



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01L 22/12 (2020.02); B82Y 35/00 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019135735, 06.11.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.11.2019

Дата регистрации:
18.06.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.11.2019

(45) Опубликовано: 18.06.2020 Бюл. № 17

Адрес для переписки:
656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО
"Алтайский государственный университет",
ЦРТПТТУИС

(72) Автор(ы):

Макаров Сергей Викторович (RU),
Плотников Владимир Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2668246 C2, 27.09.2018. RU
2525636 C1, 20.08.2014. RU 2525641 C1,
20.08.2014. RU 2685665 C1, 22.04.2019. JP
2009063325 A, 26.03.2009.

(54) Способ контроля структурного состояния алмазоподобных тонких пленок

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии производства тонких алмазных пленок и может быть использовано для оперативного контроля структурного состояния (распределения sp^2 - и sp^3 -связей). Способ контроля структурного состояния алмазоподобных тонких пленок включает сканирование поверхности пленок зондом сканирующего зондового микроскопа в

режиме туннельного тока, а геометрические параметры структурных объектов, представляющих собой совокупности токовых каналов, в которых атомы углерода с sp^2 -связями формируют графитовую фазу, и непроводящих алмазных фрагментов, сформированных атомами углерода с sp^3 -связями, определяются Фурье-анализом. 4 ил.

RU 2 723 893 C1

RU 2 723 893 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
H01L 21/66 (2006.01)
B82Y 35/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
H01L 22/12 (2020.02); B82Y 35/00 (2020.02)

(21)(22) Application: **2019135735, 06.11.2019**

(24) Effective date for property rights:
06.11.2019

Registration date:
18.06.2020

Priority:

(22) Date of filing: **06.11.2019**

(45) Date of publication: **18.06.2020 Bull. № 17**

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO
"Altajskij gosudarstvennyj universitet",
TSRTPTTUIS**

(72) Inventor(s):

**Makarov Sergej Viktorovich (RU),
Plotnikov Vladimir Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF CONTROLLING THE STRUCTURAL STATE OF DIAMOND-LIKE THIN FILMS**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to production of thin diamond films. Method for controlling the structural state of diamond-like thin films involves scanning a surface of films with a probe of a scanning probe microscope in tunnel current mode, and geometric parameters of structural objects, which are sets of current channels, in which carbon atoms with sp^2 -bonds

form a graphite phase, and non-conducting diamond fragments formed by carbon atoms with sp^3 -bonds, are determined by Fourier analysis.

EFFECT: invention can be used for operative control of structural state (distribution of sp^2 - and sp^3 -bonds).

1 cl, 4 dwg

RU 2 723 893 C1

RU 2 723 893 C1

Изобретение относится к технологии производства тонких алмазных пленок и может быть использовано для оперативного контроля ее структурного состояния (распределения sp^2 и sp^3 связей).

5 Разнообразие структур и свойства тонких углеродных алмазоподобных пленок (diamond-like carbon films) можно объяснить особенностями межатомных связей атомов углерода. Наиболее распространенными химическими связями в аморфных и кристаллических углеродных пленках являются sp^3 - и sp^2 -связи, являющиеся результатом гибридации электронных орбиталей. Такие пленки состоят из тетраэдрического аморфного углерода, так называемый ta-C (tetrahedral amorphous carbon) [1], в котором
10 доминируют алмазные sp^3 -связи [2].

Согласно кластерной модели углеродных пленок [3] основными структурными составляющими алмазоподобных пленок являются кластеры графита, в которых атомы углерода с sp^2 -связями организованы в пластины, состоящие из гексагональных колец, связанные π -связями в стопки - кластеры графита. Эти кластеры погружены в матрицу из атомов углерода, связанные sp^3 -связями. Кластеры sp^2 контролируют электрические свойства, матрица sp^3 контролирует механические свойства. Из этой модели вытекает неоднородность структуры пленки - чередование областей с sp^2 и sp^3 связями. Однако
15 остается неясным главное - какие структурные составляющие доминируют в структуре пленки.

Известен способ получения тонкой алмазоподобной пленки путем конденсации углерода на стеклянные подложки из парогазовой фазы, получаемой лазерным испарением в вакууме углеродных мишеней, где в качестве мишени используются
25 спрессованные таблетки из высокочистого графита диаметром 5 мм и толщиной 2-3 мм, а в качестве источника лазерного излучения используют расфокусированное излучение лазера на основе алюмо-иттриевого граната с длиной волны 1064 нм с диаметром пятна 3 мм, энергией импульса не ниже 9,0 Дж, длительностью импульса не менее 8 мс (миллисекунд), то есть интенсивностью лазерного излучения $1,6 \cdot 10^4$ Вт/см².
30 В результате на подложку из парогазовой фазы конденсируется углерод, в котором доля sp^3 связей не ниже 80%, что позволяет сформировать алмазоподобные пленки толщиной до 100 нм и более [4]. Наличие алмазных кластеров контролируется дифракцией электронов при анализе структуры в просвечивающем электронном
35 микроскопе. Данный способ не позволяет оперативно осуществлять контроль структурного состояния алмазоподобных пленок в связи со сложностью подготовки объекта для электронной микроскопии.

Задача изобретения - оперативный контроль структурного состояния (распределения sp^2 и sp^3 связей) тонкой однородной алмазоподобной пленки, полученной путем
40 конденсации углерода на стеклянные подложки из парогазовой фазы, с помощью сканирования ее поверхности в зондовом микроскопе в режиме туннельного тока.

Сущность изобретения.

Объект в виде алмазоподобной пленки, полученной путем конденсации углерода из парогазовой фазы на стеклянную подложку, на которую предварительно нанесена
45 пленка меди, помещается на предметный столик сканирующего зондового микроскопа. Сканирование проводящего зонда и построение поверхностного рельефа пленки осуществляется в режиме измерения туннельного тока. Проводится последующий Фурье-анализ структуры, строится полная функция радиального распределения

плотности и определяется параметр периодичности, отражающий геометрию распределения sp^2 и sp^3 связей.

Способ реализуется следующим образом.

1. Готовятся подложки из силикатного стекла, на которые наносится медный электропроводящий слой.

2. На подложку со стороны проводящего слоя конденсируется из парогазовой фазы алмазоподобная пленка, где парогазовая фаза формируется путем испарения графитовой мишени расфокусированным до пятна диаметром 3,0 мм лазерным пучком интенсивностью излучения не менее $1,6 \cdot 10^4$ Вт/см² мощного лазера NTS-300.

3. Полученная алмазоподобная пленка помещается на предметный столик сканирующего зондового микроскопа Solver Next и проводится сканирование поверхности для получения изображения поверхностной структуры в силовом режиме и в режиме туннельного тока. Полученное изображение представляет собой статистическое распределение областей токовых каналов и непроводящих фрагментов.

4. С помощью программы обработки изображений «Image Analysis 9,0» проводится Фурье-анализ полученного изображения поверхности в режиме туннельного тока, представляющего собой топографию распределенных токовых каналов и непроводящих фрагментов.

5. По полученному Фурье-образу строится функция радиального распределения плотности мощности, представляющей собой функцию с максимумом, приходящимся на некоторую частоту в обратном пространстве, то есть в пространстве обратных длин размерностью, например, нм⁻¹.

6. Максимум функции радиального распределения пересчитывается для определения параметра периодичности структуры, полуширина функции определяет дисперсию распределения параметра периодичности.

7. Полученные данные представляют собой геометрические параметры, характеризующие распределение sp^2 и sp^3 связей, то есть распределение алмазной и графитовой структурных составляющих алмазоподобной пленки.

Изобретение поясняется чертежами: Фиг. 1. Схема получения алмазоподобной пленки методом лазерного испарения углеродных мишеней в вакууме: 1 - лазерный пучок, 2 - фокусирующая линза, 3 - вакуумный объем, 4 - парогазовое облако углерода, 5 - стеклянная подложка, 6 - мишень (графитовая таблетка), выделенная область мишени диаметром 3 мм - размер расфокусированного лазерного пятна. Фиг. 2. Островковая структура алмазоподобной пленки на медном слое подложки. Фиг. 3. Распределение токовых каналов (белые точечные объекты) по поверхности алмазоподобной пленки.

Фиг. 4. Фурье-образ (а) и функция радиального распределения (б), свидетельствующие о периодичности в распределении токовых каналов по поверхности алмазоподобной пленки. Пример 1

Пленка меди наносилась на подложку из силикатного стекла в вакууме с остаточным давлением 10^{-5} мм. рт. столба путем конденсации из парогазовой фазы, полученной испарением медной навески с помощью вольфрамовой лодочки, нагреваемой кратковременным пропусканием электрического тока в вакуумном объеме вакуумной установки. Особенностью такой пленки является кристаллографически одинаково ориентированная структура островков. До 76% всех островков меди ориентированы таким образом, что их кристаллографические направления [111] совпадают. То есть плотноупакованная плоскость (111) параллельна поверхности подложки.

Пример 2

На медную пленку, сформированную на стеклянной подложке, в вакуумном объеме установки нанесли алмазоподобную пленку. Алмазоподобная пленка была получена путем конденсации углерода из парогазовой фазы, полученной прямым испарением графитовой мишени с помощью расфокусированного лазерного пучка мощного лазера NTS 300. Лазерный пучок (1) (фиг. 1) вводился через фокусирующую линзу (2) в вакуумный объем (3), где его расфокусировывали, и расфокусированный лазерный пучок интенсивностью лазерного излучения не ниже $1,6 \cdot 10^4$ Вт/см² попадал на графитовую мишень (6), формируя испаряющуюся область диаметром 3,0 мм. В результате воздействия расфокусированного лазерного излучения на мишень происходит испарение углерода и его распределение в вакуумном объеме (3) в виде парогазового облака (4) с высокой кинетической энергией атомов и конденсация атомов углерода на медный слой подложки (5). Остаточное давление в вакуумном объеме достигало 10^{-5} мм. рт. столба. Полученный поток испаряемого углерода от нагретой до высоких температур мишени конденсировался на стеклянную подложку, формируя углеродную алмазоподобную пленку. В ходе лазерного нагрева расфокусированным лазерным пучком фрагментация мишени отсутствовала. Пример 3

Структура поверхности алмазоподобной пленки, полученная путем сканирования зонда в силовом режиме, приведена на фиг. 2.

Как следует из приведенных данных на фиг. 2 на площадке 30×30 мкм² расположены объекты (островки), высота которых колеблется в интервале 0,2-1,2 мкм. То есть алмазоподобная пленка представляет собой достаточно плотный островковый конгломерат, в котором распределены атомы углерода с sp^3 - и sp^2 -связями. Пример 4

Для идентификации объектов, сформированных sp^3 - или sp^2 -связями, провели сканирование поверхности пленки в режиме туннельного тока. На фиг. 3 показано распределение токовых каналов, зафиксированных проводящим зондом.

Из данных фиг. 3 следует, что токовые каналы сконцентрированы в своеобразные ансамбли, внутри которых расположены непроводящие области. Естественно предположить, что токовые каналы представляют собой углеродные структуры, сформированные за счет sp^2 -связей, а непроводящие области - за счет sp^3 -связей. Отметим, что токовые каналы фактически представляют собой точечные объекты на поверхности пленки.

Пример 5

Для выяснения особенностей распределения проводящих каналов и непроводящих областей провели Фурье-анализ структуры поверхности пленки. На фиг. 4 представлены Фурье-образ и функция радиального распределения, свидетельствующие о некоторой периодичности поверхностных объектов структуры.

Две точки Фурье-образа, сконцентрированные в обратном пространстве (фиг. 4а), свидетельствует о периодичности в распределении токовых каналов по поверхности пленки. Однако большой разброс точек с меньшей интенсивностью характеризует большую дисперсию параметра периодичности. Максимум функции радиального распределения (фиг. 4б) составляет около 4,954 1/мкм, то есть параметр периодичности соответственно равен примерно 201 нм.

Из совокупности полученных данных следует, что атомы углерода с sp^2 -связями образуют проводящие области лишь «точечно», где точки - это проводящие каналы в структуре алмазоподобной пленки. Очевидно, что в этих локализованных областях сформирована сильно искаженная графитовая решетка, так как именно графит является

проводящей фазой, а алмаз является хорошим диэлектриком. Таким образом, большая часть пленки занята крупными алмазными фрагментами, сформированными атомами углерода с sp^3 -связями, средним размером около 200 нм, окруженными мелкими сильно искаженными фрагментами графитовой фазы, сформированными атомами углерода с sp^2 -связями.

Контроль структурного состояния алмазоподобной пленки путем сканирования в режиме туннельного тока, позволяющего оперативно контролировать содержание структурных составляющих, сформированных атомами с sp^2 , sp^3 -связями и оперативно контролировать режимы испарения углеродных мишеней и конденсации углерода парогазовой фазы с содержанием sp^3 -связей.

Литература

1. M.G. Beghi, A.C. Ferrari, K.B.K. Teo, J. Robertson, C.E. Bottani, A. Libassi, B.K. Tanner, Bonding and mechanical properties of ultrathin diamond-like carbon films. Appl. Phys. Lett. 81, №20 (2002) 3804-3806.

2. B.K. Tay, D. Sheeja, S.P. Lau, X. Shi, B.C. Seet, Y.C. Yeo, Time and temperature-dependent changes in the structural properties of tetrahedral amorphous carbon films. Surface and Coatings Technology, 2000, v. 130, p. 248-251.

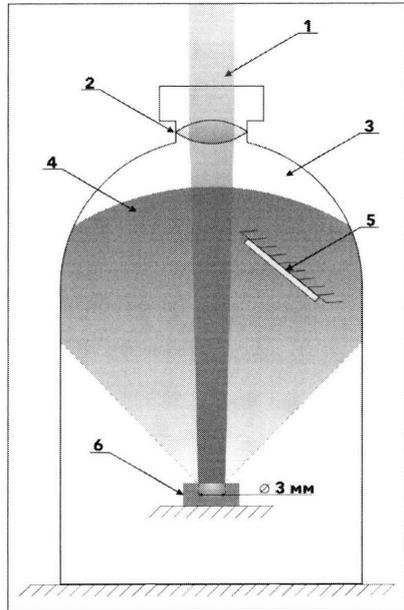
3. J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon. Mater. Sci. Eng. R, 37 (2002) 129-281.

4. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Ярцев В.И. Способ получения алмазоподобных тонких пленок. Патент РФ №2668246 от 27.09.2018 г.

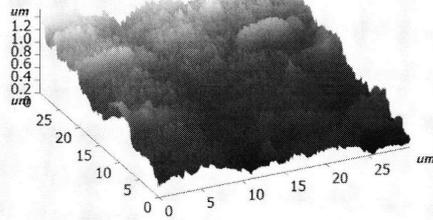
(57) Формула изобретения

Способ контроля структурного состояния алмазоподобных тонких пленок, состоящий в сканировании их поверхности зондом сканирующего зондового микроскопа, отличающийся тем, что сканирование поверхности осуществляется в режиме туннельного тока, а геометрические параметры структурных объектов, представляющих собой совокупности токовых каналов, в которых атомы углерода с sp^2 -связями формируют графитовую фазу, и непроводящих алмазных фрагментов, сформированных атомами углерода с sp^3 -связями, определяются Фурье-анализом.

1

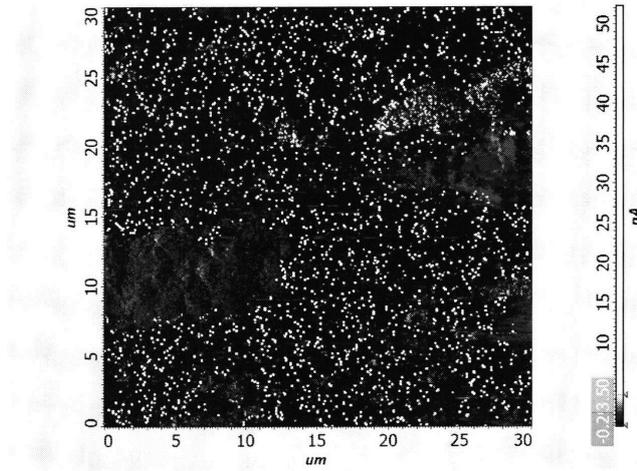


Фиг. 1 Схема получения алмазоподобной пленки методом лазерного испарения углеродных мишеней в вакууме: 1 – лазерный пучок, 2 - фокусирующая линза, 3 – вакуумный объем, 4 – парогазовое облако углерода, 5 – стеклянная подложка, 6 – мишень (графитовая таблетка), выделенная область мишени диаметром 3 мм – размер расфокусированного лазерного пятна.

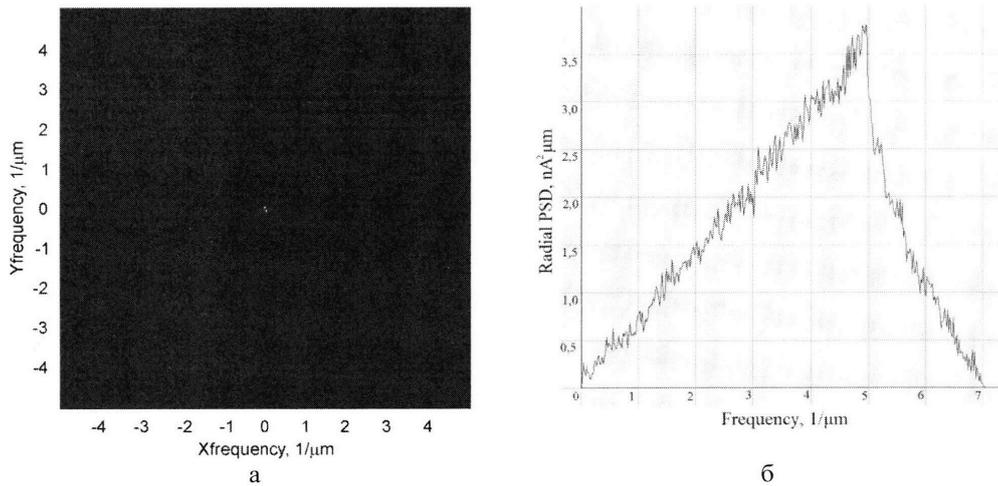


Фиг. 2 Островковая структура алмазоподобной пленки на медном слое подложки.

2



Фиг. 3 Распределение токовых каналов (белые точечные объекты) по поверхности алмазоподобной пленки.



Фиг. 4 Фурье-образ (а) и функция радиального распределения (б), свидетельствующие о периодичности в распределении токовых каналов по поверхности алмазоподобной пленки.