

**Для цитирования:**

Седловец Д.М., Князев М.А. Селективный рост графеноподобных пленок на диэлектрических подложках. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 51–55.

**For citation:**

Sedlovets D.M., Knyazev M.A. Selective growth of thin carbon films on dielectrics substrates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 51–55.

УДК: 546.26:539.216

**Д.М. Седловец, М.А. Князев**

Дарья Михайловна Седловец (✉)

Экспериментально-технологическая лаборатория №5, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской Академии Наук (ИПТМ РАН), ул. Академика Осипьяна, д. 6, Черноголовка Московской области, Российская Федерация, 142432

E-mail: sedlovets@iptm.ru (✉)

Максим Александрович Князев

Группа физики и технологии мезоскопических структур №4, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской Академии Наук (ИПТМ РАН), ул. Академика Осипьяна, д. 6, Черноголовка Московской области, Российская Федерация, 142432

E-mail: maleksak@iptm.ru

**СЕЛЕКТИВНЫЙ РОСТ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ**

*Описан способ управления качеством углеродных пленок, полученных методом пиролиза паров этанола на поверхности диэлектрических подложек, предварительно засвеченных электронным лучом. Изучено влияние дозы предварительного экспонирования подложек на степень структурного совершенства осаждаемых пленок.*

**Ключевые слова:** графеноподобные пленки, газофазный синтез, электронный луч

UDC: 546.26:539.216

**D.M. Sedlovets, M.A. Knyazev**

Daria M. Sedlovets (✉)

Experimental technological laboratory №5, Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of RAS (IMT RAS), Academician Ossipyan str. 6, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia

E-mail: sedlovets@iptm.ru (✉)

Maxim A. Knyazev

Group of Physics and Technology of Mesoscopic Structures №4, Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of RAS (IMT RAS), Academician Ossipyan str. 6, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia

E-mail: maleksak@iptm.ru

**SELECTIVE GROWTH OF THIN CARBON FILMS ON DIELECTRICS SUBSTRATES**

*The method of control of the quality of thin carbon films obtained by ethanol vapor pyrolysis on the surface of dielectric substrates which was preliminary irradiated by e-beam is described. The influence of the exposure doses on the structural perfection of the obtained films was studied.*

**Key words:** graphene-like films, chemical vapor deposition (CVD), electron beam (e-beam)

## ВВЕДЕНИЕ

После открытия графена технология микроэлектроники столкнулась с задачей разработки эффективных и технологичных методов его получения. При этом интерес исследователей направлен не только на изучение монослоя графена – графеноподобные пленки (ГПП) также представляют ценность для различных практических приложений (под ГПП в данном случае подразумеваются сплошные прозрачные проводящие пленки, состоящие из графеновых зерен со средним размером кристаллита порядка десятков нм).

Особый интерес представляют собой прямые методы синтеза таких пленок на неметаллических поверхностях. Основным преимуществом такого некаталитического процесса является отсутствие необходимости переноса пленок с поверхности металлической фольги на диэлектрическую подложку. Это, во-первых, значительно упрощает технологию, а во-вторых, позволяет исключить повреждения пленки, неизбежные при переносе. В последние годы в научной литературе появилось немало примеров прямого осаждения ГПП на стекле [1, 2], кварце [1, 3], слюде [4], сапфире [5], а также на основной подложке для микроэлектроники – окисленном кремнии [6-8].

Однако до настоящего времени все работы были посвящены исключительно неселективному осаждению. Следовательно, процесс создания микроструктур на основе синтезированных пленок требует использования литографии, в процессе которой пленка также может получать повреждения. Это явление особенно нежелательно в силу того, что графеновые пленки, полученные на диэлектриках, в основном имеют низкую степень структурного совершенства. О наличии большого количества дефектов говорят характерные для таких материалов спектры комбинационного рассеяния (КР), имеющие интенсивный D-, расширенный G- и слабый 2D-пик. Таким образом, поиск способов селективного осаждения ГПП на диэлектриках является на данный момент актуальной задачей.

Прямое осаждение графеновых пленок на неметаллических поверхностях представляет собой сложное физико-химическое явление, механизм которого детально еще не изучен. Однако в работах на эту тему [5, 6] говорится о влиянии состояния поверхности подложки на процесс осаждения, и поэтому, если ее каким-либо образом модифицировать, можно ожидать изменения скорости осаждения. В то же время известно, что при

воздействии электронного луча (ЭЛ) на диэлектрики заряд может накапливаться и частично сохраняться в поверхностном слое [10], оказывая влияние на процесс роста. Принимая во внимание этот факт, мы предлагаем использовать облучение подложки для управления процессом осаждения ГПП. Несмотря на то, что явление накопления заряда в диэлектриках под воздействием ЭЛ является достаточно изученным [11-14], его еще никогда не использовали с целью контроля газофазового синтеза. Недавно [9] мы показали возможность селективного роста ГПП на окисленном кремнии за счет увеличения скорости роста углеродной пленки на участках, экспонированных ЭЛ. В данной работе изучены зависимости свойств пленок, выращенных на различных диэлектриках, от дозы предварительного облучения подложки.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для предварительного экспонирования образцов электронным лучом энергией 5 кэВ использовали лабораторный литограф на основе сканирующего электронного микроскопа марки ZEISS Evo 50 и программного обеспечения Nanomaker. Дозу экспонирования варьировали в диапазоне 100–3000 мкКл/см<sup>2</sup>.

Для позиционирования облученных участков была создана маркерная структура, состоящая из 10 квадратов, разделенных никелевыми дорожками, каждый размером 150×150 мкм.

Экспериментальная установка по осаждению ГПП состояла из системы контролируемой подачи газа и жидкого реагента, горизонтального кварцевого реактора, помещенного в трубчатую печь и соединенного на выходе с форвакуумным насосом. Процесс проводили при пониженном давлении (около 10<sup>3</sup> Па) в токе аргона высокой чистоты. Водно-спиртовая смесь (96%-ный этанол и дистиллированная вода) подавалась непосредственно в зону испарения, что позволяло обеспечить соответствие между составом исходного раствора и соотношением компонентов газовой фазы. Нагрев реакционной зоны осуществлялся при минимальной скорости подачи жидкого реагента (около 2 мл/час). При достижении заданной температуры ток раствора увеличивали в 2 раза и выдерживали систему в стационарных условиях в течение определенного времени. Затем прекращали подачу водно-спиртовой смеси и охлаждали установку до комнатной температуры.

КР-спектры углеродных пленок были записаны на приборе Bruker Senterra, оснащенный зеленым лазером (длина волны 532 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценку качества полученных пленок проводили с помощью анализа их КР-спектров, а именно – на основе данных по соотношению интенсивностей D- и G-пигов (ок. 1350 см<sup>-1</sup> и 1590 см<sup>-1</sup>, соответственно). D-пик отвечает за наличие аморфного и дефектного углерода. Соответственно, чем меньше величина соотношения I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, тем большей степенью структурного совершенства обладает пленка.

В табл. 1 приведены значения I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> для подложек из оксида кремния (SiO<sub>2</sub>/Si и кварц), экспонированных ЭЛ с различными дозами. Наблюдается плавное падение величины I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> с увеличением дозы экспонирования.

Таблица 1

Данные по соотношению интенсивностей D- и G-пигов ГПП, полученных на подложках из оксида кремния, для различных доз предварительного облучения ЭЛ

Table 1. The data on the intensity ratio of D and G peaks for the carbon films obtained on silicon dioxide substrates for different exposure doses

Доза, мкКл/см <sup>2</sup>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	
	SiO <sub>2</sub> /Si	кварц
0	2,33224	1,44947
200	1,97658	1,49017
500	1,65234	1,34378
800	1,75177	1,44025
1000	1,56849	1,42305
1500	1,52932	1,32812
2000	1,43932	1,2985
2500	1,41628	1,18836
3000	1,40806	1,2214

График приведенной зависимости для SiO<sub>2</sub>/Si представлен на рис. 1 для наглядности. Следует отметить, что величина I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> для дозы 3000 мкКл/см<sup>2</sup> на 40% меньше, чем для необлученной поверхности.

График зависимости соотношения I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> от дозы предварительного облучения для сапфира приведен на рис. 2. Данная зависимость представляет собой вогнутую кривую с минимумом в точке, соответствующей дозе 1500 мкКл/см<sup>2</sup>.

На рис. 3, 4 приведены графические изображения распределения величины I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> в зависимости от дозы облучения нитрида алюминия и ситалла, соответственно. Видно, что данное распределение представляет собой практически случайный разброс величин.

Итак, в случае использования подложек из AlN и ситалла зависимости качества осажденной на них ГПП от дозы предварительного облучения

не обнаружено. В то время как для оксида кремния оно заметно улучшается с увеличением дозы экспонирования на протяжении всего исследованного интервала. Подобная закономерность наблю-

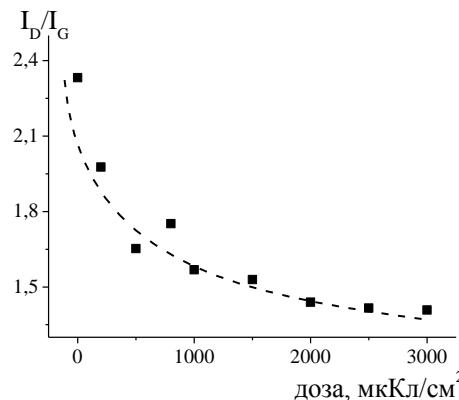


Рис. 1. Зависимость величины I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> от дозы предварительного облучения ЭЛ для углеродных пленок, осажденных на SiO<sub>2</sub>/Si  
Fig. 1. The dependence of I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> on the dose of e-beam preliminary irradiation for carbon films deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrate

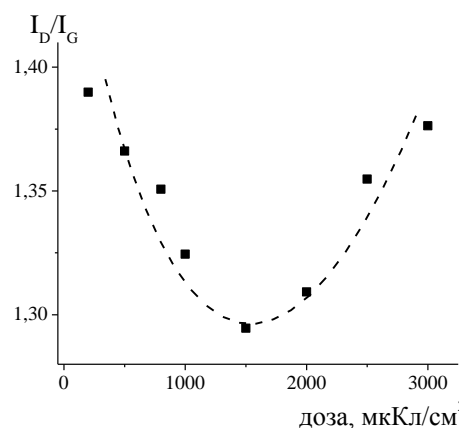


Рис. 2. Зависимость величины I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> от дозы предварительного облучения ЭЛ для углеродных пленок, осажденных на сапфире  
Fig. 2. The dependence of I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> on the dose of e-beam preliminary irradiation for carbon films deposited on sapphire substrate

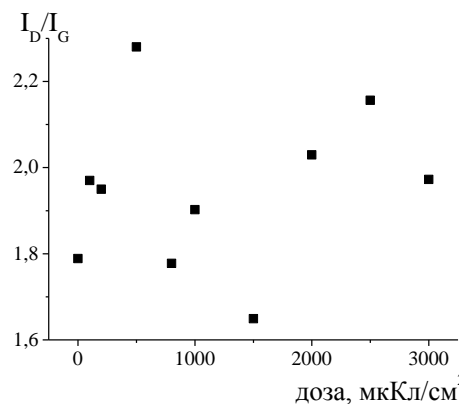


Рис. 3. Зависимость величины I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> от дозы предварительного облучения ЭЛ для углеродных пленок, осажденных на AlN  
Fig. 3. The dependence of I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> on the dose of e-beam preliminary irradiation for carbon films deposited on AlN substrate

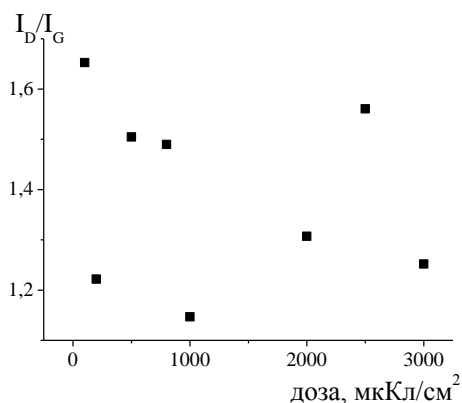


Рис. 4. Зависимость величины  $I_D/I_G$  от дозы предварительного облучения ЭЛ для углеродных пленок, осажденных на ситалле  
Fig. 4. The dependence of  $I_D/I_G$  on the dose of e-beam preliminary irradiation for carbon films deposited on the glass ceramics substrate

дается и на сапфире, но только вплоть до дозы, равной  $1500 \text{ мкКл/см}^2$ . При дальнейшем увеличении дозы свойства ГПП возвращаются к параметрам, характерным для пленки, выращенной на необлученной поверхности. Таким образом, показано, что с помощью облучения поверхности подложки различными дозами можно контролировать качество получаемых на них пленок.

Мы предполагаем, что зарядка поверхности влияет на скорость осаждения пленок за счет того, что во время синтеза молекулы прекурсора ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) притягиваются полем аккумулярованного в поверхности заряда. Различия в природе влияния дозы предварительного облучения на качество растущей пленки для различных подложек могут быть связаны с гладкостью облучаемых по-

верхностей. А именно, нитрид алюминия и ситалл имеют шероховатости, заметные в оптический микроскоп. В то время как остальные подложки имеют намного более гладкую поверхность. Высота неровностей на поверхности сапфира составляет величину  $0,09 \text{ нм}$ , на поверхности  $\text{SiO}_2$  –  $0,13 \text{ нм}$ . По-видимому, шероховатость поверхности в случае AlN и ситалла имеет большее влияние на скорость адсорбции молекул прекурсора, обуславливая ее случайный характер. К тому же аккумулярованный заряд может быть неравномерно распределен по неровной поверхности. Что касается сапфира – изменение характера зависимости при дозе, превышающей величину  $1500 \text{ мкКл/см}^2$ , может быть объяснено тем, что при увеличении дозы предварительного облучения практически идеальной поверхности, адсорбция прекурсора на заряженных участках становится слишком интенсивной, вследствие чего нарушается морфология получаемой пленки.

#### ВЫВОДЫ

Изучено влияние дозы предварительного облучения подложки ЭЛ на свойства осаждаемых пленок. Показано, что такое влияние носит неодинаковый характер для различных подложек. В случае оксида кремния качество полученных пленок улучшается с увеличением дозы предварительного экспонирования. Для сапфира улучшение качества наблюдается только вплоть до дозы равной  $1500 \text{ мкКл/см}^2$ . Тогда как в случае AlN и ситалла зависимости от дозы не наблюдается.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Zhang L., Shi Z., Wang Y., Yang R., Shi D., Zhang G. *Nano Res.* 2011. V. 4. N 3. P. 315-321. DOI: 10.1007/s12274-010-0086-5.
- Muñoz R., Gómez-Aleixandre C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. N 4. P. 045305. DOI: 10.1088/0022-3727/47/4/045305.
- Sedlovets D., Red'kin A., Korepanov V., Trofimov O. *Inorg. Mat.* 2012. V. 48. N 1. P. 34-39.
- Lippert G., Dabrowski J., Lemme M., Marcus C., Seifarth O., Lupina G. *Phys. status solidi (b)*. 2011. V. 248. N 11. P. 2619-2622. DOI: 10.1002/pssb.201100052.
- Lin M.-Y., Su C.-F., Lee S.-C., Lin S.-Y. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 22. P. 223510. DOI: 10.1063/1.4883359.
- Sun J., Lindvall N., Cole M.T., Wang T., Booth T.J., Boggild P., Teo K.B., Liu J., Yurgens A. *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. N 4. P. 044103. DOI: 10.1063/1.3686135.
- Chen J., Wen Y., Guo Y., Wu B., Huang L., Xue Y., Geng D., Wang D., Yu G., Liu Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 44. P. 17548-17551.
- Sedlovets D., Redkin A., Korepanov V. *Appl. Sur. Sci.* 2013. V. 275. P. 278-281. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.116.

#### REFERENCES

- Zhang L., Shi Z., Wang Y., Yang R., Shi D., Zhang G. *Nano Res.* 2011. V. 4. N 3. P. 315-321. DOI: 10.1007/s12274-010-0086-5.
- Muñoz R., Gómez-Aleixandre C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. N 4. P. 045305. DOI: 10.1088/0022-3727/47/4/045305.
- Sedlovets D., Red'kin A., Korepanov V., Trofimov O. *Inorg. Mat.* 2012. V. 48. N 1. P. 34-39.
- Lippert G., Dabrowski J., Lemme M., Marcus C., Seifarth O., Lupina G. *Phys. status solidi (b)*. 2011. V. 248. N 11. P. 2619-2622. DOI: 10.1002/pssb.201100052.
- Lin M.-Y., Su C.-F., Lee S.-C., Lin S.-Y. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 22. P. 223510. DOI: 10.1063/1.4883359.
- Sun J., Lindvall N., Cole M.T., Wang T., Booth T.J., Boggild P., Teo K.B., Liu J., Yurgens A. *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. N 4. P. 044103. DOI: 10.1063/1.3686135.
- Chen J., Wen Y., Guo Y., Wu B., Huang L., Xue Y., Geng D., Wang D., Yu G., Liu Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 44. P. 17548-17551.
- Sedlovets D., Redkin A., Korepanov V. *Appl. Sur. Sci.* 2013. V. 275. P. 278-281. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.116.

9. **Князев М.А., Седловец Д.М.** Тез. докл. XXVI Рос. конф. по электронной микроскопии. 2016. Т. 1. С. 366-367.
10. **Snow E., Grove A., Fitzgerald D.** *Proceedings of the IEEE*. 1967. V. 55. N 7. P. 1168-1185.
11. **Bai M., Pease F.** *J. Vac. Sci. & Tech. B*. 2004. V. 22. N 6. P. 2907-2911. DOI: 10.1116/1.1826062.
12. **Vallayer B., Blaise G., Treheux D.** *Rev. sci. instrum.* 1999. V. 70. N 7. P. 3102-3112. DOI: 10.1063/1.1149887.
13. **Rau E., Evstaf'eva E., Zaitsev S., Knyazev M., Svintsov A., Tatarintsev A.C.** *Russian Microelectronics*. 2013. V. 42. N 2. P. 89-98.
14. **Barnes J., Hoole A., Murrell M., Welland M., Broers A., Bourgoin J., Biebuyck H., Johnson M., Michel B.** *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. N 11. P. 1538-1540. DOI: 10.1063/1.114485.
9. **Knyazev M.A., Sedlovets D.M.** Presentation of XXVI Russina Conf. on Electron Microscopy. 2016. V. 1. P. 366-367 (in Russian)
10. **Snow E., Grove A., Fitzgerald D.** *Proceedings of the IEEE*. 1967. V. 55. N 7. P. 1168-1185.
11. **Bai M., Pease F.** *J. Vac. Sci. & Tech. B*. 2004. V. 22. N 6. P. 2907-2911. DOI: 10.1116/1.1826062.
12. **Vallayer B., Blaise G., Treheux D.** *Rev. sci. instrum.* 1999. V. 70. N 7. P. 3102-3112. DOI: 10.1063/1.1149887.
13. **Rau E., Evstaf'eva E., Zaitsev S., Knyazev M., Svintsov A., Tatarintsev A.C.** *Russian Microelectronics*. 2013. V. 42. N 2. P. 89-98.
14. **Barnes J., Hoole A., Murrell M., Welland M., Broers A., Bourgoin J., Biebuyck H., Johnson M., Michel B.** *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. N 11. P. 1538-1540. DOI: 10.1063/1.114485.

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 02.08.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 02.08.2016*