияет на окисление пленок SiO и металлов [21].

Важным фактором является степень чистоты поверхности подложки. Существует много способов очистки подложки. Наиболее эффективным представляются ультразвуковая очистка [22; 23; 24], огневая полировка в пламени чистого водорода [26], прогрев в вакууме [3; 22; 26] и очистка в парах из пропилового спирта [10]. Метод очистки подложки ионной бомбардировкой дает высокую степень чистоты, но увеличивает шероховатость подложки. Количественная оценка различных методов очистки трудна, потому что малейшие различия в методике или аппаратуре приводят к разным результатам [1].

Тонкие металлические пленки по своей сублимационной структуре далеки от состояния равновесия. Они состоят из относительно совершенных кристаллов малых размеров, выросших из отдельных зародышей [27]. Независимость зарождения и роста тонких кристаллов приводит к их сильной взаимной разориентировке и дефектности образующихся границ. Это объясняется тем, что скорость притока атомов настолько велика, что новые слои зарождаются раньше, чем успевает закончиться формирование предыдущих. В таких условиях весьма вероятно большое количество дефектов. Например, при соприкосновении двух движущихся навстречу друг другу ступенек, исходящих из соседних зародышей, могут возникнуть двойники, дислокации, дефекты упаковки и другие несовершенства решетки, которые могут существенно ухудшать структуру пленки. Присутствие в пленке атомов другого материала может рассматриваться как появление дополнительных центров кристаллизации, которые сильно влияют на рост пленки [28].

Наличие в пленке сквозных отверстий зависит от присутствия в потоке испаряемого материала макрочастиц, энергия которых будет достаточной, чтобы механически пробить уже напыленную пленку насквозь. Испарение макрочастиц вызвано конструкцией испарителя (лодочки и спирали). Разработана такая конструкция испарителя, которая позволяет исключить наличие таких макрочастиц в потоке испаряемого материала [29].

К другим факторам, влияющим на структуру пленки, можно отнести следующие. Кристаллографический порядок плоскости, на которую производится напыление, влияет на структуру конденсированной пленки [1; 30]. Наряду с ориентирующим влиянием поверхности подложки на структуру конденсаторных пленок влияет структура зародыша. Трехмерные зародыши приводят к образованию кристаллов с плоскостью $\{111\}$, параллельной подложке, а четырехмерные — к плоскости $\{100\}$, также параллельной подложке.

Ориентированный рост пленки на подложке возможен, если подложка монокристаллическая и разница в постоянных их решеток не превышает 10—15%. При напылении Ge на аморфную подложку с тем-

пературой до 370°C образуется аморфный конденсат, а в случае напыления его на скол ZnS получается кристаллический конденсат уже при 250°C, так как периоды решеток у Ge и ZnS близки (5,63Å и 5,42Å). Алюминиевая пленка, напыленная на NaCl, получается монокристаллической при 300°C, хотя процесс упорядочения начинается уже при 250°C [13; 1].

Для электрофизических исследований пленок наибольший интерес представляет мелкозернистая монокристаллическая структура с наименьшей дефектностью. Это обуславливает особые требования к технологическому режиму. Скорость конденсации вещества должна быть достаточно большой (сотни Å за сек). Исходя из степени загрязненности, адгезии и механических напряжений в пленке, зернистости структуры пленки и образования окислов в ней, температура подложки должна быть выбрана оптимальной. Максимальная температура испарителя должна быть такой, чтобы исключить термическое разложение испаряемого диэлектрика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Behrndt «Vacuum». 1963, 13, № 9, p. 337—347.
2. Reynolds and Stilwell «Phys. Rev». 1952, 88, p. 418.
3. Л. Холлэнд. Нанесение тонких пленок в вакууме. ГЭИ, М.-Л., 1963.
4. Hass «J. Amer. Ceram. Soc». 1950, 33, p. 353.
5. Walfgang «Naturwissenschaften» 1963, 50, № 117, 566.
6. Grenkel «Z. Phys». 1924, 26, p. 117.
7. Levinstein «J. Appl. Phys». 1959, 20, p. 306.
8. Aziz and Scott «Canad. J. Phys». 1956, 34, p. 731; 1951, 35, p. 985.
9. Holland «Canad. J. Phys». 1957, 35, p. 697.
10. Bruce and Balmer. «Electro — Technology». 1960, 66, № 5, p.p. 157—159.
11. Novice «Brit. J. Appl. Phys». 1962, 13, № 11, p. p. 561—563.
12. Sennet and Schott «J. Opt. Soc. Amer.» 1950, 40, p. 203.
13. Ghun and Hass «Vac. Symp. Trans». 1958, 58. Pergamon Press. Sondon (1959).
14. Hass and Scott «J. Opt. Soc. Amer». 1949, 39, p. 179.
15. Reimer «Z. Naturforsch». 1956, a p. 649.
16. Benjamin and Weaver «Proc. Roy. Soc». 1961, A261, p. 516.
17. Behrndt and Maddocks «J. Appl. Phys». 1959, 30, p. 276.
18. Bertelsen «J. Appl. Phys». 1962, 33, p. 20261.
19. В. Коль. Технология материалов для электровакуумн. приборов. ГЭИ, М.-Л., 1957.
20. Gert «Ann. N. J. Acad. Sci». 1963, 101, № 3, p. 722—755.
21. York «J. Electrochem. Soc». 1963, 110, № 4, p. 271—275.
22. Putner «Brit. J. Appl. Phys». 1956, 7, p. 332.
23. Koontz and Amron «A. S. T. M. Special. Techn. Publ. No». (1958), 22, Ultrasonie News (3), (1959), 8.
24. Olaf «Acustica» I (1960), 253.
25. Nielson «Vac. Symp. Trans». (1960) 253.
26. Fray and Nielson «Brit. J. Appl. Phys». 1961, 12, p. 603.
27. ДАН СССР 1963, т. I, II № 3.
28. Zehender «Optic». 1950, 7, p. 200.
29. Vergara, Greenhouse and Nicholas «Rev. Sei. Instrum». 1963, 34, № 5, p. 520—522.
30. Mayer «Physik duenner Schichten» 2, Wiessenschaftliche Verlagsgesellschaft, m b. H. Stuttgart (1955).