

А.Шпак¹, Э.Руденко¹, И.Короташ¹, В.Семенюк¹,
К.Шамрай², В.Одинок³, Г.Павлов³, В.Сологуб³
metall@imp.kiev.ua
info@niitm.ru

ПЛАЗМЕННЫЙ ИСТОЧНИК НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛА-КАТАЛИЗАТОРА

Разработка и производство наноприборов на основе наноуглеродных структур существенным образом зависит от базовых технологических процессов и специализированного оборудования низкотемпературного формирования наноструктурированных каталитических слоев металлов переходной группы. С этой целью реализован совместный проект, включающий создание новой технологической установки на основе вакуумно-технологического модуля (ОАО "НИИТМ"³ (Россия) – www.niitm.ru) и нового гибридного плазменного реактора на базе геликонового и вакуумно-дугового источников плазмы, работающих в магнитном поле (институты Национальной академии наук Украины – Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова¹ (www.imp.kiev.ua) и Институт ядерных исследований²).

Получение прецизионных одно- и двухслойных углеродных нанотрубок (УНТ) диаметром 1,5–5 нм требует предварительного формирования нанокластеров металла-катализатора. Наиболее распространен метод создания каталитического слоя путем нанесения в едином вакуумном цикле тонкой пленки (5–20 нм) материала (V, Cr, TiN и др.), имеющего хорошую адгезию к подложке, и металла переходной группы (Ni, Co, Fe и др.) толщиной 5–20 нм, который после термической обработки наноструктурируется при 600–700°C и начинает проявлять каталитические свойства [1].

В ОАО "НИИТМ" на основе универсального вакуумно-технологического модуля и широкоапертурных источников плазмы для обработки пластин диаметром до 200 мм разработан комплект оборудования для реализации технологических процессов нано- и микроэлектроники [2,3]. В этот комплект входят установки "Магна ТМ-200-01" с мультикатодным магнетронным распылительным устройством, обеспечивающим нанесение трех материалов, и "Алмаз ТМ-200-03" с реактором плазмостимулированного газофазного осаждения материалов и подложкодержателем с нагревом до 900°C. Такой состав оборудования обеспечивает нанесение на первой установке тонкопленочной

структуры с металлом переходной группы и отжиг этой структуры на второй установке при 450–550°C в плазме буферного газа (Ar/H₂ – 94/6) для формирования нанокласть.

В этом же технологическом цикле осуществлялось и плазмостимулированное выращивание наноуглеродных структур, в том числе углеродных нанотрубок с введением в плазму углеродосодержащего соединения (СН₄ и др.). Таким методом

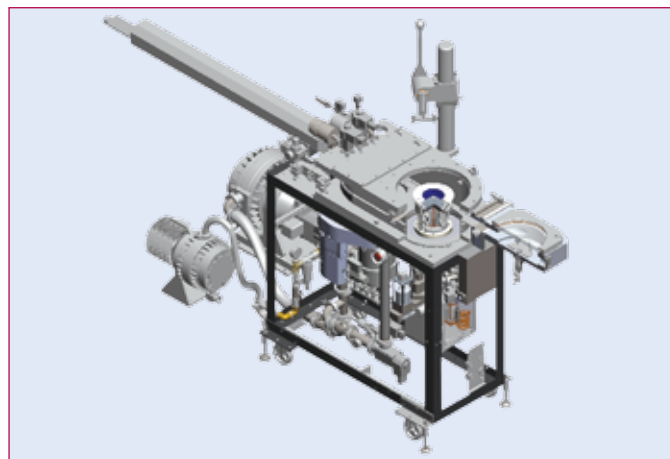


Рис. 1 Общий вид вакуумно-технологического модуля (с вырезом)



Рис.2 Экспериментальная зависимость плотности плазмы от магнитного поля в источнике с плоской антенной [5]. Срыв разряда наступает при критическом магнитном поле, величина которого растет с ВЧ-мощностью и давлением газа

получают широкий спектр УНТ, поскольку имеется достаточно большой разброс в размерах наночастиц и их средняя величина обычно больше 5 нм. Для получения однородного массива одно- и двухслойных УНТ требуется разработка нового реактора низкотемпературного формирования наноструктурированных каталитических слоев с размером 1–5 нм, что является актуальной задачей.

Разрабатываемая установка будет содержать универсальный вакуумно-технологический модуль (рис.1) и гибридный широкоапертурный плазменный источник для низкотемпературного формирования нанокластеров металла-катализатора без использования стадии термического отжига. Плазменный источник позволит в едином технологическом цикле также выращивать углеродные наноструктуры, в том числе одно- и двухслойные. В основе работы нового источника плазмы [4, 5] лежит объединение двух типов плазменного разряда (геликонового и вакуумно-дугового), работающих в магнитном поле. Источники формируют потоки ионов аргона и металла-катализатора с плотностью в области подложки 2–5 мА/см² и с энергиями до 100–150 эВ.

В геликоновом источнике плазмы, представляющем собой индукционный ВЧ-разряд в магнитном поле, вклад ВЧ-мощности осуществляется во всем объеме плазмы электромагнитными волнами, возбуждаемыми антенной и способными распространяться далеко вглубь плазмы даже при высоких давлениях рабочего газа [4, 5]. Это выгодно отличает геликоновый источник от обычных индукционных (так называемых ICP) источников без магнитного поля, где электромагнитные волны не возбуждаются в объеме плазмы, и вклад мощности в плазму происходит в узком скин-слое под антенной.

Существенное значение для работы геликонового источника имеет конструкция и пространственное положение антенны, определяющие эффективность возбуждения электромагнитных волн и пространственное распределение вклада мощности, а значит величину и распределение плотности плазмы. Генерация плазмы происходит особенно эффективно в конструкции источника с плоской антенной, расположенной за диэлектрическим окном в торце разрядной камеры [5].

Магнитное поле в геликоновом источнике создается системой соленоидов и выполняет несколько важных функций. С его ростом при заданной ВЧ-мощности быстро растет плотность плазмы в разряде (рис.2). Это происходит не только за счет изоляции плазмы от стенок камеры, но и, что существеннее, благодаря росту объемного вклада мощности вследствие проникновения электромагнитных волн от антенны далеко вглубь плазмы (рис.3). Последний эффект особенно важен для работы источника при высоких давлениях рабочего газа, поскольку объемная ионизация компенсирует потери, происходящие в вытекающем ионном потоке за счет процессов перезарядки. Кроме того, магнитное поле позволяет управлять режимами разряда, в том числе радиальным профилем плазмы и температурой электронов, повышать устойчивость разряда благодаря существенному увеличению нагрузочного сопротивления плазмы. Наконец, оно позволяет варьировать интенсивность, радиальный профиль и энергию потока ионов, поступающих на изделие. Режимы работы источника и параметры вытекающего ионного потока существенно зависят не только от величины, но и от конфигурации магнитного поля, поэтому, применяя специально профилированное неоднородное магнитное поле при заданной ВЧ-мощности, возможно увеличение плотности плазмы в несколько раз.

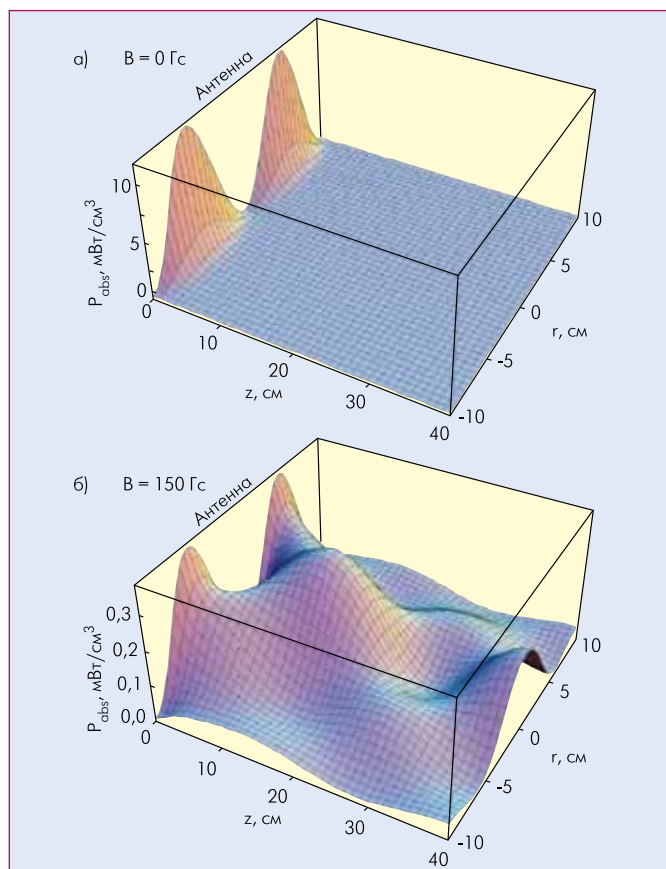


Рис.3 Расчетные профили поглощения ВЧ-мощности в плазме источника при отсутствии магнитного поля (а) и при поле 150 Гс (б). Давление рабочего газа 50 мТорр

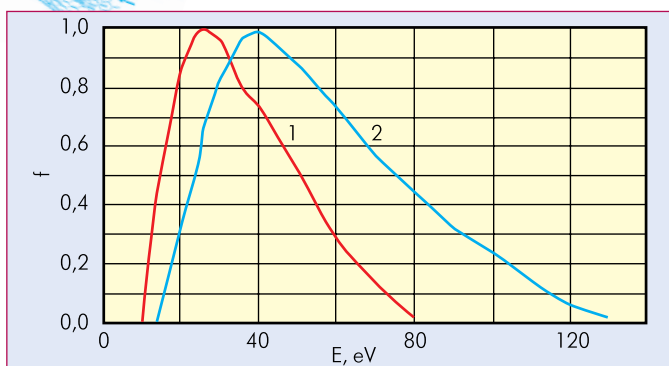


Рис. 4 Функции распределения по энергиям ионов в потоке вакуумно-дугового источника без магнитного поля (1) и при работе в магнитном поле (2)

Работающий в магнитном поле вакуумно-дуговой источник плазмы позволяет решить основные задачи генерации свободного от микрокапель потока плазмы металла из расходного электрода и ускорения ионов в потоке. Выбор конфигурации магнитного поля у рабочей поверхности катода и в пространстве над ним, а также соответствующей конструкции электродной системы обеспечивают локализацию дугового разряда у поверхности катода и реализацию холловского механизма ускорения плазменного потока. В результате формируется поток плазмы материала расходного катода с плотностью до 10–20 мА/см², энергиями ионов до 100–150 эВ, степенью ионизации более 80% и углом расходимости до 20 град. При распространении такого потока его плотность на расстоянии 50 см от поверхности катода падает не более, чем на 20%.

Генерация микрокапель связана с макроскопическим хаотическим смещением катодного пятна по рабочей поверхности катода. По существующим представлениям [6] основную роль в этом движении катодного пятна играет возникающая при взрыве пятна плазма, которая, распространяясь вдоль поверхности катода, приводит к перераспределению электрического поля у острых неоднородностей на поверхности катода. Поэтому можно ожидать существенных изменений в характере возникновения и развития пятен, если изменять тем или иным способом параметры этой плазмы, например, за счет дополнительной ионной бомбардировки катода из газовой плазмы, генерируемой у поверхности катода. Это эквивалентно переводу вакуумно-дугового разряда в квазинесамостоятельный управляемый режим, при котором зарождение нового катодного пятна вследствие дополнительной ионной бомбардировки катода газовыми ионами происходит прежде, чем предыдущее катодное пятно развилось до состояния коллапса. В результате такой динамики развития пятен будет уменьшаться перегрев катода в точке локализации существующего пятна, что, в свою очередь, приведет к уменьшению доли микрокапельной фазы. Полное освобождение плазменного потока от микрокапельной фракции в магнитном поле проводится без существенной потери плотности за счет высокой ионизации потока.

Исследования функций распределения ионов в потоке разработанного вакуумно-дугового источника показали, что в от-

личие от стандартного источника без магнитного поля (рис.4, кривая 1) при работе вакуумно-дугового источника в магнитном поле (рис.4, кривая 2) энергетическое распределение ионов сдвигается в область больших энергий и особенно обогащается ионами с энергиями, превышающими 50 эВ. Энергетические спектры ионов в потоке не изменяются при его распространении на расстояние до 50 см от поверхности катода.

Разработанные геликоновый и вакуумно-дуговой источники совместимы по рабочему давлению. Большая плотность потока ионов аргона из геликонового источника и высокая энергия ионов металла-катализатора создают благоприятные условия для контролируемого нанесения наноструктурированных каталитических слоев без дополнительного подогрева подложки. Из технологического цикла также исключается операция нанесения переходного адгезивного подслоя.

Разрядная камера в рабочем режиме представлена на рис.5. В смотровом окне видно свечение плазменного потока, распространяющегося из геликонового источника, а также потока плазмы металла-катализатора вакуумно-дугового источника, направленного на подложку.

На микрофотографии наноструктурированной поверхности пленки, полученной с использованием разработанной разрядной камеры и исследованной на сканирующем туннельном микроскопе (рис.6), видно, что поверхность представляет собой упорядоченные нанокластерные образования атомарного масштаба. Размеры наноструктурных образований и их периодичность контролируются выбором режимов работы ионно-плазменных источников и изменяются от единиц до десятков нанометров.

При дополнительном оснащении установки ионно-плазменным источником, генерирующим поток ионов углеродной плазмы, она может быть использована для формирования



Рис. 5 Разрядная камера при включенных геликоновом и вакуумно-дуговом источниках

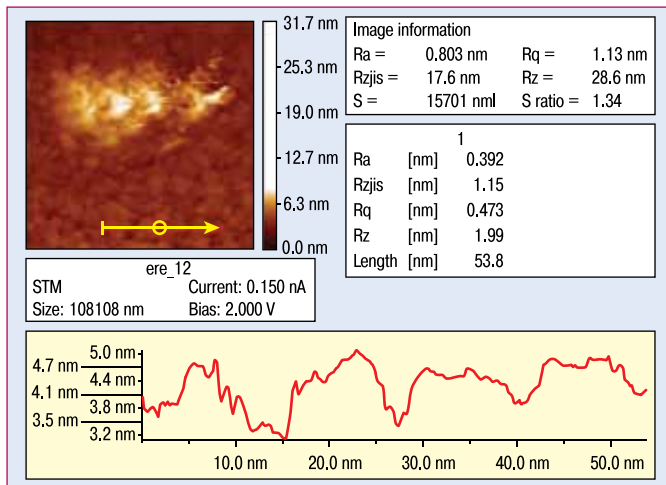


Рис.6 Наноструктурированная поверхность пленки

УНТ в едином вакуумно-технологическом цикле как в режиме CVD, так и в режиме ионно-плазменного осаждения.

Таким образом, в результате проведенного комплекса работ:

- Создана установка низкотемпературного формирования нанокластеров металла-катализатора, используемых при выращивании прецизионных УНТ.
- Установка оснащена ионно-плазменными источниками, создающими плазменные потоки с параметрами, не имеющими аналогов в мировой практике.

- Получены нанокластерные структурные образования размером от единиц до десятков нанометров.
- Размеры структурных образований и их периодичность контролируются выбором режимов работы ионно-плазменных источников.

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору ф.-м.н. В.Л.Карбовскому (Институт металлофизики НАН Украины) за изготовление микрофотографий наноструктурированной поверхности пленок.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005, с. 112.
2. Одиноков В., Павлов Г. Вакуумная установка магнетронного нанесения металлических и диэлектрических нанопленок "МАГНА ТМ-200-01". – Наноиндустрия, 2008, № 4, с. 10–12.
3. Одиноков В.В., Павлов Г.Я. Комплект вакуумного оборудования для микро- и нанотехнологий. – Электронная промышленность, 2008, № 3, с. 64–70.
4. Shamrai K.P. and Shinohara S. Spectral and spatial characterization of a radio frequency power absorption in high pressure helicon plasmas. – Phys. Plasmas, 2001, vol. 8, №10, p. 4659–4674.
5. Shamrai K.P., Shinohara S., Virko V.F., Slobodyan V.M., Virko Yu.V. and Kirichenko G.S. Wave stimulated phenomena in inductively coupled magnetized plasmas. – Plasma Phys. Control. Fusion., 2005, vol. 47, №. 5A, p. A307–315.
6. Любимов Г.А., Раховский В.И. Катодное пятно вакуумной дуги. – Успехи физических наук, 1978, т. 125, вып. 4, с. 665–706.