

Технологии плазмо-каталитического роста углеродных наноструктур: особенности и применение в автоэмиссионных схемах

Э.А. Ильичев, Д.М. Мигунов, Г.Н. Петрухин, Э.А. Полторацкий, Г.С. Рычков, Р.М. Набиев, Л.Л. Купченко

НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина, georg@niifp.ru

Аннотация — В работе представляются особенности PECVD технологии роста углеродных наноструктур. Показана возможность контролируемого роста наноструктур определенного типа с помощью вариации величины постоянного поля, приложенного перпендикулярно к поверхности образца. Приводится сравнительный анализ автоэмиссионных характеристик полученных углеродных наноструктур. Обсуждаются результаты применения описываемой технологии в гибридных и планарных схемах. Обращается внимание на проблемы использования PECVD метода при изготовлении планарных схем.

Ключевые слова — углеродные наноструктуры, автоэмиссия.

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно обсуждаются [1] – [3] возможности эффективного использования автоэмиссионных сред на основе углеродных наноструктур (УНС) в системах ИК визуализации, микроволновой связи, радиочастотной локации и идентификации (плоские экраны дисплеев, катодно-сеточные узлы СВЧ усилителей и генераторов, и т.д.). Упомянутые УНС реализуются, как правило, посредством каталитического синтеза с использованием CVD, либо PECVD (Plasma Enhanced Catalytic Chemical Vapor Deposition) методов [4,5]. Однако, несмотря на многочисленность исследовательских групп активно работающих в данной области, выполнить приборные разработки на основе УНС удалось лишь малому их числу. Причина тому – жесткие требования со стороны приборов и схем к однородности автоэмиссионных характеристик элементов наноструктурированных сред по площади пластины невыполнимые из-за неудовлетворительной воспроизводимости параметров УНС от процесса к процессу.

PECVD рост УНС проводится, как правило, при давлениях газа-реагента $\sim 1...10$ Торр, что связано с наличием концентрационного «порога» для процесса генерации плазмы в СВЧ поле. Однако, при столь высоких давлениях в камере роста возникают и поддерживаются локальные неоднородности плотности плазмы, что приводит к дисперсии по пластине ли-

нейных размеров формируемых каталитических наноразмерных областей, а следовательно, и вероятности диссоциации молекул газа-реагента вблизи этих своеобразных «нанореакторов» УНС. Кроме того, в существующих реализациях обсуждаемого метода роста, СВЧ (либо ВЧ) плазма одновременно используется, как для активации процессов диссоциации молекул газа-реагента, так и для нагрева подложки. Это вызывает определенные трудности при стабилизации технологических параметров процесса роста и ухудшает воспроизводимость нанообъектов. В частности, активируя процесс частичной диссоциации молекул газа-реагента в объеме камеры, необходимо предотвратить их диссоциацию до свободного углерода. Полную же диссоциацию газа-реагента необходимо реализовать лишь в окрестностях каталитических капель, в противном случае неизбежно неконтролируемое шунтирование активных элементов электронной схемы проводящим слоем из кластеров углерода.

В настоящей работе предпринята попытка повысить однородность, управляемость и воспроизводимость процесса роста массивов из УНС, посредством понижения концентрационного порога «зажигания» плазмы. Способ заключается в использовании инжекторов на базе СВЧ плазмы для понижения концентрационного порога «поджига» плазмы в объеме камеры роста в мощном ВЧ поле. Кроме того, в установке реализован независимый нагрев подложки посредством мощных фотонных излучателей, что существенно упрощает и стабилизирует процесс управления ростом массивов из УНС. Для более тонкой дифференциации процесса роста нами в процесс дополнительно введено постоянное электрическое поле, что позволило осуществлять управляемые модификации типа УНС.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

A. Особенности реализации метода роста УНС

В настоящем разделе представлены результаты исследований углеродных наноструктур, полученных при различных вариациях технологических параметров PECVD метода, полученных на установке Алмаз-1 с использованием вышеизложенных модификаций.

На рис. 1 представлена блок-схема установки Алмаз-1 (совместная разработка ФГУП «НИИФП им. Ф.В. Лукина» и НИИТМ).

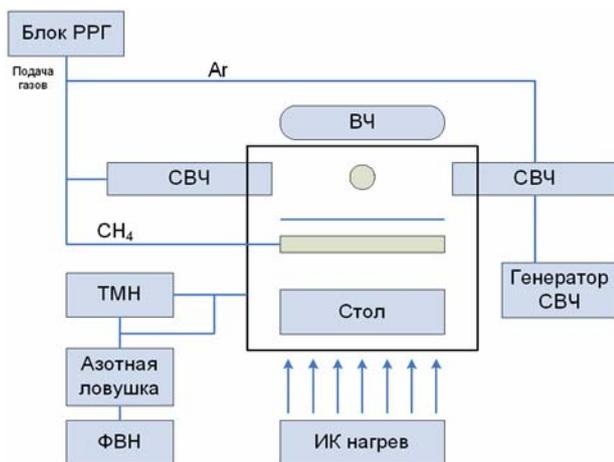


Рис. 1. Блок-схема установки «Алмаз-1»

Предложенная конструкция и реализованный технологический маршрут позволили исключить эффекты шнурования и пространственных флуктуаций ВЧ плазмы, следствием чего явилась высокая однородность концентрации параметров плазмы, как в объеме камеры роста, так и вблизи поверхности подложки с линейными размерами ~ 80 мм.

Из общепринятых представлений о каталитическом росте УНС [6,7] следует первостепенная важность стадии формирования каталитических наноразмерных областей – «нанореакторов» для роста УНС. Наноразмерные каталитические капли формировались из сплошных пленок Ni, либо Fe наноразмерной толщины (~ 20 нм) посредством плазмо-термической активации. Это позволило нам получать капли при температурах вдвое меньших температур плавления указанных материалов.

Б. Результаты исследований технологических режимов роста УНС

Базовые параметры разработанного нами технологического маршрута роста УНС PECVD методом, представлены в таблице 1. Исследования показали, что параметром, определяющим тип УНС, является величина напряжения (V_{DC}), формирующего нормально ориентированное к подложке постоянное электрическое поле и управляющего ионным потоком на подложку.

В частности, до напряжений $V_{DC} \sim 60$ В доминирующим типом синтезированных наноструктур являлись представленные на рис. 2 и 3 наноструктуры, названные нами, в соответствии с их ориентацией относительно подложки, горизонтальными «наноперьями».

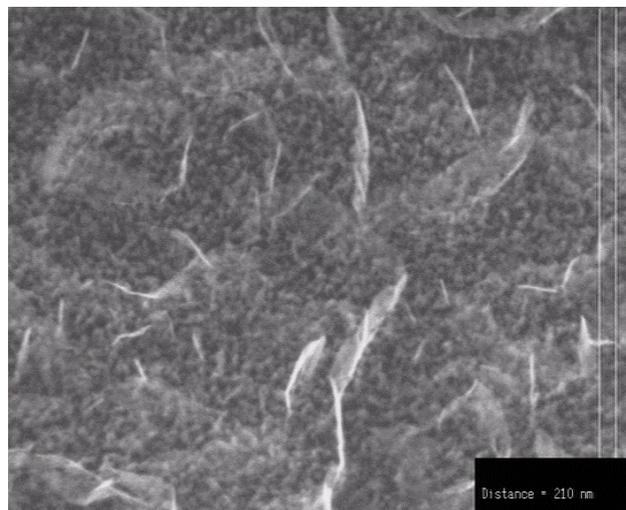


Рис. 2. РЭМ изображение горизонтальных углеродных «наноперьев»

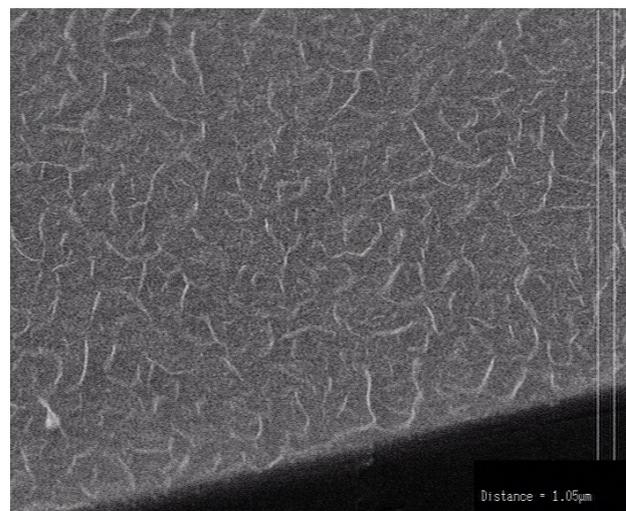


Рис. 3. РЭМ изображение горизонтальных «наноперьев»

При напряжениях $V_{DC} \sim 80...180$ В реализуются массивы из УНС в виде смеси вертикальных «наноперьев» (рис. 4) и наноразмерных конусов («наноконусов»). При напряжениях V_{DC} превышающих ~ 200 В доминирующим является процесс синтеза УНС в виде «наноконусов» (рис. 5-7).

Характерные геометрические и автоэмиссионные характеристики различных типов УНС представлены ниже в таблице 2. Наноразмерные объекты, внешне напоминающие полученные нами горизонтально ориентированные «наноперья», ранее представлялись в научной периодике как «ребристые пленки» [8].

Определяющие параметры технологического процесса.

Типы нано-объектов	T, °C	P _{вч} , Вт	V _{DC} , В	I _{DC} , мА	P, Па	(CH ₄), л/ч	(Ar+H ₂), л/ч	t, мин
Каталитические нанокластеры	710	225	40	300	0,605	-	6	20
углеродные наноконусы	690	225	180	240	1,05	1	6	30
наноконусы и «наноперья»	690	225	120	250	1,05	1	6	30
Ребристые пленки-«наноперья»	690	225	55	150	1,05	1	6	30

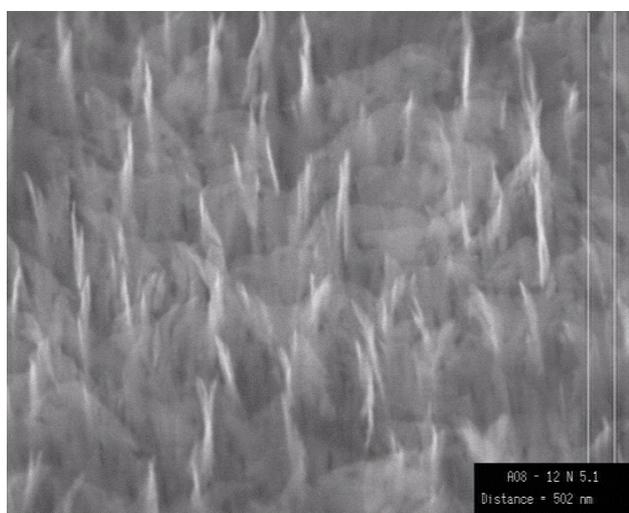


Рис. 4. РЭМ изображение УНС в виде смеси из вертикальных «наноперьев» и «наноконусов»

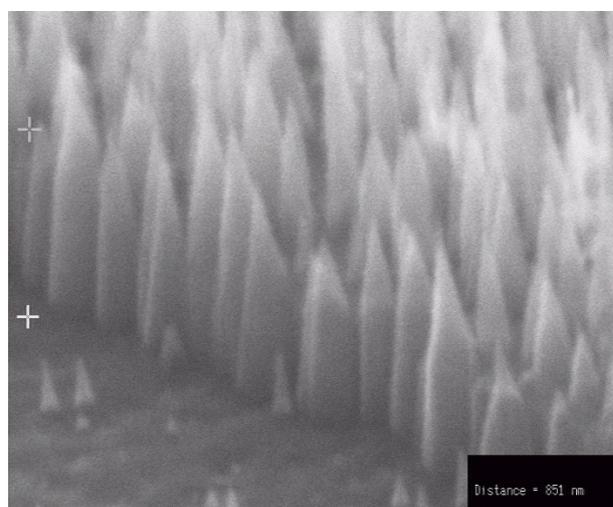


Рис. 6. РЭМ изображение «наноконусов» на краю каталитической пленки, нанореакторы для которых сформированы при V_{DC}=40В

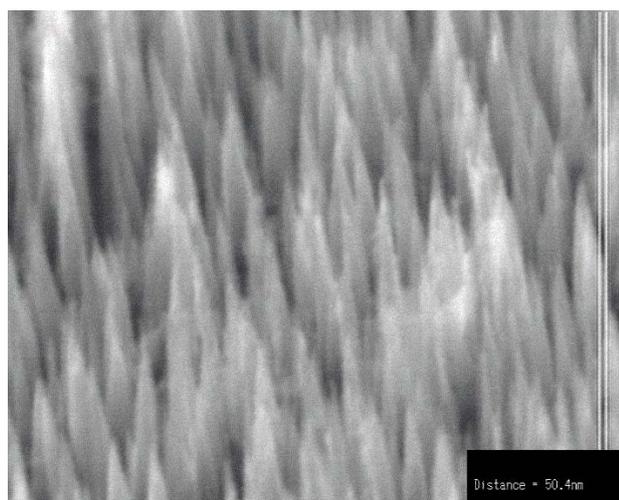


Рис. 5. РЭМ изображение углеродных «наноконусов», нанореакторы для которых сформированы при V_{DC}=40В

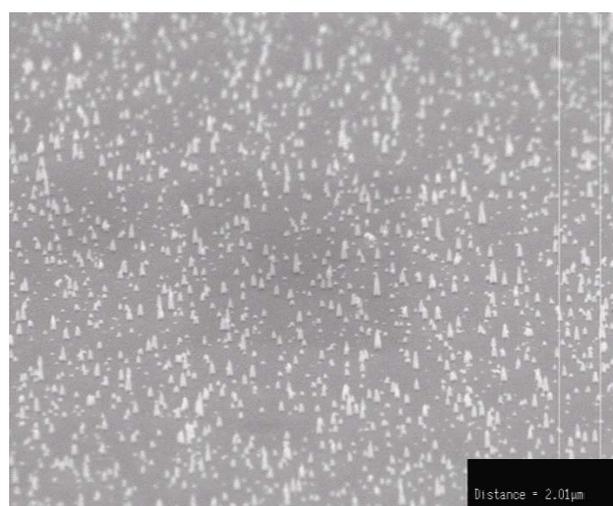


Рис. 7. РЭМ изображение «наноконусов», нанореакторы для которых сформированы при V_{DC}=200 В

Типы и характеристики нанообъектов

Тип нанообъектов	Геометрические характеристики	Автоэмиссионные характеристики
Горизонтальные «наноперья»	Сети из плоских нанообъектов шириной 200-500 нм и длиной 2–5 мкм, толщиной в несколько монослоев графена	$E_{\text{пор}} \sim 8$ В/мкм $I_{\text{макс}} \sim 30$ мкА/мм ² $E_{\text{макс}} \sim 13,5$ В/мкм Значительная деградация из-за плохой адгезии
Вертикальные «наноперья» и «наноконусы»	Линейный размер острий ~ 20 нм высота объекта 1 – 3 мкм	$E_{\text{пор}} \sim 3,8$ В/мкм $I_{\text{макс}} \sim 55$ мкА/мм ² $E_{\text{макс}} \sim 8,8$ В/мкм
«Наноконусы»	Радиус острия, $r \sim 20$ нм высота от 200 до 1500 нм диаметр основания от 50 до 400 нм (определяется латеральными размерами каталитических областей)	$E_{\text{пор}} \sim 6$ В/мкм $I_{\text{макс}} \sim 20$ мкА/мм ² $E_{\text{макс}} \sim 15$ В/мкм

Изменение величины DC поля уже на стадии образования каталитических капель, позволяет управлять плотностью углеродных наноструктур в массиве, что продемонстрировано на примере наноконусов (рис. 5-7).

В. Автоэмиссионные характеристики УНС

Растровые электронно-микроскопические исследования позволили определить типы и геометрические характеристики наноструктур (таблица 2), а изучение их автоэмиссионных характеристик (обработка результатов по механизму Фаулера-Нордгейма [9], рис. 8), позволило оценить величину активационного барьера ($\sim 3,5$ эВ).

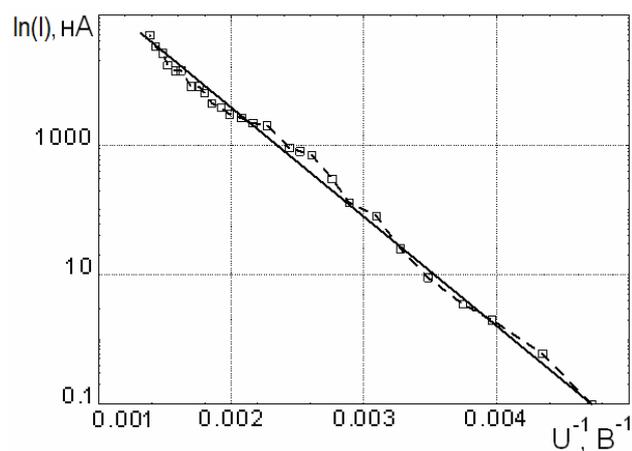


Рис. 8. Автоэмиссионные характеристики вертикально ориентированных «наноперьев»: расстояние катод-анод ~ 55 мкм, площадь съема тока ~ 1 мм²

Исследование автоэмиссионных характеристик углеродных сред проводилось в диодном режиме при давлениях остаточных газов не превышающем $2 \cdot 10^{-6}$ мбар.

III. ПРИБОРНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

А. КСУ и вакуумный эмиссионный триод

Для ряда ключевых устройств СВЧ приборов и систем актуальной является реализация малоинерционных (> 10 ГГц) и сильноточных (> 10 А) катодно-сеточных узлов. Несмотря на радужные ожидания, основанные на уникальности характеристик УНС, реализовать на их основе автокатоды с плотностью токов > 1 А/см² пока никому не удалось. Обусловлено это значительной дисперсией линейных размеров каталитических кластеров, а значит и автоэмиттирующих способностей индивидуальных УНС массива, что приводит к реализации автоэмиссии лишь из локальных фрагментов автоэмиссионной среды.

В данном разделе обсуждается использование, исследованных выше, автоэмиссионных сред в качестве активного материала катодно-сеточных узлов, экспериментальных образцов гибридного [10] умножителя потока электронов и планарных автоэмиттирующих элементов автоэмиссионных схем. Гибридный вариант экспериментального образца катодно-сеточного узла (КСУ), кроме автоэмиттирующего слоя из массива УНС, содержит пленку из поликристаллического алмаза, умножающую поток электронов, и электрод анода на основе молибдена. Таким образом, разрабатываемый нами КСУ представляет собой устройство, собранное по схеме последовательного соединения

автоэммитирующего катода, умножающей сетки и электрода анода.

Использование обсуждаемой конструкции КСУ позволило умножить первичный поток электронов с катода в ~ 30 раз. Таким образом, при начальном токе разработанных нами автоэммитеров в $\sim 0,1$ мА обсуждаемый КСУ позволил реализовать токи ~ 3 мА, что при площади автоэммитера $\sim 2,5$ мм² позволило нам достичь плотности тока $\sim 0,12$ А/см².

Помимо автоэммитеров собственного изготовления, в составе КСУ был исследован и автокатод производства фирмы Heat Wave Labs, представляющий собой композитный материал, содержащий одностенные УНТ. В КСУ на основе такого автоэммитера реализована плотность тока $\sim 0,4$ А/см², при характерном времени деградации (уменьшение тока ~ 3 раза) ~ 100 часов.

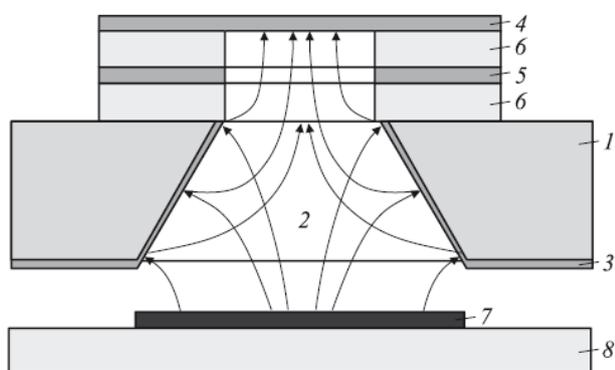


Рис. 9. Конструкция вакуумного эмиссионного триода: 1 — кремниевая пластина, 2 — сквозное отверстие, 3 — алмазная поликристаллическая пленка, 4 — анод, 5 — затвор, 6 — диэлектрик, 7 — источник первичных электронов, 8 — подложка, на которой формируются источники первичных электронов

На основе КСУ был изготовлен вакуумный эмиссионный триод, для чего в указанную схему включения был интегрирован электрод затвора. Последний выполнен в виде сетки по мембранной технологии на основе структуры Si/Au. Схематическое изображение триода представлено на рис. 9, а его характеристики и особенности функционирования подробно описаны в работе [11].

Б. Планарные элементы интегральных автоэмиссионных схем

Экспериментальные образцы элементов автоэмиссионных ИС представляли собой планарные автоэмиссионные диоды, триоды и тетроды (рис. 10).

При этом были использованы технологические режимы каталитического роста углеродных «наноконусов» и вертикально ориентированных «наноперьев» представленных в таблице 2. УНТ указанного типа

выбраны вследствие относительно низкой величины их порогового напряжения автоэмиссии и высокого уровня тока.

Однако, многочисленные попытки реализовать автоэмиссионные ИС с использованием установленных выше оптимальных режимов роста данного типа УНС не увенчались успехом. Наблюдаются значительные разрушения поверхности приборной структуры, особенно в области проводящих шин и гальванических связей (рис. 11). Причина тому — накопление заряда, с последующим электрическим пробоем разделительного диэлектрика (SiO₂) в любом из слабых звеньев цепи металлическая шина/диэлектрик/подложка.

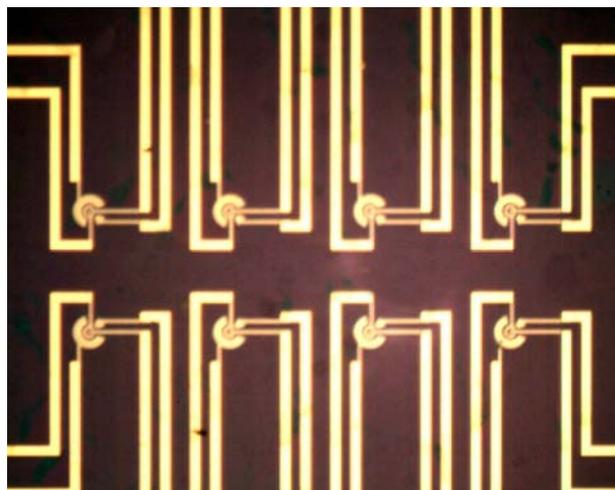


Рис. 10. Фотоизображение планарных автоэмиссионных триодов

При реализации режимов роста углеродных наноструктур типа «наноперья» в локальных областях планарных схем, деградации элементов гальванической разводки не происходит, что связано с меньшей величиной DC поля.

Однако, для данных структур величина порога автоэмиссии настолько велика ($\sim 7...10$ В/мкм), что напряжения при которых ток на аноде достигает значений ~ 100 нА уже сравнимы с напряжениями пробоя диэлектрика (SiO₂/ Si₃N₄).

При реализации CVD метода роста УНС возникает другая проблема - появление неконтролируемых углеродных наноструктур (сажи) на поверхности пластины и шунтирование ими активных элементов схемы. Причиной этого является полная диссоциация молекул газа-реагента в объеме камеры, и последующее осаждение кластеров из атомов углерода. В случае используемого нами PECCVD метода, данная особенность характерна только для изолирующих поверхностей, что связано с электризацией диэлектрика в ВЧ поле и потоке плазмы. Данный факт подтверждается экспериментально, так как на исполь-

зуемых в процессах пластинах-спутниках, не имеющих диэлектрического покрытия, углеродные наноструктуры выростали только на каталитических областях, оставляя другие области поверхности пластины свободными от углеродных наноструктур.

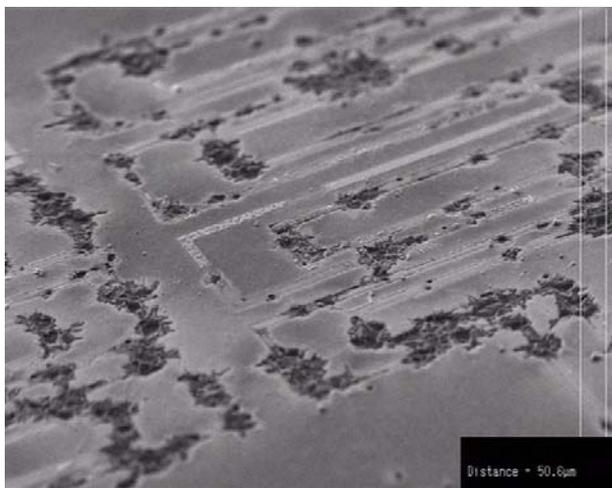


Рис. 11. РЭМ изображение разрушенных плазмой шин разводки планарных автоэмиссионных диодов

Обсуждаемые проблемы изготовления планарных автоэмиссионных схем являются принципиальными, что косвенно подтверждается отсутствием сообщений о реализации автоэмиссионных планарных интегральных схем с автокатодами на основе углеродных наноструктур, полученных плазменными каталитическими методами.

Один из возможных способов решения выявленных проблем - использование при изготовлении автоэмиссионных сред для планарных ИС разработанного нами метода – CGCS (Catalytic growth from carbonaceous substrate – каталитический рост из углеродсодержащих подложек). Данный метод заключается в непосредственном росте наноструктур из углеродсодержащих подложек (либо слоев наноразмерной толщины), поэтому исключает образование шунтирующего углеродного покрытия, и при этом использует «мягкие» режимы обработки поверхности образца плазмой. Более подробно этот метод представлен в работе [12].

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представляется модифицированная PECCVD технология роста углеродных наноструктур. Доказана возможность управляемого роста наноструктур определенного типа с помощью вариации величины постоянного поля, ориентированного перпендикулярно поверхности образца. Приводится сравни-

тельный анализ автоэмиссионных характеристик различных типов углеродных наноструктур. Обсуждаются результаты применения описываемой технологии в гибридных и планарных схемах. Акцентируется внимание на проблемах использования PECCVD метода при изготовлении планарных схем и предлагаются способы их решения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bryan p. Ribaya, Joseph Leung, Philip Brown. A study on the mechanical and electrical reliability of individual carbon nanotube field emission cathodes // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. P. 1-8.
- [2] J. Roberson. Growth of nanotubes for electronics // *Materials today*. 2007. V. 10. No 1-2. P. 36-43
- [3] de Jonge N., Bonard J.M. Carbon nanotube electron sources and application // *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2004, Oct 15. No 362 (1823). P. 2239-2266.
- [4] Catalytic Growth of Carbon Microtubules with Fullerene Structure / Yacaman M.J., Yoshida M.M., Rendon L., Santiesteban J.G. // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62(6). P. 657-659.
- [5] A.Huczko. Synthesis of aligned carbon nanotubes // *Appl. Phys. A*. 2002. V. 74. P. 617-638.
- [6] R.T.K.Baker, M.A.Baker, P.S.Harris et.al. // *J.Catal.* 26 (1972), 51.
- [7] Springer handbook of nanotechnology. ed. Bharat Bhushan: Springer, 2004. 1222 P.
- [8] Aleksandr T Rakhimov. Autoemission cathodes (cold emitters) on nanocrystalline carbon and nanodiamond films: physics, technology, applications // *Phys.-Usp.* 2000. V. 43. P. 926-929.
- [9] R.H. Fowler, L. Nordheim, *Proc.Roy.Soc.* 1928. A119. 173.
- [10] Эмиссионная электроника на основе нано-(микро-) структурированных материалов / С. Вартапетов, Э. Ильичев, Р. Набиев, В. Одинокоев, Г. Павлов, Г. Петрухин, Э. Полторацкий, Г. Рычков, В. Сологуб, Н. Шелепин // «Наноиндустрия». 2009. №5(17). С. 12-21.
- [11] Э.А. Ильичев, Г.С. Рычков и др. Умножитель-концентратор электронов для автоэмиссионной интегральной электроники // *ПЖТФ*. 2010. Т. 36. Вып. 1. С. 44-51.
- [12] Каталитический рост наноструктур из углеродсодержащих подложек: свойства и модельные представления / Э.А. Ильичев, В.Н. Инкин, Д.М. Мигунов, Э.А. Полторацкий, Г.Н. Петрухин, Г.С. Рычков, Д.В. Шкодин // *Письма в ЖТФ*. 2010. Т. 36. Вып. 4. С. 48-53.