

УДК 621.315.592

© 1990 г.

**ИНДУЦИРУЕМЫЕ ЛАЗЕРОМ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ
ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ***Тесленко В. В.*

Обобщены результаты исследования химических реакций осаждения различных веществ из газовой фазы при использовании энергии импульсного, квазинепрерывного и непрерывного излучений лазеров в интервале длин волн 0,193—10,6 мкм. Основное внимание уделено осаждению неорганических веществ, в том числе неметаллов (C, Si, Ge и др.), металлов (Cu, Au, Zn, Cd, Al, Cr, Mo, W, Ni) и ряда простых соединений. Подробно изложены экспериментальные данные по влиянию параметров излучения (длина волны, длительность и скважность импульсов, интенсивность излучения, форма и расположение лазерного луча) и природы реагентов (гидриды, галогениды, карбонилы, алкильные металлоорганические соединения и др.) на скорость осаждения и состав осадка. Рассмотрены особенности лазерно-химических реакций осаждения и перспективы их использования.

Библиография — 202 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	177
II. Осаждение неметаллов	178
III. Осаждение металлов	183
IV. Осаждение неорганических соединений	187
V. Особенности индуцируемых лазером химических реакций осаждения	191
VI. Перспективы использования индуцируемых лазером процессов осаждения	192
VII. Заключение	193

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции химического осаждения из газовой фазы находят широкое практическое применение. Помимо традиционного нагрева реагентов внимание химиков в последние годы привлекают и другие способы инициирования химических реакций — возбуждение плазмы, облучение лазером.

Первая работа по индуцированию химического осаждения углерода излучением CO₂-лазера появилась в 1972 г. [1]. До 1980 г. было опубликовано не более десяти работ по этому вопросу [2—9], а к 1988 г. число статей, докладов и патентов превысило 200. Главная заслуга в этом принадлежала специалистам в области электроники: ими проведены не только многочисленные исследования, но и опубликован целый ряд обзорных работ [10—18], имеющих, правда, небольшой объем и ограниченных рамками узкой специализации.

Однако индуцируемые лазерным излучением химические процессы осаждения из газовой фазы имеют более широкое практическое значение [19—24]. Их можно рассматривать как новую область лазерохимии.

смежную, например, с газофазной лазерохимией [25—27]. Это и обусловило целесообразность опубликования настоящего обзора, задачами которого являются: 1) обобщение экспериментальных данных за 1980—1987 гг.; 2) выявление главных особенностей индуцируемых лазером химических реакций осаждения; 3) рассмотрение перспектив использования процесса.

Возможность протекания индуцируемых лазером химических реакций осаждения подробно рассмотрена в [8, 16, 23, 28]. Здесь достаточно указать, что этим методом могут быть осуществлены, по всей видимости, все реакции химического осаждения из газовой фазы (перечень реакций см. в [29—31]), а также ряд других реакций, в частности, разложение галогенидов переходных металлов, например $TiCl_4$ [32]. По характеру взаимодействия лазерного излучения с веществом различают две основные разновидности реакций: 1) лазерохимическую, при которой электромагнитная энергия раходуется только на разрыв связей в исходных реагентах и не переходит в тепловую энергию; 2) лазеротермическую, при которой происходит сначала разогрев реагента, а затем его термохимическое превращение. В англоязычной литературе эти разновидности называют соответственно фотолитической и пиролитической.

Минимальный размер реакционной зоны сопоставим с длиной волны излучения; практически достигнутое значение составляет 0,5 мкм для лазерохимических процессов и несколько микрометров для лазеротермических [33]. Устройства для осуществления индуцированного лазером процесса осаждения подразделяют на три основных вида: в одних из них лазерное излучение воздействует на газ в свободном пространстве (синтез порошков) [34], в других — вблизи поверхности подложки (осаждение аморфных и микрокристаллических покрытий) [35—38] и в третьих — при попадании луча на поверхность подложки (образование точечных осадков и непланарных полосок, выращивание стерженьков, получение поликристаллических покрытий [39—41]). Кроме того, имеются комбинированные устройства, в которых, например, используются перекрестные лучи [42—49]. Наиболее часто используют установки перпендикулярной конфигурации, при которой луч лазера направлен на подложку, и параллельной конфигурации, при которой луч круглого или прямоугольного сечения проходит в нескольких миллиметрах над поверхностью плоской подложки.

II. ОСАЖДЕНИЕ НЕМЕТАЛЛОВ

Углерод получают пиролизом углеводородов [1, 3, 50—56]. В работе [3] описано получение винтовых полосок шириной 0,35 мм на керамическом стержне диаметром 3,5 мм при облучении его в углеводородной атмосфере с помощью CO_2 -лазера. При использовании такого же излучения на металлических подложках были выращены графитовые нитевидные кристаллы диаметром менее 1 мкм и алмазоподобные пленки [50, 51]. На технологической установке «Квант-12» получали пленки толщиной до 40 мкм на подложке из металла или керамики [52]. Нагревание подложек из стекла, слюды и ситалла излучением мощностью до 1 Вт с длиной волны $\lambda = 0,53$ мкм (диаметр фокального пятна 50 мкм) позволило получить при разложении паров ацетона стерженьки поликристаллического графита диаметром 40 мкм и длиной до 3 мм, причем скорость роста (70—230 мкм/мин) за исключением начального периода была пропорциональна мощности излучения [56]. Эксперименты по осаждению углерода из C_2H_2 , C_2H_4 и CH_4 на подложках из графита, вольфрама, оксида алюминия, нагреваемых излучением Ag^+ -лазера, описаны в [53, 54]. Осадок получали в двух формах. При сканировании лазерного луча по поверхности подложки со скоростью 42 мкм/с осаждались непланарные поликристаллические полоски шириной от 5 до 26 мкм. При стационарном облучении подложки образовывались цилиндрические углеродные стерженьки диаметром 10—70 мкм и длиной до 1 мм. Объемная скорость осаждения углерода из ацетилена нелинейно возрастала

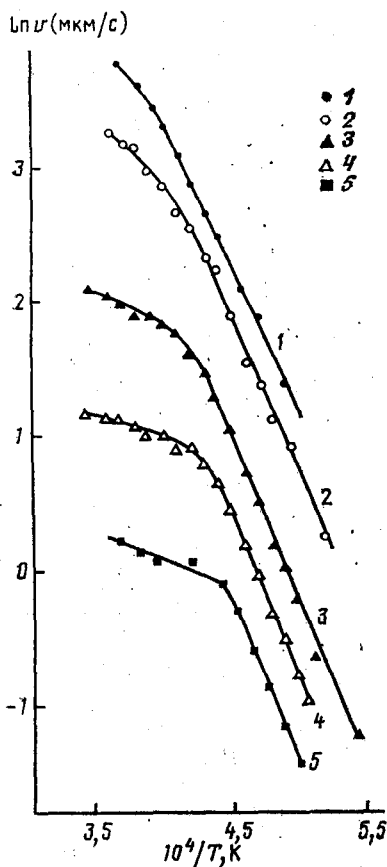


Рис. 1

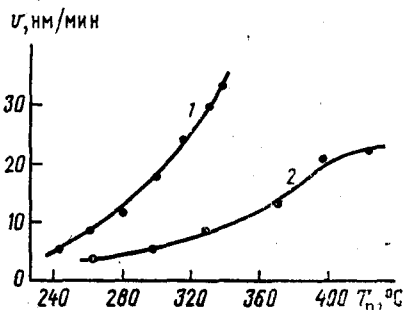


Рис. 2

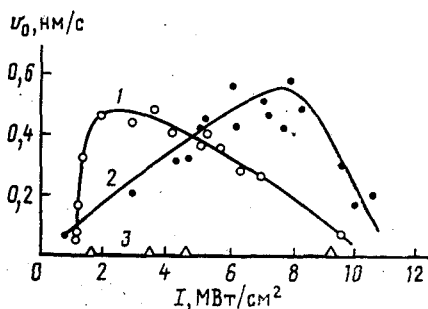


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость скорости осаждения углерода из C_2H_2 при парциальных давлениях, кПа: 1—98,0; 2—66,5; 3—26,6; 4—13,3; 5—6,7 [54]

Рис. 2. Температурная зависимость скорости осаждения аморфного кремния при $I = 250$ Вт/см²: 1— $p_{SiH_4} = 0,57$ кПа, $p_{общ} = 1,33$ кПа, расход газа 5,75 см³/с; 2— $p_{SiH_4} = 0,43$ кПа, $p_{общ} = 1,05$ кПа, расход газа 4,25 см³/с [57]

Рис. 3. Зависимость начальной скорости осаждения Ge от плотности энергии ArF- (1), KrF- (2) и XeCl- (3) лазеров [62]

с увеличением интенсивности облучения (I), причем при $I < 54$ кВт/см² осаждение не было зарегистрировано, а при $I > 292$ кВт/см² происходило гомогенное осаждение вблизи поверхности подложки с образованием хлопьев сажи. Интервал значений I , при котором наблюдалось гетерогенное осаждение углерода из C_2H_4 и CH_4 , был больше и составлял соответственно 82—760 и 1055—2190 кВт/см² [53]. Результаты измерения осевой скорости роста углеродного стерженька при разных температурах и давлениях приведены на рис. 1. Скорость осаждения в интервале температур 1500—2500°С и парциальных давлений $p_{C_2H_2}$ от 6,7 до 98 кПа составляла от 0,2 до 35 мкм/с, причем до 2000°С энергия активации равнялась 200 кДж/моль, а порядок реакции по C_2H_2 был близок к единице. Выше 2200°С энергия активации уменьшалась, что, по-видимому, указывало на переход процесса из кинетической области в диффузионную [54]. Все описанные процессы были лазеротермическими.

Лазерохимическую реакцию разложения C_2H_4 , протекающую под действием CO_2 -лазера (энергия импульса $E = 0,7$ Дж) при давлении 665 Па, осуществляли на установке параллельной конфигурации [55]. На подложке из NaCl, находящейся на расстоянии 1 мм от фокуса (доза $D = 300$ Дж/см²), после импульсного облучения 50 тыс. импульсов осаж-

дался слой углерода площадью 5 мм² и толщиной 0,1 мкм. Углерод имел аморфную структуру с включением отдельных кристаллитов карбина и чешуйчатого графита. Во время импульсного облучения термическое равновесие этилена не достигалось, поэтому и осаждались нестабильные фазы.

УФ-Излучение высокой интенсивности вызывает образование плазмы, из которой углеродсодержащие радикалы и ионы могут диффундировать к поверхности подложки, расположенной в 2—3 мм от фокуса, и реагировать на ней с образованием углерода. Так, при фокусировании излучения с $\lambda = 308$ нм и мощностью $W = 5$ МВт при длительности импульсов $\tau = 7,5$ нс и частотой повторения импульсов $\nu = 5$ Гц достигалась интенсивность облучения $I = 10^5$ кВт/см² [55]. Пары нафталина при прохождении сквозь лазерную плазму разлагались, и на подложке (полированный SiO₂) осаждался углерод в виде алмазоподобного покрытия толщиной порядка 1 мкм. Степень превращения (и скорость осаждения) повышается при использовании магнитного или электрического поля [40, 55], благодаря ускорению транспорта активных частиц из зоны их генерации к поверхности подложки.

Осаждению кремния посвящено наибольшее число работ [5, 7, 38, 42—44, 46, 48, 54, 57—83], что свидетельствует о большом практическом интересе к этому процессу.

При использовании установок с перпендикулярной конфигурацией подложку нагревали излучением до 900—1400°С и поэтому осадок имел кристаллическую структуру. Часто для осаждения кремния применяют СО₂-лазер [57, 59, 69, 73], а в качестве реагента SiH₄ или же смесь SiCl₄ с Н₂ [59]. В последней работе при температуре кварцевой подложки 900°С ($W = 18,9$ Вт) были получены поликристаллические покрытия с размером зерна 8 мкм. Скорость осаждения v составляла 5,1 мкм/мин и увеличивалась с ростом температуры; при мощности излучения $W = 20$ Вт наступает насыщение. Энергия активации процесса $E_a = 154$ кДж/моль. При нагреве подложки излучением Ar⁺-лазера [74] до 1400 К (при $p_{\text{SiH}_4} = 13,3$ кПа) температурная зависимость скорости осаждения поликристаллического кремния описывается уравнением Аррениуса с $E_a = 195$ кДж/моль. Характерное отклонение экспериментальных точек от аррениусовской прямой при температурах выше 1400 К свидетельствует о том, что процесс переходит из кинетической области в диффузионную. В этих условиях кинетический режим сохраняется при более высокой температуре, чем при обычном пиролизе SiH₄.

Монокристаллический Si осаждали с помощью излучения лазера с длиной волны 530,9 нм [63]. На кремниевых подложках с ориентацией (100), (110), (111) при 1650 К и $p_{\text{SiH}_4} = 13,3$ кПа со скоростью 30 мкм/с вырастали ограниченные стерженьки длиной несколько миллиметров и диаметром около 0,1 мм. Оси стерженьков совпадали с направлением [100] или [110] независимо от ориентации подложки. Профиль растущего конца стерженька напоминал параболу. В экспериментах использовали силан и лазерный луч диаметром $d = 22$ мкм. При температуре осаждения 1450 и 1550 К прутки имели поликристаллическую структуру.

В работах [43, 71] изучена зависимость скорости осаждения и структуры кремния от угла падения излучения, I , p_{SiH_4} и температуры подложки (T_n). При уменьшении угла падения от 90 до 0° структура осадка менялась от поликристаллической до аморфной [71], а при невысокой интенсивности облучения процесс осаждения затухал [43].

Получение пленок аморфного гидrogenизированного кремния (α -Si:H) на установках с параллельной конфигурацией основано на возбуждении и диссоциации молекул SiH₄, которые обнаруживают сильное резонансное поглощение при некоторых волновых числах в ИК-диапазоне (основное — 913,3 см⁻¹). Масс-спектрометрические измерения показали, что под действием лазерного луча увеличивается содержание Н₂ и SiH_n⁺ ($n = 0 \div 4$); наблюдались также пики Si₂H_n⁺ ($n = 1 \div 7$), что указывает на образование дисилана вследствие большой плотности радикалов в облучаемом объеме [65, 66].

Хотя диссоциация в газовой фазе происходит уже при комнатной температуре, существенная скорость гетерогенного осаждения достигается только на подложке, нагретой выше 200°C . На рис. 2 приведены данные по скорости осаждения кремния в зависимости от температуры [57]. Максимальная скорость осаждения ограничена, с одной стороны, образованием порошка, а с другой — уменьшением концентрации силана по мере расхода. Важное значение имеют также диаметр лазерного луча d и расстояние от подложки. Так, при $T_{\pi}=310^{\circ}\text{C}$ и $W=65\div 80$ Вт скорость осаждения при $d=7,5$ мм примерно в два раза выше, чем при $d=4,0$ мм. Этот неожиданный результат был объяснен тем, что в узком луче с увеличением I степень диссоциации скоро достигает предельного значения, а в широком луче в процесс вовлекается большее число молекул реагента.

Содержание водорода и характер его связи с кремнием в осадке сильно зависят от T_{π} . По данным ИК-спектроскопии пленки толщиной 1 мкм содержали группы SiH_2 и SiH . Отжиг при $350\text{—}450^{\circ}\text{C}$ приводил к уменьшению содержания водорода (в основном за счет разложения SiH_2), а при $550\text{—}650^{\circ}\text{C}$ — к кристаллизации осадка.

Близкие результаты были получены [64, 68—70] на подложках из боросиликатного стекла (в том числе покрытого Pt, Mo или смесью оксидов In и Sn), алюминия, монокристаллического кремния, оксида алюминия. Использовали излучение с $\lambda=10,6$ мкм и $I=0,1\div 1,0$ кВт/см². Температура подложки составляла $200\text{—}650^{\circ}\text{C}$. В работе [64] основные эксперименты были выполнены при $T_{\pi}=300^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{SiH}_4}=800$ Па, $W=70$ Вт, $d=6$ мм. Скорость осаждения сначала линейно возрастала в течение 60 мин и лишь после этого принимала стационарное значение. Стационарная величина v зависит от расхода газа и при изменении последнего от 2 до 4 см³/с повышалась от 6,0 до 16 нм/мин. Скорость осаждения увеличивалась также с ростом T_{π} , W и p_{SiH_4} . Максимальная величина v была ограничена побочным процессом образования порошка. Для подавления гомогенного осаждения рекомендовано добавлять к силану H_2 или HCl .

В работе [68] предложена модель осаждения, включающая газофазное разложение SiH_4 до SiH_2 и H_2 , диффузию свободных радикалов SiH_2 к подложке и взаимодействие их на твердой поверхности с образованием осадка. Лимитирующей, по мнению авторов, является первая из перечисленных стадий, что предопределяет экспоненциальную зависимость скорости роста осадка от температуры газа T_{π} . Для расчета T_{π} поглощенную энергию лазерного луча приравнивали энергии, потерянной вследствие теплопроводности. Для чистого силана при давлении $p_{\text{SiH}_4}=665\div 1064$ Па, $T_{\pi}=200\div 400^{\circ}\text{C}$ и $W=20\div 40$ Вт величина T_{π} составила $440\text{—}550^{\circ}\text{C}$. Из зависимости v от T_{π} найдена E_a , которая оказалась равной 190 кДж/моль [69, 70]. Это значение совпадает с энергией активации пиролиза SiH_4 и близко к величине 220 кДж/моль, полученной при разложении SiH_4 до Si_2H_6 , H_2 и порошка $\alpha\text{-Si:H}$ под действием лазерного излучения с $\lambda=9,77$ мкм [73].

Для получения покрытия $\alpha\text{-Si:H}$ из дисилана использовали излучение с $\lambda=193$ нм [67, 78]. При температуре стеклянной подложки $200\text{—}400^{\circ}\text{C}$ и давлении в системе 133 Па скорость осаждения достигала 5,5 нм/с. Содержание водорода в осадке зависело от T_{π} и составляло 17, 9,3 и 7,2 ат. % при 200, 300 и 400°C соответственно.

Осаждение германия из GeH_4 [60, 62, 83] было выполнено на установке с перпендикулярной конфигурацией с использованием эксимерных ArF- , KrF- и XeCl- лазеров ($\nu=20$ Гц). Лазерный луч фокусировали в 1—4 см от дна реактора. Перемещая последний вдоль оптической оси, меняли значение I от 1 до 20 МВт/см². Длительность процесса составляла примерно 400 с. На рис. 3 приведена зависимость начальной скорости роста v_0 германиевой пленки от интенсивности и длины волны излучения. Оказалось, что XeCl- лазер реакцию не индуцировал. Различное действие излучения ArF- и KrF- лазеров вызвано особенностями поглощения излучения газом и осадком. Причиной падения v_0 при интенсивном облуче-

нии, по мнению авторов [62], является испарение вещества. Средняя температура подложки, однако, не превышала 120°С. Полагают, что цепная реакция инициируется двухфотонной диссоциацией GeH_4 до GeH_2 и далее протекает по схеме, представленной на рис. 4. Осаждение происходит вследствие газовой диффузии атомарного Ge и Ge_2H_6 к поверхности подложки, причем концентрация германия в газовой фазе по мере приближения к подложке проходила через максимум примерно в 1,5 мм от нее. По мнению авторов [83], низкая по сравнению с пиролизом гидридов IV группы энергия активации этого процесса ($E_a = 8,3$ кДж/моль) свидетельствует, что осаждение лимитируется одной из газовой фазных реакций или же десорбцией водорода.

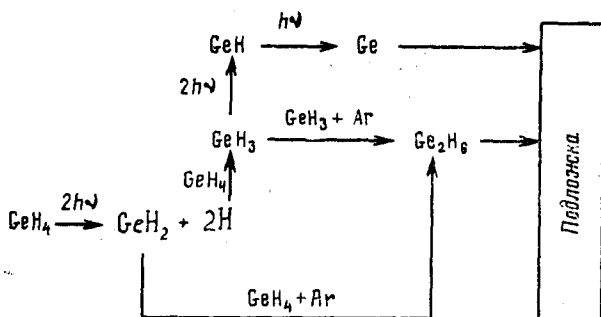


Рис. 4. Схема основных реакций, протекающих при облучении GeH_4 с помощью KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм), [83]

Аморфный гидрогенизированный сплав $\alpha\text{-SiGe:H}$ получали на подложке, нагретой до 200°С, при облучении смеси Si_2H_6 , GeH_4 и H_2 ($\lambda = 193$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 100$ Гц, энергия импульса $E = 15 \div 20$ мДж) [84]. Цепные радикальные реакции в газовой фазе при общем давлении 133—250 Па начинались в результате поглощения молекул Si_2H_6 одного фотона. Промежуточными продуктами реакции являлись Si_2H_5 , SiH_3 , SiH_2 , SiH и H . При взаимодействии этих радикалов с GeH_4 образовывались SiGeH_5 , GeH_2 , GeH_3 . Доля кремния, переходящего в осадок, выше, нежели германия.

Скорость разложения PH_3 при оптическом пробое газа с образованием осадка PH_x [85] остается неизменной при последовательном переходе от линии $P(10)$ к линии $P(32)$ излучения CO_2 -лазера и имеет ярко выраженный пороговый характер. Порог осаждения определяется энергией и частотой импульсов, а также давлением PH_3 и инертного газа (Ne).

Имеются также данные об осаждении As из AsH_3 , Se из SeMe_2 и Te из TeMe_2 , Te_2Me_2 и TeEt_2 [86].

Таким образом, для осаждения неметаллов чаще всего применяют гидриды. В лазеротермических процессах используют излучение в ИК-или видимом диапазонах. Главной особенностью этих процессов являются повышенная протяженность кинетической области протекания реакции в координатах концентрация — температура и возможность использования высоких концентраций реагентов без риска осаждения порошка. Лазерохимические процессы проводят, как правило, одним из трех способов: 1) с использованием многофотонного поглощения излучения CO_2 -лазера (что зачастую сопровождается релаксацией и нагревом гидрида); 2) путем осуществления цепных реакций, индуцируемых поглощением фотонов с энергией более 4 эВ; 3) при оптическом пробое газа. Реализация последнего способа, по-видимому, осложнена тем, что пороговые условия пробоя и устойчивость лазерной плазмы в значительной степени зависят от локального состава газа и гидродинамических особенностей системы.

III. ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

В современной промышленности наибольшее значение приобрело осаждение металлов из газовой фазы путем восстановления водородом галогенидов. При индуцируемом лазером химическом осаждении преимущественное использование нашли реакции разложения.

Медь осаждали на подложке из кремния, нагреваемой излучением Ag^+ -лазера, из ее бис-(гексафтороацетилацетоната) при давлениях 1,3 [87] или 0,4 Па [88]. Объемная скорость осаждения возрастала от 50 до 300 мкм³/с при увеличении I от 400 до 600 кВт/см². Основной примесью был кислород (до 10 мас. %). Аналогичным образом осаждали Au из диметил-(2,4-пентандионата) при давлении 1,0 Па; при $I=400$ кВт/см² скорость процесса составляла 1 мкм/с [89].

Для осаждения цинка и кадмия использовали ZnMe_2 и CdMe_2 . Термические и спектральные свойства этих соединений близки [90, 91], поэтому они одинаково ведут себя в процессах лазерного разложения. Рассмотрим эти процессы на примере осаждения кадмия [48, 92—104].

Излучение Kr^+ -лазера с $\lambda=520,8\div568,2$ нм использовали для нагревания подложки из GaAs [98]. При $W=70\text{—}300$ мВт и $d=10$ мкм температура подложки составляла 235—1000°С. Процесс проводили путем разложения CdMe_2 при атмосферном давлении в среде водорода; парциальное давление CdMe_2 составляло 20 Па. Осадок кадмия, полученный при $T_{\text{п}} < 550^\circ\text{C}$, образовывался в границах фокального пятна. При более высоких значениях $T_{\text{п}}$ осаждение происходило и за его пределами. Типичная скорость осаждения составляла 20 нм/с.

При использовании более коротковолнового излучения с $\lambda=257$ нм процесс протекал в основном за счет нетермического разложения CdMe_2 , причем преимущественно в газовой фазе, а не в адсорбционном слое. Скорость осаждения линейно зависела от парциального давления CdMe_2 и интенсивности облучения. При $I > 2$ Вт/см² наблюдалось отклонение от линейной зависимости в сторону меньших значений v , что связано с уменьшением концентрации реагента в объеме лазерного луча. Добавление инертного газа вызывало резкое падение общей скорости осаждения вследствие уменьшения скорости газофазной диффузии атомарного кадмия к поверхности подложки. В этих условиях возрастала роль адсорбированного CdMe_2 , а вместе с тем повышалась чувствительность процесса к энергетической неоднородности поверхности, интерференции падающего и отраженного лазерных лучей [97].

При использовании излучения с $\lambda=193$ нм осаждение протекало только в результате разложения CdMe_2 в газовой фазе [99]. Концентрация Cd в газовой фазе при облучении ее импульсным ArF -лазером была пропорциональна величине I , что отвечает одноступенчатой фотодиссоциации. Однако определенную роль играли и процессы в адсорбционном слое, которые авторы [99] называли «предзародышеобразованием» (*pre-nucleation*). В эксперименте, включавшем выдерживание подложки (Si или SiO_2) в атмосфере CdMe_2 , удаление неадсорбированного CdMe_2 и облучение подложки пучком характерной формы, образование осадка не наблюдали. После этого реактор вновь заполняли CdMe_2 при давлении до 0,20 кПа и облучали подложку широким однородным лучом. В результате образовывался осадок, форма которого совпадала с формой пучка, применявшегося на первой стадии эксперимента. Если же на первой стадии облучаемая подложка не содержала адсорбционного слоя CdMe_2 , то на второй стадии осадок характерной формы не образовывался.

Алюминий получали разложением соединения $\text{AlC}_{12}\text{H}_{27}$ [105, 106], но чаще — разложением AlMe_3 [10, 11, 14, 98—100, 105—110]. Как и в случае CdMe_2 , для осаждения использовали несколько видов излучения.

Например, излучением непрерывного Kr^+ -лазера с $\lambda=520,8\div568,2$ нм нагревали подложку из GaAs до 400°С и, пропуская через реактор при атмосферном давлении смесь водорода и AlMe_3 с парциальным давлением 1,3 кПа, выращивали в фокальном пятне стерженьки диаметром от 20 до 90 мкм [98]. Осадок содержал аморфный Al и кристалличе-

ский Al_3C_4 . Длина стерженьков зависела от интенсивности излучения и не превышала 0,5 мм. Неровность поверхности получаемых стерженьков авторы [98] связывали с турбулентностью газового потока. Однако изменение расхода газа от 1,0 до 4,4 л/ч не сказывалось на ходе процесса и виде осадка. Скорость роста стерженьков постоянно уменьшалась во времени (например, в течение первых 120 с скорость уменьшалась от 7 до 1 мкм/с) вследствие неизотермичности процесса: поверхность роста по мере увеличения толщины слоя выходила из фокуса и интенсивность облучения (а с ней и температура) уменьшалась. При фокусировании луча в 30 мкм от поверхности подложки сначала можно было наблюдать увеличение скорости роста до максимальной величины в фокусе лазерного луча, а затем ее падение.

В области 442—460 нм AlMe_3 имеет три полосы поглощения — при 443,6; 445,1 и 446,2 нм. Излучение с такими длинами волн было использовано для осаждения алюминия [100]. К подложке прикладывали потенциал до 2 кВ для притягивания ионов. Последние достигали поверхности, имея большую энергию, что существенно повышало качество получаемых покрытий.

Излучение с $\lambda=257$ нм не вызывало нагревания подложки из кремния или его оксида, а воздействовало непосредственно на AlMe_3 , находящийся в газовой фазе или в адсорбционном слое [10]. Как было показано, при комнатной температуре и давлении несколько гектапаскалей триметилалюминий сильно димеризован. Квантовый выход алюминия в газовой фазе был значительно меньше, чем в адсорбционном слое.

При $\lambda=248$ нм атомы Al в газовой фазе образуются в результате каскадного процесса, каждая стадия которого инициируется однофотонным поглощением [109]. Основная цепочка превращений описывается схемой



Побочным продуктом процесса осаждения является C_2H_6 .

Преимущество использования излучения с $\lambda=193$ нм состоит в том, что при направлении его на поверхность достигается большой квантовый выход нетермической фотодесорбции метильных групп. Это позволяет получать алюминий высокой частоты [107].

Реакции GaMe_3 и InMe_3 в видимом и УФ-диапазонах протекали аналогично [111—113]. Осаждать In предложено также разложением InI при $\lambda=193$ нм [114]. Осадок толщиной 0,3 мкм не содержит иода.

Тетраэтилсвинец имеет полосу поглощения при 242 нм и характеризуется существенным сечением захвата фотонов при 257,3 нм. Скорость осаждения свинца при этой длине волны прямо пропорциональна давлению PbEt_4 и интенсивности излучения: при $P_{\text{PbEt}_4}=500$ Па и $I=600$ Вт/см² скорость осаждения достигает 8 нм/с [115]. Увеличение парциального давления He от 13,3 до 79,8 кПа приводит к уменьшению скорости осаждения почти в два раза. Причиной этого является падение скорости диффузии атомов Pb в газовой фазе, что указывает на преобладающую роль лазерохимического разложения [115].

Титан получали разложением его тетрахлорида на подложке из LiNbO_3 и SiO_2 в фокальном пятне ($d=4$ мкм) квазинепрерывного Ag^+ -лазера ($W=5$ мВт, $\lambda=257$ нм) [32]. При интенсивности излучения 50 кВт/см² температура в пятне не превышала 30°С. По мнению авторов [32], основные реакции протекают в адсорбционном слое. При облучении газа с большим содержанием тетрахлорида ($\geq 1,0$ кПа) или же при наличии водорода отмечено восстановление TiCl_4 до TiCl_3 и осаждение его на поверхность подложки в виде «града». Резкая фокусировка излучения на поверхности подавляет газофазное осаждение, а реакции в адсорбционном слое заканчиваются образованием металлического титана. Возможно, что в этом случае механизм осаждения является автокаталитическим [32].

Хром может быть получен разложением его гексакарбонила [14, 116—119]. При использовании излучения с $\lambda=248$ нм на установке с

параллельной конфигурацией образовывались черные фрагментарные пленки столбчатого строения, а на установке с перпендикулярной конфигурацией — светлые серебристые покрытия [14]. Основной примесью являлся кислород (до 7 мас.%), однако его содержание можно уменьшить, применяя усовершенствованный реактор и улучшенную вакуумную систему.

Разложение $\text{Cr}(\text{CO})_6$ под действием излучения с длиной волны 193, 249 и 308 нм проводили как при параллельном, так и при перпендикулярном взаимном расположении луча и подложки [118]. В последнем случае на кварце, пирексе, супрасиле и алюминии получали покрытия, обладающие высокой адгезионной способностью. При $\tau=10$ нс, $E=8 \div 12$ мДж и $\nu=10 \div 60$ Гц импульсная скорость осаждения не зависела от ν и составляла 0,010; 0,028 и 0,005 нм/имп соответственно для $\lambda=193$, 249 и 308 нм (толщина покрытий не превышала 300 нм).

Японские исследователи [119] получали пленки хрома на установке с перпендикулярной конфигурацией ($\lambda=248$ нм, $\nu=50$ Гц, $I=1 \div 9$ МВт/см², средняя плотность энергии 140 Дж/см²). В ходе процесса кварцевую подложку специально не нагревали. Осаждение проводили из аргона при атмосферном давлении, $p_{\text{Cr}(\text{CO})_6}=40 \div 90$ Па. Осадки содержали примерно 50% хрома, 20—50% кислорода и до 30% углерода в зависимости от интенсивности излучения. Пленки с минимальным содержанием кислорода имели металлический блеск, обладали сильной адгезионной способностью, а их электропроводность была в 500 раз меньше, чем у хрома. В целом полученные пленки сильно уступали по чистоте покрытиям, описанным в [14], что связано, по-видимому, с большим парциальным давлением Ag в реакторе.

Молибден получали из $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [14, 116, 118, 120, 121]. При низкой температуре подложки осадок содержал большие количества кислорода и углерода. Так, импульсное облучение ($\lambda=248$ нм) карбонила молибдена, адсорбированного на Si (100), при 150—200 К приводило к образованию осадка состава $\text{MoCO}_{0,3}$ с квантовым выходом, близким к единице [120]. Сравнивая протекающие при комнатной температуре процессы осаждения под действием излучений с $\lambda=157$, 193, 248 и 308 нм, авторы [116] нашли, что наименьшее содержание углерода в осадке и наибольшая скорость осаждения достигаются при 248 нм. Однако, по данным [118], скорость осаждения при 193 нм несколько больше, чем при 248 нм.

Осаждение Mo при оптическом пробое газа излучением импульсного CO_2 -лазера описано в [121]. Для облегчения пробоя к газу добавляли аргон.

Осадки вольфрама получали путем осуществления двух реакций — разложения карбонила вольфрама [14, 116, 118, 122] и восстановления гексафторида вольфрама водородом [122—127].

Из карбонила вольфрам осаждается аналогично молибдену. Скорость осаждения при 257 нм возрастает пропорционально увеличению I до 1 кВт/см² (рис. 5). При $\lambda=193$ нм и прочих равных условиях скорость осаждения возрастает, по данным [118], в три раза.

Из WF_6 вольфрам осаждали при облучении кварцевой подложки с помощью CO_2 -лазера мощностью 40 Вт [122]. В этих условиях наибольшая толщина получаемой вольфрамовой пленки ограничивается 250—500 нм в зависимости от условий облучения и концентрации реагентов. Легко различаются три стадии процесса: 1) индукционная, 2) интенсивная, 3) затухающая. Продолжительность индукционной стадии уменьшается с ростом мощности излучения, что можно объяснить ускоренным достижением «пороговой температуры» поверхности подложки. Вторая стадия непродолжительна, в ней достигается максимальная скорость осаждения, величина которой зависит от I (а точнее, от T_n) и p . Падение скорости осаждения в третьей стадии обусловлено уменьшением температуры поверхности из-за отражения излучения образовавшейся пленкой вольфрама. Разумеется, повышение интенсивности излучения должно

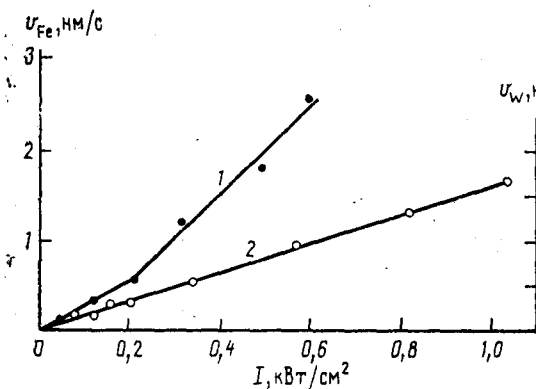


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости осаждения W (2) и Fe (1) на кварцевой подложке от интенсивности излучения с $\lambda=257$ нм при давлении $p_{W(CO)_6}=27$ Па и $p_{Fe(CO)_5}=67$ Па [128]

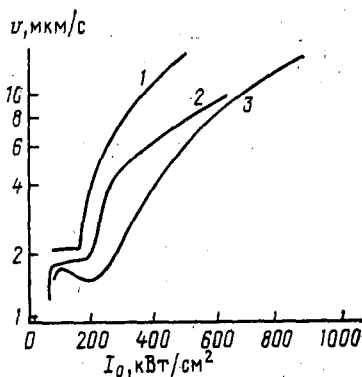


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость скорости роста стерженьков Ni от интенсивности излучения при $p_{Ni(CO)_4}=40$ кПа и диаметрах фокусного пятна, мкм: 1—22, 2—27, 3—13,5. В опыте, которому отвечает кривая 2, к $Ni(CO)_4$ добавляли He ($p_{He}=53,3$ кПа) [133]

было бы способствовать продолжению процесса осаждения, однако эта возможность экспериментально не исследована.

В работе [123] описано содержание вольфрама на кремниевую подложку, которая нагревалась излучением Kr^{+} -лазера ($\lambda=468\div530$ нм), не поглощаемым газообразными реагентами ($p_{H_2}=53,2$ кПа, $p_{WF_6}=26,6$ кПа). Луч мощностью 3—4 Вт фокусировали на подложке до пятна диаметром 20 мкм и перемещали по поверхности со скоростью 0,2—2,0 мм/с. При более медленном перемещении и мощности выше 4 Вт наблюдалось плавление кремния. Поскольку в использованном интервале длин волн Si и W близки по своей поглощающей способности, можно было получать толстые осадки и наращивать покрытия при многократном облучении. Аналогичные результаты получены в [126].

Марганец получали разложением $Mn_2(CO)_{10}$ под действием излучения мощностью от 1 до 40 мВт ($\lambda=337,4\div356,4$ нм, $I=3\div150$ кВт/см²). При сканировании луча по подложке из ZnS нагретой до 100°С, осаждались полосы Mn толщиной 30—800 нм [129].

Для получения железных покрытий использовали $Fe(CO)_5$ [122—124, 127]. При облучении кварцевой подложки CO_2 -лазером мощностью 5,5 Вт наблюдали такой же самоограничивающийся процесс, как и в случае осаждения вольфрама из его гексафторида. Так, при $p_{Fe(CO)_5}=3,6$ кПа за 3 мс образовывалась пленка толщиной 50 нм, которая при последующем облучении не увеличивалась. Интересно, что при меньшей мощности излучения рост был более длительным, например при мощности излучения 2,2 Вт за 1 с образовывалось покрытие толщиной 1 мкм. Для нагрева подложки применяли также излучение Ar^{+} -лазера [130].

В УФ-области протекает лазерохимический процесс осаждения железа. При использовании излучения с $\lambda=257$ нм происходил непрерывный рост осадка со скоростью, зависящей от интенсивности излучения (см. рис. 5). Излом прямой свидетельствует, по-видимому, об изменении механизма осаждения [128]. Для разложения $Fe(CO)_5$ использовали также четвертую гармонику неодимового лазера ($\lambda=266$ нм, $\tau=15$ нс, $\nu=25$ Гц, $W=0,01\div0,3$ мВт) [131]. Пленка, осаждаемая в фокальном пятне с $d=150$ мкм, обладала высокой адгезионной способностью, а осаждаемая за его пределами — низкой. Отсюда следует, что осаждение не было результатом термического разложения карбонила. Скорость осаждения при $p=130$ Па и $W=0,25$ мВт составляла 0,25 нм/с, она нелинейно падала с ростом давления Ar до 80 кПа и увеличивалась пропорционально p и W . Это, по мнению авторов, указывает на ненасыщенный одnofотонный механизм разложения.

Никель получали из $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [8, 123, 124, 132—136]. При облучении кварцевой подложки маломощным CO_2 -лазером наблюдалось самоограничение процесса осаждения [123, 124, 132, 136]. Максимальная скорость осаждения нелинейно увеличивалась с ростом мощности от 0,3 мкм/с при $W=0,4$ Вт до 3 мкм/с при $W=2$ Вт. Зависимость продолжительности индукционной стадии от интенсивности излучения свидетельствует о том, что скорость реакции определяется не только температурой подложки. При значительной величине I решающее влияние на ход осаждения могут оказывать скорости зародышеобразования и газофазных реакций [124]. Энергия активации реакции осаждения никеля на подложках из стали, стекла, кремния составляла 90 кДж/моль, что характерно для лазеротермического процесса. При использовании излучения Kr^+ -лазера диаметр холмообразного осадка значительно превышал величину d и возрастал в ходе непрерывного облучения, очевидно вследствие нагрева необлучаемых частей подложки в результате теплопроводности. Скорость роста стерженьков Ni в зависимости от I показана на рис. 6. Из рис. 6 видно, что ниже некоторого порогового значения I , осаждение не происходит. Далее имеется плато, на котором скорость осаждения остается неизменной, а затем в ходе последующего роста I она начинает увеличиваться. При добавлении в реактор обладающего высокой теплопроводностью гелия скорость осаждения падает вследствие охлаждения поверхности из-за увеличения теплоотдачи [133, 135]. Получаемый таким образом никель не содержит углерода (точность определения 1%). Его электрическое сопротивление составляет $1,9 \cdot 10^{-5}$ Ом·см (в три раза больше табличного значения), что указывает на высокую чистоту осадка.

Платину осаждали из $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ при давлении 60 Па с помощью импульсного Kr^+ -лазера на подложках из кремния, алюминия, графита, кварца или меди [137, 138]. Выход осадка уменьшался в приведенном ряду подложек (плотность энергии в каждом импульсе 200 мДж/см²). Квантовый выход платины составлял тысячные доли от исходного количества $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ (например, на алюминиевой подложке он равен $3,7 \cdot 10^{-3}$). Доказано, что осаждение происходит под действием электронов, возникающих при взаимодействии лазерного излучения с поверхностью подложки [137, 138]. Аналогичный процесс разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{CoEt}_2(\text{CO})_2$ под действием медленных фотоэлектронов при облучении подложек из стекла и серебра светом Xe-Hg -лампы ($\lambda=200\div 400$ нм) описан в [139]. Возможно, такой фотоэлектронный механизм имел место и в других рассмотренных выше реакциях.

В целом, изложенные данные позволяют заключить, что металлы I, II и III групп чаще всего осаждают из металлоорганических соединений, а VI, VII и VIII групп — из π -комплексов. Эффективность лазерохимического разложения этих соединений при различных λ коррелирует с формой спектров поглощения. Осадки, как правило, содержат существенные количества углерода и кислорода, источниками которых служат, по-видимому, лиганды и натекающий в реакторы воздух. Разбавление реагентов большими количествами инертных газов заметно снижает общую скорость осаждения и чистоту осадков. В отличие от неметаллов при осаждении металлов дополнительно действует фотоэлектронный механизм.

IV. ОСАЖДЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Карбид кремния при использовании CO_2 -лазера осаждали, применяя смесь H_2 с SiMeCl_3 [9, 50]. Излучение мощностью 25 Вт фокусировали на поверхности подложек из W, SiC, C, SiO_2 и ZrO_2 , так что температура достигала 1100—1450°C. Скорость осаждения была прямо пропорциональна p_{SiMeCl_3} в интервале 0,27—13,3 кПа и обратно пропорциональна p_{H_2} в интервале 0—10,6 кПа. Влияние материала подложки не сказывалось на скорости осаждения при толщине осадка выше 1,0 нм. Величина E_a в отсутствие H_2 составляла 335 кДж/моль, а при $p_{\text{H}_2}=13,3$ кПа $E_a=400$ кДж/моль. Лимитирующей стадией по мнению авторов [9, 50] являлось разложение метильного радикала. Осадок имел поликристаллическую структуру.

ческую структуру, размер зерна зависел от температуры процесса. Карбид кремния получали также разложением SiMeCl_3 и SiMe_2Cl_2 на нагреваемых лучом Ar^+ -лазера сапфировых подложках [140]. Скорость роста стерженьков достигала 70 мкм/с. Стехиометрический SiC осаждался из SiMe_2Cl_2 в атмосфере азота. В атмосфере CO_2 происходило соосаждение кремния и его диоксида. Разложение SiMeCl_3 в токе азота приводило к образованию графита.

Порошок SiC был синтезирован из смеси SiH_4 и C_2H_4 , поглощающих излучение с $\lambda=10,59$ мкм [141]. В полом реакторе луч CO_2 -лазера диаметром 6 мм направляли перпендикулярно струе реагентов. В точке пересечения $I=530$ Вт/см², а $T_r=1100^\circ\text{C}$. В узком луче ($d=2$ мм) эти величины равнялись соответственно 5,25 кВт/см² и $1550-1750^\circ\text{C}$. Поскольку время пребывания реагентов в реакционной зоне было постоянным, диаметр частиц получаемых порошков отличался незначительным разбросом. Химический состав осадка можно было варьировать, меняя соотношение реагентов, давление и интенсивность облучения [141].

Образование поверхностных периодических структур из смеси SiH_4 и CH_4 в местах поверхностной интерференционной ряби при $\lambda=9,27$ мкм описано в [142].

Осаждение карбида титана [127, 132, 143] при использовании подложки из углеродистой стали требовало мощного излучения CO_2 -лазера (0,5—1,2 кВт в пятне с $d=1\div 2$ мм). Исходная смесь состояла из TiCl_4 (1,6 кПа), CH_4 или C_2H_2 (26,6 кПа) и, иногда, H_2 (26,6 кПа). Присутствие последнего не являлось необходимым для осаждения карбида.

Аналогичным образом получали силицид титана, используя вместо углеводорода SiH_4 [144—147]. Подложку из монокристаллического кремния нагревали до $400-500^\circ\text{C}$ излучением CO_2 -лазера мощностью 160 Вт. Газ дополнительно облучали ArF -лазером ($I=100$ МВт/см²). Увеличение мольного отношения $\text{SiH}_4:\text{TiCl}_4$ от 3 до 18 приводило к изменению отношения $\text{Si}:\text{Ti}$ в осадке, например при $T_r=400^\circ\text{C}$ оно изменялось от 1,0 до 2,3. Структура силицида при 400°C была аморфной, а при 450 и 500°C частично кристаллической. Содержание в осадке кислорода составляло 2—4 ат.%, а хлора — 0,2 ат.%.

Оксид цинка осаждали на установке параллельной конфигурации из смеси диметилцинка и оксидов азота, используя в случае N_2O излучение с $\lambda=248$ нм, а в случае NO_2 излучение с $\lambda=193$ нм [14, 148]. Наиболее высокая чистота ZnO и наибольшая скорость его осаждения достигались при общем давлении 266 Па и парциальном давлении ZnMe_2 — 4,0 Па. Температуру подложки изменяли от 20 до 220°C . Покрyтия толщиной 0,5 мкм содержали менее 1% углерода и следы азота. При увеличении отношения $\text{ZnMe}_2:\text{NO}_2$ менялась стехиометрия осадка, что отражалось на его электропроводности (крайние значения электропроводности отличались на 4 порядка).

Оксид алюминия осаждали аналогичным способом. Через реактор при давлении 133 Па пропускали $50-1000$ см³/с N_2O , 100 см³/с He и AlMe_3 , парциальное давление которого составляло 10,6 Па [149]. Вдоль лазерного луча наблюдалась голубая флуоресценция. Скорость осаждения составляла примерно 200 нм/мин при $W=10$ Вт и $\lambda=248$ нм. При $W=8,2$ Вт и $\lambda=193$ нм скорость была выше, но осадок был менее однородным по толщине. Покрyтия, полученные при скорости осаждения 1 мкм/мин, отслаивались от подложки при контакте с воздухом. При большей скорости осаждения образовывались серые рыхлые пленки. Наилучшие покрyтия, содержащие менее 1% углерода, получали при $T_r=450^\circ\text{C}$, $p_{\text{AlMe}_3}=10\div 15$ Па и расходе $\text{N}_2\text{O}-200-800$ см³/с.

В работе [150] Al_2O_3 осаждали из смеси AlMe_3 с NH_3 при температуре подложки ниже 100°C (использовали излучение с $\lambda=193$ нм). Источником кислорода служил натекающий в реактор воздух. При температуре подложки выше 100°C аммиак становился химически активным и вплоть до 400°C образующийся осадок представлял собой смесь Al_2O_3 и AlN .

Оксиды индия и галлия предложено получать тем же способом, что и Al_2O_3 [149].

Оксид кремния осаждали на установке параллельной конфигурации, облучая смесь SiH_4 и N_2O с помощью AgF -лазера ($\lambda=193$ нм) [14, 151]. При частоте импульсов, равной 100 Гц, средняя интенсивность излучения составляла 40 Вт/см². Луч лазера проходил над подложкой на расстоянии 0,3 мм. Давление в реакторе не превышало 1,0 кПа. Расход N_2O составлял 800 см³/с, а расход N_2 , содержащего 5% SiH_4 — 70 см³/с. Кремниевую подложку нагревали от 20 до 600°С. Осадки, полученные при температуре до 200°С, выглядели неоднородными и легко отделялись от подложки. При $T_{\text{п}} \geq 250^\circ\text{C}$ осаждались однородные и прочные покрытия. Скорость осаждения достигала 5 нм/с. Содержание азота (в виде Si_3N_4) было менее 5 мас.%, а водорода (связанного с атомами Si) 1—4 ат.%.

Аналогичным образом получали покрытия SiO_2 [152]. Лазерный луч имел сечение 5×20 мм, частота импульсов менялась от 3 до 70 Гц. Зависимость скорости осаждения v от парциального давления N_2O носила нелинейный характер и имела максимум при $p_{\text{N}_2\text{O}}=3,0$ кПа. Зависимость ее от мощности импульсов была прямо пропорциональной. Кроме того на скорость осаждения влияло соотношение $\text{N}_2\text{O}:\text{SiH}_4$. С увеличением последнего скорость росла, но только до определенного значения. Это явление насыщения объясняют существованием предела транспортных возможностей SiH_4 . По одним данным [152], самая большая скорость осаждения наблюдалась при $\text{N}_2\text{O}:\text{SiH}_4=50$, а по другим данным [153] — при $\text{N}_2\text{O}:\text{SiH}_4=20$ (при проведении осаждения в отсутствие разбавителя N_2). Анализ этих величин привел авторов [152] к заключению, что квантовый выход реакции фотодиссоциации N_2O близок к 0,01, однако выделяющиеся атомы O в свою очередь инициируют дополнительную диссоциацию N_2O или же образуют с N_2O более фоточувствительные соединения, например NO или NO_2 . В результате степень превращения N_2O с образованием O повышается вдвое.

Оксид титана получали по реакции TiCl_4 с CO_2 в среде водорода, нагревая кварцевую подложку излучением углекислотного лазера мощностью 5—10 Вт [6, 8, 127, 132, 144]. Парциальное давление реагентов составляло: TiCl_4 — 1,65, CO_2 — 2,73 и H_2 — 2,73 кПа. Скорость осаждения находилась в пределах 30—100 нм/с ($d=0,8 \div 3,0$ мм, $\tau=0,1 \div 1,0$ с). Диоксид титана поглощает излучение сильнее, чем SiO_2 , поэтому многократное импульсное облучение одного и того же участка поверхности приводило к образованию более толстого осадка, чем непрерывное облучение той же длительности. Кроме того, если при непрерывном облучении поверхность осадка напоминала по своей форме гауссовскую кривую, то при импульсном облучении (например, 20 импульсов по 0,1 с), осадок приобретал форму плато; по-видимому, это можно объяснить соотношением скоростей диффузии и теплопередачи.

Оксид титана можно получить разложением кислородсодержащих металлоорганических соединений, например $\text{Ti}(\text{OCNMe}_2)_4$ [154].

Индукцированное лазером разложение CrO_2Cl_2 изучено в работе [155]. Излучение с $\lambda=488 \div 515$ нм фокусировали в пятно диаметром 5 или 2 мм на подложках из стекла, плавленного SiO_2 или монокристаллических Si и Al_2O_3 . Мощность излучения меняли от 1 мВт до нескольких ватт, давление CrO_2Cl_2 составляло 13 Па. Масс-спектрометрически в облучаемом газе было обнаружено значительное количество атомов хлора. Это указывает на существенную скорость лазерохимической реакции разложения оксихлорида, хотя сам CrO_2Cl_2 поглощает при $\lambda=420$ нм. Для исследования гетерогенных реакций облучаемую подложку из плавленного SiO_2 помещали в камеру масс-спектрометра и проводили измерения в ходе реакции. Осаждение протекало в три стадии. На первой стадии, продолжавшейся десятки секунд, происходил медленный рост пленки CrO_2 , и этот процесс сопровождался возникновением небольшого потока атомов хлора. По-видимому, осаждение происходило за счет разложения молекул CrO_2Cl_2 в газовой фазе или в адсорбционном слое. На второй стадии

резко возрастал поток частиц Cl , Cl_2 и O_2 . Причиной ускорения процесса явилась термическая активация реакции разложения CrO_2Cl_2 , вызванная локальным нагревом поверхности вследствие поглощения излучения осадком, образовавшимся на первой стадии. Самоускорение происходило до тех пор, пока толщина осадка не становилась больше характерной толщины поглощающего слоя. За этим следовала третья стадия, характеризующаяся стационарной скоростью осаждения при новой повышенной температуре поверхности. Судя по тому, что осадок содержал Cr_2O_3 , а в газовой фазе был зарегистрирован O_2 , на второй и третьей стадиях наряду с осаждением имело место термическое разложение CrO_2 , которое протекает при температуре выше 400°C . При интенсивности излучения менее 1 Вт/см^2 осаждался только диоксид.

Эксперименты, проведенные с излучением эксимерного лазера ($\lambda = 193\text{ нм}$) при давлении CrO_2Cl_2 13 Па , показали, что состав осадка можно регулировать, добавляя в газовую фазу HCl : при давлении HCl $26,6\text{ кПа}$ осадок имеет состав $\text{CrO}_{0,83}$, а в отсутствие хлорида водорода — $\text{CrO}_{1,5}$ [155].

Пленки WO_3 или Fe_3O_4 осаждали при облучении ($\lambda = 308\text{ нм}$) смеси NO_2 с $\text{W}(\text{CO})_6$ или $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в реакторе, нагретом до 50°C [156]. К карбонилам добавляли инертный газ (Ne или He), парциальное давление которого составляло $70\text{—}90\text{ кПа}$. Осаждение WO_3 протекало с большей скоростью, чем Fe_3O_4 , поскольку сечение поглощения $\text{W}(\text{CO})_6$ почти на 2 порядка превышает сечение поглощения $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Нитрид алюминия осаждали на установке параллельной конфигурации из смеси AlMe_3 с NH_3 ($\lambda = 193\text{ нм}$) [150]. Аммиак вступал в реакцию при температуре подложки выше 100°C и по мере ее повышения до 400°C мольная доля AlN в осадке возрастала почти линейно, достигая 1. При $400\text{—}500^\circ\text{C}$ осаждался практически чистый нитрид.

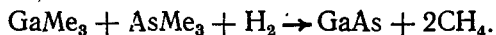
Аморфные пленки нитрида кремния получали на установках параллельной конфигурации из смеси SiH_4 с NH_3 [157]. Для этого использовали излучение CO_2 -лазера мощностью до 160 Вт ($\lambda = 10,6\text{ мкм}$). Температура Si -подложки составляла $250\text{—}450^\circ\text{C}$, давление в реакторе — $1,33\text{—}2,0\text{ кПа}$. Соотношение $\text{Si}:\text{N}$ в осадке зависело от соотношения реагентов и при $\text{SiH}_4:\text{NH}_3 = 1000$ было равно 1,2. В ИК-спектре осадка найдены полосы, характерные для связей Si—N , Si—H , Si—O и N—H . Содержание в осадке водорода падало с увеличением температуры подложки. Скорость осаждения была невелика (15 нм/мин) и не менялась с температурой.

В работе [158] для получения покрытий использовали маломощный ArF -лазер ($W = 0,2\text{ Вт}$). Скорость осаждения покрытий на площади $7,5\text{ см}^2$ не зависела от температуры подложки ($200\text{—}600^\circ\text{C}$) и составляла 5 нм/мин . Аналогичное исследование [14] показало, что скорость осаждения может достигать 70 нм/мин (температура подложки $200\text{—}425^\circ\text{C}$, давление в реакторе 266 Па , расход газов (в $\text{см}^3/\text{с}$): SiH_4 — 10, NH_3 — 10, N_2 — 50). Отношение $\text{Si}:\text{N}$ в осадке было меньше 1, содержание водорода — $20\text{—}30\text{ ат.}\%$, а содержание кислорода не превышало $5\text{ ат.}\%$.

Осаждение фосфида индия из триметильных соединений (на подложках из Si , InP , InGaAs и GaAs) осуществляли с помощью эксимерного лазера ($E = 100\text{—}200\text{ мДж}$, $\tau = 15\text{ нс}$, $\nu = 20\text{ Гц}$) [159—161]. При $T_{\text{п}} = 323^\circ\text{C}$, общем давлении $0,8\text{ кПа}$ и расходе $\text{Me}_3\text{InPMe}_3$ — 9, PMe_3 — 38, H_2 — 150, He — $230\text{ см}^3/\text{с}$ была изучена зависимость характера осаждения от длины волны. При 351 нм реагенты были прозрачны, однако образовывалось небольшое количество осадка, состоящего из In и O . Излучение с $\lambda = 248\text{ нм}$ поглощалось InMe_3 , поэтому осаждался в основном индий. При 193 нм оба реагента сильно поглощали излучение и осаждался InP . Типичная скорость осаждения составляла $0,03\text{ нм/имп}$. Состав осадка зависел от флюенса фотонов: при $0,01\text{—}0,03\text{ Дж/см}^2$ имел место дефицит фосфора, а при $0,1\text{—}0,3\text{ Дж/см}^2$ образовывался осадок стехиометрического состава (InP). Осадок, полученный при низкой ве-

личине флюенса, по своей структуре был аморфным, а при величине более 0,1 Дж/см² — поликристаллическим, с размером зерна 5—40 нм.

Арсенид галлия осаждали по реакции [143]



Парциальное давление GaMe_3 , AsMe_3 и H_2 составляло соответственно 8,6; 13 и 20 кПа. Подложку из SiO_2 нагревали в фокальном пятне ($d=0,6$ мм) до 600—900°С излучением CO_2 -лазера мощностью 2—3 Вт в течение 2—12 с. При $W=3$ Вт осаждение происходило в кольце вокруг центра луча, причем осадок не был сплошным даже при достижении толщины в несколько микронетров. Скорость осаждения составляла 15—50 нм/с. Состав осадка менялся в зависимости от условий облучения от $\text{GaAs}_{0,37}$ до $\text{GaAs}_{2,4}$.

В работах [162, 163] осаждение GaAs осуществляли при атмосферном давлении из смеси AsH_3 и GaMe_3 (или GaEt_3), нагревая подложки из монокристаллических Si или GaAs до 500°С лучом Ar^+ -лазера ($I=1,5\div 35$ кВт/см²) [162, 163]. При сканировании лучом получали полоски шириной от 1,5 до 500 мкм и толщиной от 20 нм до 4 мкм. Автоэпитаксию отмечали при скорости роста менее 2 нм/с (высокая скорость сканирования и малая экспозиция за один цикл сканирования).

Ступенчатый послойный рост GaAs происходил при прерывистой подаче смеси GaMe_3 , AsH_3 и H_2 (общее давление 1 кПа) с длительностью цикла 4 с [164]. Излучением Ar^+ -лазера прерывисто нагревали участок подложки до 200—500°С. В таком процессе доля осажденного Ga составляла 1,0, причем энергия активации была такой же, как и в отсутствие облучения (87 кДж/моль). Предложена модель ступенчатой послойной эпитаксии, которая предполагает фотокаталитическое разложение GaMe_3 только на поверхностных атомах As (но не Ga).

Автоэпитаксию GaAs в газовой смеси $\text{AsCl}_3\text{—Ga—H}_2$ изучали, используя эксимерные KrCl- , KrF- , XeCl- , или XeF- лазеры при $\nu=5\div 70$ Гц [165]. Только излучение с $\lambda=249$ нм ускоряло процесс (например, при $T_{\text{п}}=600^\circ\text{C}$ и $W=1,7$ Вт почти в 4 раза), причем скорость осаждения была пропорциональна мощности излучения и составляла 0,6—1,4 нм/с. Причиной ускорения является, по-видимому, лазерохимическое восстановление AsCl_3 водородом до AsCl , что косвенно подтверждает вид спектров поглощения в ИК-области.

В заключение следует отметить, что существует три основных способа осаждения соединений: 1) совместное осаждение простых веществ, входящих в состав осаждаемого соединения (например, из смеси SiH_4 с C_2H_4 или GaMe_3 с AsH_3); 2) соосаждение газообразного в условиях эксперимента вещества (кислород, азот), с другим осаждаемым веществом (например, из смесей ZnMe_2 с NO_2 и SiH_4 с NH_3); 3) разложение сложного соединения при сохранении связи между осаждаемыми элементами (например, CrO_2Cl_2 или $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$). Формально к последнему способу относятся реакции с участием MeSiCl_3 , Me_2SiCl_2 , $\text{Me}_3\text{InPMe}_3$, но на самом деле эти соединения предварительно разлагаются в газовой фазе и по существу такие реакции следует отнести к первому способу.

В. ОСОБЕННОСТИ ИНДУЦИРУЕМЫХ ЛАЗЕРОМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОСАЖДЕНИЯ

Рассмотренные экспериментальные данные позволяют выявить некоторые особенности индуцируемых лазером химических реакций осаждения из газовой фазы.

1. Для осуществления таких реакций необходимо излучение с определенной длиной волны. Для перевода молекул на высшие колебательные уровни длина волны излучения должна находиться в относительно узком интервале значений (порядка 0,1 мкм). Например, для разложения таким способом силана годится излучение с $\lambda=10,59$ мкм, а уже при 10,55 мкм лазерохимическая реакция не происходит. Напротив, для перевода молекул в возбужденное электронное состояние существует огра-

нение лишь по максимальной длине волны (по минимальной энергии фотонов). Экспериментальные данные указывают, что в этом случае целесообразно использовать фотоны с энергией, в 1,2—2,0 раза превосходящей энергию связи.

2. Существуют резко выраженные пороговые значения основных параметров процесса осаждения: интенсивности излучения, концентрации реагентов, длительности импульсов и частоты их повторения. Ниже этих значений могут протекать только газофазные реакции, которые, вероятно, имеют собственные ограничения.

3. Осаждение легче всего происходит при облучении подложки, причем вблизи пороговых параметров наблюдается предзародышеобразование, т. е., по-видимому, образование ничтожного количества нового вещества за счет поверхностной энергии инородной подложки. Еще одной возможностью осуществления процесса является облучение газа вблизи подложки, когда последняя служит для «стока» генерируемых активных частиц. Наконец, труднее всего идет процесс в реакционной зоне в отсутствие каких-либо поверхностей, поскольку гомогенное зародышеобразование требует относительно высокого пересыщения.

4. Перераспределение поглощенной лазерной энергии до начала химических превращений приводит к нагреву газа и переходу процесса на известный термохимический путь. Сходным образом поглощение излучения образовавшимся осадком делает вероятным переход от лазерохимического механизма к лазеротермическому (примером служит разложение оксихлорида хрома). Если ни подложка, ни осадок не поглощают излучение, то скорость процесса не чувствительна к температуре подложки, что формально означает нулевое значение кажущейся энергии активации.

5. При осаждении соединений их состав зависит не только от соотношения исходных реагентов, но и от сравнительной фотоактивности последних, что создает дополнительный «рычаг» для регулирования свойств получаемого вещества.

6. В особых условиях лазерное излучение вызывает образование плазмы либо за счет оптического пробоя газа, либо за счет эмиссии фотоэлектронов из облучаемой подложки, так что осаждение становится собственно плазмохимическим.

Следует отметить, что перечисляя эти особенности, автор имел в виду реакции традиционного химического осаждения из газовой фазы.

VI. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНДУЦИРУЕМЫХ ЛАЗЕРОМ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ

Рассмотренные реакции применяют в основном для получения тонких порошков [166—175], аморфных, поли- и монокристаллических пленок (слоев, покрытий) [19, 57, 150, 165, 176—180], узких полосок неограниченной протяженности [50, 123, 133, 154, 181—183], регулярных поверхностных структур [184—186], заготовок для вытягивания оптических волокон [187, 188]. Потенциально эти продукты могут быть использованы в области порошковой металлургии, солнечной энергетики, микроэлектроники, радиотехники, прикладной оптики, технологии защитных и декоративных покрытий. В каждой из этих областей новому технологическому приему придется конкурировать, как правило, с несколькими хорошо отработанными и интенсивно развивающимися технологиями. Так, для получения тонких монодисперсных порошков успешно используют ряд способов осаждения из жидкости, газа и плазмы [189]. В микроэлектронике для нанесения поверхностных структур применяют ультрафиолетовую и рентгеновскую литографию, а для получения сплошных пленок — химические реакции с газообразными реагентами, в том числе химическое осаждение из газовой фазы [190], а также ионную имплантацию [191]. При изготовлении элементов на основе α -Si:H основным конкурентным способом является плазмохимическое осаждение [192]. Для получения оптических покрытий пользуются целым набором методов:

физическим [193] и химическим [194] осаждением, в том числе распылением в тлеющем разряде, ионно-лучевым и магнетронным распылением [195], лазерным испарением [196].

Отсутствие необходимых данных не позволяет провести сравнительную экономическую оценку различных методов. Согласно оценки [169], себестоимость производства 1 кг порошков кремния, его карбида и нитрида на установке производительностью 50 т/год с использованием CO_2 -лазера мощностью 1,5 кВт составит от 5 до 25 долларов (большой интервал значений вызван разной стоимостью силана, вклад которой значителен). Производство таких порошков могло бы быть экономически выгодным при многочасовой (в идеале многосуточной) работе лазера, но это пока невозможно.

В связи с изложенным выше нам представляется маловероятным сколько-нибудь заметное практическое использование индуцируемого лазером химического осаждения в обозримом будущем. Несколько более оптимистично можно оценить возможность маломасштабного применения этого метода при изготовлении заказных интегральных схем [197] и для ремонта фотошаблонов [198]. Вероятными путями развития метода могут быть: 1) увеличение числа осаждаемых веществ; 2) создание новых способов получения изделий относительно сложной формы, например, труб, стаканов, пружин и т. п.; 3) разработка устройств для получения покрытий как на плоских поверхностях площадью более 100 см², так и на неплоских изделиях (сферы, стержни, трубы и т. д.); 4) выявление новых приемов управления структурой осаждаемого материала; 5) усовершенствование методики осаждения с целью повышения однородности свойств изделий и воспроизводимости результатов; 6) углубление представлений о механизме осаждения и моделирование конкретных процессов.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные успехи в исследовании индуцированных лазером химических процессов относятся к реакциям разложения газообразных гидридов, металлоорганических соединений и карбониллов. Две разновидности процесса — лазеротермические и лазерохимические реакции — находятся в быстром развитии и в определенном смысле дополняют друг друга [199]. Важным преимуществом лазеротермических процессов является кратковременность и локальность нагрева подложки. Это в значительной мере предотвращает необратимые термические превращения (деструкцию, рекристаллизацию подложки и т. п.), снижает опасность образования нежелательных порошкообразных осадков, а также создает возможность интенсификации массообмена в зоне осаждения. Однако главные успехи, как представляется, будут связаны с лазерохимическими реакциями в УФ-области спектра, где можно подобрать энергию фотонов, достаточную для разрыва химической связи.

Отдельным научным направлением представляется исследование внутримолекулярной селективности процессов осаждения, достигаемой, например, посредством двухступенчатой ИК — УФ-диссоциации молекул [200]. Большие возможности кроются в применении сверхкоротких (фемтосекундных) лазерных импульсов [201] и многоволнового излучения лазеров на смеси галогенидов инертных газов [202].

ЛИТЕРАТУРА

1. Lydtin H. // Chem. Vapor Deposit.: Proc. 3 Intern. Conf. 1972. P. 121.
2. Berg R. S., Mattox D. X. // Chem. Vapor Deposit. Proc. 4 Intern. Conf. 1973. P. 196.
3. Anderson M. // Microelectr. and Reliab. 1973. V. 12. P. 177.
4. Ronn A. M., Earl B. L. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 45. P. 556.
5. Christen P., Lakin K. M. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 32. P. 254.
6. Steen W. M. // Adv. Surf. Coating Techn. Proc. Intern. Conf. London, 1978.
7. Hansbusa M., Namiki A. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. P. 626.
8. Allen S. D. // IEEE/OSA Conf. Laser Eng. and Appl. Washington, 1979. P. 43.
9. Федосеев Д. В., Дорохович В. П., Лаврентьев А. П. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. С. 1796.

10. Ehrlich D. J.//J. Vac. Sci. and Technol. 1982. V. 21. P. 23.
11. Ehrlich D. J., Tsao J. Y.//Ibid. 1983. V. B1. P. 969.
12. Tsukada N. et al.//Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. P. 189.
13. Bauerle D.//Symposium on Laser Diagn. and Photochem. Process. Semiconductor Devices. Boston, 1982. N. Y., 1983. P. 19.
14. Boyer P. K. et al.//Ibid. P. 119.
15. Young R. T.//Symposium on Energy Beam-Solid Interact. and Transient Therm. Processing. N. Y., 1984. P. 217.
16. Rytz-Froidevaux Y. et al.//Appl. Phys. A. 1985. V. 37. P. 121.
17. Eden Y. G.//IEEE Circuits and Devices Mag. 1986. V. 2. P. 18.
18. Greene Y. E. et al.//Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. 1987. V. B27. P. 226.
19. Gianinoni I., Musci M.//Ibid. 1985. V. A239. P. 406.
20. Bauerle D.//Laser und Optoelektron. 1985. B. 17. S. 29.
21. Hanabusa M.//Kagaku kogaku. 1985. V. 49. P. 711.; РЖ Электроника. 1986, 5Г268.
22. Katayama A.//CEER Chem. Econ. and Eng. Rev. 1986. V. 18. P. 14.
23. Hanabusa M.//Rev. Laser Eng. 1984. V. 12. P. 526.
24. Hirose M., Yokoyama S.//Ibid. 1985. V. 13. P. 148.
25. Грунвальд Э., Дивер Д., Кин Ф. Мощная инфракрасная лазерохимия. М.: Мир, 1981. 135 с.
26. Дэйнен В., Янг Дж.//Индукцируемые лазером химические процессы. М.: Мир, 1984. С. 56.
27. Молин Ю. Н. и др.//Инфракрасная фотохимия. Новосибирск: Наука, 1985. 254 с.
28. Тесленко В. В.//Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1989. Т. 25. С. 1653.
29. Криворучко В. М. Получение тугоплавких соединений из газовой фазы. М.: Атомиздат, 1976. 120 с.
30. Раков Э. Г., Тесленко В. В. Химическое осаждение из газовой фазы. М.: Знание, 1988. 47 с.
31. Емяшев А. В. Газофазная металлургия тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1987. 207 с.
32. Tsao J. Y. et al.//Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. P. 559.
33. Osgood R. M., Gilden H. H.//Ann. Rev. Mater. Sci. V. 15. Palo Alto. 1985. P. 549.
34. Хэггерти Дж., Кеннон У.//Индукцируемые лазером химические процессы. М.: Мир, 1984. С. 183.
35. Пат. 59-162267 Япония//С. А. 1985. V. 102, 27032.
36. Пат. 154561 Европа//С. А. 1985. V. 103, 187368.
37. Пат. 4579750 США//С. А. 1986. V. 105, 15826.
38. Пат. 3442790 ФРГ//С. А. 1986. V. 105, 144609.
39. Пат. 56-45759 Япония//РЖХим. 1982. Т. 7. Л132.
40. Пат. 60-96759 Япония//С. А. 1985. V. 103, 164863.
41. Рябова Л. А. и др.//VI Всесоюз. конф. по росту кристаллов. Ереван: Наука, 1985. Т. II. С. 204.
42. Заявка 2548218 Франция//С. А. 1985. V. 103, 31249.
43. Meguro T. et al.//Reza Kagaku Kenkun. 1984. V. 6. P. 207; С. А. 1985. V. 102, 157578.
44. Пат. 60-240122 Япония//С. А. 1986. V. 104, 160051.
45. Пат. 61-30028 Япония//С. А. 1986. V. 105, 89147.
46. Заявка 60-152023 Япония//РЖЭлектроника. 1986. 8Г153.
47. Заявка 59-208055 Япония//РЖРадиотехника. 1986. 4Е548.
48. Hanabusa M.//Techn. Rdsch. 1985. B. 77. S. 46.
49. Заявка 60-53015 Япония//РЖЭлектроника. 1986. 8А225.
50. Федосеев Д. В., Варшавская И. Г.//V Всесоюз. совещ. по нерезонансному взаимодействию оптического излучения с веществом: Тез. докл. Л.: Наука, 1981. С. 285.
51. Fedoseev D. V., Varshavskaya I. G.//Nachtrag. Tagungsbd. 8. Tag. «Hochvakuum. Glasflaschen/Dünne Schichten». Dresden, 1984. S. 84.
52. Веркова А. В. и др.//Тр. конф. по электронной технике. Сер. Электроника СВЧ. 1981. Вып. 1 (164). С. 38.
53. Leyendecker G. et al.//Appl. Phys. Lett. 1981. V. 39. P. 921.
54. Bauerle D., Leyendecker G.//Appl. Phys. B. 1983. V. 28. P. 267.
55. Пат. 226907 ГДР//С. А. 1985. V. 104, 91562.
56. Рябова Л. А., Калафати Ю. Д., Сербинов И. А. и др.//Поверхность. 1987. № 1. С. 141.
57. Bilenchi R. et al.//J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 6479.
58. Hanabusa M.//Thin Solid Films. 1983. V. 107. P. 227.
59. Baranauskas V. et al.//Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. P. 930.
60. Andreatta R. W. et al.//Ibid. 1982. V. 40. P. 183.
61. Bauerle D.//Ibid. 1982. V. 40. P. 819.
62. Andreatta R. W. et al.//J. Vac. Sci. and Technol. 1982. V. 20. P. 740.
63. Bauerle D.//Appl. Phys. A. 1983. V. 30. P. 147.
64. Gattuso T. R. et al.//Symposium on Laser Diagn. and Photochem. Process. Semiconductor Devices. Boston, 1982. N. Y., 1983. P. 215.
65. Bilenchi R. et al.//Ibid. P. 199.
66. Bilenchi R. et al.//Chem. Vapor Deposit: Proc. 4 Eur. Conf. Eindhoven, 1984. P. 194.
67. Yamada A., Konagai M., Takahashi K.//Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Pt 1. P. 1586.
68. Meunier M. et al.//J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 59—60. P. 699.
69. Flint J. H. et al.//Laser Assisted Deposit, Etching and Doping. N. Y., 1984. P. 66.

70. Meunier N. et al.//Symposium on Laser-Control. Chem. Process. of Surf. Boston, 1983. N. Y., 1984. P. 397.
71. Pauleau Y. et al.//Ibid. P. 41.
72. Imler W. R.//Laser-assisted chemical vapor deposition of hydrogenated amorphous silicon alloys. Berkeley, Univ. California, 1986. 92 p. C. A. 1987. V. 106. 76848.
73. Jasinski J. M., Estes R. D.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 117. P. 495.
74. Leyendecker G. et al.//J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 157.
75. Gianinoni I., Musci M.//J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 77—78. Pt 2. P. 743.
76. Bilenchi R. et al.//Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. P. 279.
77. Branz H. M. et al.//Ibid. 1986. V. 48. P. 171.
78. Yoshikawa A. et al.//15 Conf. Solid State Devices and Mater. Tokyo, 1983. P. 40.
79. Пат. 60-107824 Япония//С. А. 1986. V. 104. 13704.
80. Пат. 60-109220 Япония//С. А. 1986. V. 104. 27425.
81. Meguro T. et al.//Jap. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. Pt 1. P. 524.
82. Toshihiro T. et al.//Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. P. 971.
83. Osmundsen J. F. et al.//J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 2921.
84. Ishikawa Y. et al.//Appl. Phys. Japan. 1986. V. 55. P. 1177.
85. Blazejowski J., Lampe F. W.//J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 2283.
86. Stuke M., Fantoni R.//Laser Spectrosc. Proc. 7th Intern. Conf. Berlin, 1985. P. 414.
87. Houle F. A., Jones C. R., Baum T. H.//Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. 204.
88. Moylan C. R., Baum T. H., Jones C. R.//Appl. Phys. A. 1986. V. 40. P. 1.
89. Baum T. A., Jones C. R.//Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. P. 538.
90. Chen C. J., Osgood R. M.//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 327.
91. Bakke A. M. W.//J. Mol. Spectr. 1972. V. 41. P. 1.
92. Rytz-Froidevaux Y. et al.//Appl. Phys. A. 1982. V. 27. P. 133.
93. Wood T. H. et al.//Laser Diagn. and Photochem. Proc. Semiconductor Devices. N. Y., 1983. P. 35.
94. Wood T. H.//Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. P. 409.
95. Brueck S. R. J., Ehrlich D. J.//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1678.
96. Osgood R. M., Ehrlich D. J.//Opt. Lett. 1982. V. 7. P. 385.
97. Chen C. J., Osgood R. M.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 1705.
98. Rytz-Froidevaux Y. et al.//Phys. Lett. A. 1981. V. 84. P. 216.
99. Ehrlich D. J., Osgood R. M., Deutsch T. F.//Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38. P. 946.
100. Deutsch T. F. et al.//Ibid. 1979. V. 35. P. 175.
101. Ehrlich D. J. et al.//IEEE J. Quant. Electr. 1980. V. 16. P. 1233.
102. Chen C. J., Osgood R. M.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 98. P. 363.
103. Chen C. J. et al.//Microsc. Semicond. Mater.: Proc. Inst. Phys. Conf. Oxford, 1983. P. 149.
104. Ehrlich D. J., Osgood R. M.//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 79. P. 381.
105. Rodot M., Bourre J. E.//Vide. Chouches Minees. 1985. V. 40. P. 339.
106. Higashi G. S., Fleming C. G.//Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. P. 1051.
107. Higashi G. S., Rothberg L. J.//J. Vac. Sci. and Technol. 1985. V. B3. P. 1460.
108. Higashi G. S. et al.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 115. P. 167.
109. Motooka T. et al.//J. Appl. Phys. 1985. V. 58. P. 4397.
110. Iversen W. R.//Electronics. 1986. V. 59. № 7. P. 18.
111. Rytz-Froidevaux Y. et al.//Symposium Laser Diagn. and Photochem. Process Semiconductor Devices. N. Y., 1983. P. 29.
112. Aylett M. R., Haigh J.//Ibid. P. 177.
113. Braichotte D., Van der Bergh H.//Helv. phys. acta. 1986. V. 59. P. 1014.
114. Geohegan D. B. et al.//Symposium Laser-Control. Chem. Proc. of Surf. N. Y., 1984. P. 93.
115. Chiu M. S., Shen K. P., Ku Y. K.//Appl. Phys. B. 1985. V. 37. P. 63.
116. Solanski R. et al.//Appl. Phys. Lett. 1982. V. 41. P. 1048.
117. Mayer T. M., Fisanick G. J.//J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 8462.
118. Flynn D. K., Steinfeld J. I., Sethi D. S.//Ibid. 1986. V. 59. P. 3914.
119. Yokoyama H. et al.//Appl. Phys. A. 1985. V. 37. P. 25.
120. Creighton J. R.//J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 410.
121. Jervis T. R., Newkirk L. R.//J. Mater. Res. 1986. V. 1. P. 420.
122. Allen S. D., Trigubo A. B.//J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 1641.
123. Allen S. D. et al.//Symposium on Laser Diagn. and Photochem. Process. Semiconductor Devices. Boston, 1982. N. Y., 1983. P. 207.
124. Allen S. D. et al.//J. Appl. Phys. 1985. V. 58. P. 327.
125. Allen S. D. et al.//Symposium on Laser-Control. Chem. Proc. Surf. N. Y., 1984. P. 1.
126. Zhang G. Q. et al.//J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 673.
127. Allen S. D.//Mater. Sci. Res. 1984. V. 17. P. 397.
128. Ehrlich D. J. et al.//J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 2039.
129. Kitai A., Wolga G. J.//Symposium Laser Diagn. and Photochem. Proc. Semiconductor Devices. Boston, 1983. N. Y., 1983. P. 141.
130. Jackman R. B. et al.//J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 2031.
131. Kislov N. A. et al.//Laser/Optoelektronik 7. Berlin, 1986. P. 455.
132. Allen S. D.//J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 6501.
133. Krauter W. et al.//Appl. Phys. A. 1983. V. 31. P. 13.
134. Jervis T. R.//J. Appl. Phys. 1985. V. 58. P. 1400.
135. Petzoldi F. et al.//Appl. Phys. A. 1984. V. 35. P. 155.
136. Allen S. D. et al.//J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 1653.
137. Schröder H., Kompa K. L., Masci D.//Appl. Phys. A. 1985. V. 38. P. 227.

138. Пат. 3526830 ФРТ//С. А. 1986. V. 105, 138403.
139. George P. M., Beauchamp J. L.//Thin Solid Films. 1980. V. 67. P. L25.
140. Салун В. С., Канаев И. Ф. и др.//Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 13. С. 823.
141. Suyata Y. et al.//Amer. Ceram. Soc. Bull. 1985. V. 64. P. 1356.
142. Shaapur F., Allen S. D.//J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 470.
143. Allen S. D. et al.//J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 20. P. 469.
144. West G. A. et al.//Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. P. 476.
145. West G. A. et al.//J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. A3. P. 2278.
146. West G. A. et al.//Conf. Lasers and Electro-Opt. Baltimore. Washington, 1985. P. 284.
147. Gupta A., West G.-A., Beeson K. W.//J. Appl. Phys. 1985. V. 58. P. 3573.
148. Solanski R., Collins G. J.//Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. P. 662.
149. Solanski R. et al.//Ibid. 1983. V. 43. P. 454.
150. Demiryont H. et al.//J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 3235.
151. Boyer P. K. et al.//Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. P. 716.
152. Tate A. et al.//Appl. Phys. A. 1985. V. 38. P. 221.
153. Kim H. M. et al.//Chem. Vapor Deposit.: Proc. 8th Intern. Conf. 1981. P. 258.
154. Rice G. W.//J. Amer. Ceram. Soc. 1987. V. 70. P. 117.
155. Arnone C. et al.//Appl. Phys. 1986. V. 48. P. 1018.
156. Chiu M. S. et al.//Lasers Manuf. Proc. 2nd Intern. Conf.: Birmingham, 1985, Amsterdam, 1985. P. 295.
157. West C. A., Gupta A.//Symposium on Laser-Control Chem. Proc. of Surfaces. Boston, 1983. N. Y., 1984. P. 61.
158. Deutsch T. F. et al.//Symposium on Laser Diagn. and Photochem. Proces. Semiconductor Devices. Boston, 1982. N. Y., 1983. P. 129.
159. Donnelly V. M. et al.//J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. A4. P. 716.
160. Donnelly V. M. et al.//Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 951.
161. Donnelly V. M. et al.//J. Appl. Phys. 1985. V. 58. P. 2022.
162. Bedair S. M. et al.//Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. P. 174.
163. Karam N. H. et al.//Ibid. 1986. V. 49. P. 880.
164. Doi A. et al.//Ibid. 1986. V. 49. P. 785.
165. Nishizawa J. et al.//J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 1939.
166. Pan E. T. S. et al.//Appl. Opt. 1987. V. 26. P. 70.
167. Sheppard L. M.//Adv. Mater and Process. Inc. Metal Progr. 1987. V. 131. № 4. P. 53.
168. Cannon W. R. et al.//J. Amer. Ceram. Soc. 1982. V. 65. P. 330.
169. Haggerty J. S.//Intern. Conf. on Ultrastructure Proc. of Ceramics, Glasser and Composites. N. Y., 1983. P. 353.
170. Flint J. H. et al.//Aerosol Sci. Technol. 1986. V. 5. P. 249.
171. Пат. 4548798 США//РЖРадиотехника. 1986. 9Е676П.
172. Пат. 4558017 США//С. А. 1986. V. 104, 134881.
173. Gupta A., Yardley J. T.//Appl. Lasers to Indust. Chem.: Proc. SPIE, Bellingham, 1984. P. 131.
174. Gupta A. et al.//Laser Assisted Deposit and Dopping. Bellingham, WA, 1984. P. 94.
175. Rice G. W.//J. Amer. Ceram. Soc. 1986. V. 69. P. 183.
176. Пат. 61-12868 Япония//С. А. 1986. V. 105, 15829.
177. Пат. 61-84379 Япония//С. А. 1986. V. 105, 138680.
178. Пат. 60-92474 Япония//С. А. 1986. V. 104. 93772.
179. Sabin E. W.//Proc. Electrochem. Soc. 1986. V. 86-4. P. 284. С. А. 1986. V. 104. 235164.
180. Demiryont H., Thompson L. R.//Appl. Opt. 1986. V. 25. P. 1311.
181. Hermann I. P. et al.//Symposium on Laser Diagn. and Photochem. Process Semiconductor Devices. Boston, 1982. N. Y., 1983. P. 9.
182. Du Y. C., Kempfer U., Piglmayer K.//Appl. Phys. A. 1986. V. 39. P. 167.
183. Liu Y. S. et al.//J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. B3. P. 1441.
184. Gilden H. H. et al.//Symposium on Laser-Control Chem. Proc. of Surfaces. N. Y., 1984. V. 29. P. 139.
185. Заявка 60-107824 Япония//РЖХим. 1986, 12Л38П.
186. Пат. 60-126820 Япония//С. А. 1986. V. 104, 27062.
187. Morse T. F. et al.//J. Lightwave Technol. 1986. V. 4. P. 151.
188. Заявка 58-41760 Япония//РЖХим. 1985, 24М296П.
189. Haruta M., Delmon B.//J. Chim. Phys. 1986. V. 83. P. 859.
190. Reichmanis E., Thompson L. E.//Ann. Rev. Mater. Sci. 1987. V. 17. P. 235.
191. Gibbons J. F.//Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1987. V. B21. P. 83.
192. Ендриховский С. А. и др.//Обзоры по электронной технике. Сер. 6. 1986. Вып. 1 (1170). 60 с.
193. Введенский В. Д., Рязанский В. П., Салищев Г. С.//Опт.-механ. пром-сть. 1987. № 9. С. 47.
194. Грибов Б. Г. и др.//Там же. 1986. № 5. С. 47.
195. Martin P. J.//J. Mater. Sci. 1986. V. 21. P. 1.
196. Brauns R. et al.//Opt. acta. 1986. V. 33. P. 545.
197. Electron Prod. and Pruftechn. 1987. № 4. S. 26.
198. Tison J. K., Cohen M. G.//Solid State Technol. 1987. V. 30. P. 113.
199. Тесленко В. В.//Химия плазмы. 1989. Вып. 16. С. 98.
200. Ораевский А. Н.//Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. С. 102.
201. Migus A., Antonetti A., Orszag A.//Recherche. 1987. V. 18. P. 432.
202. Sauerbrey R. A., Nighan W. L., Tittel K.//IEEE J. Quantum Electron. 1986. V. 22. P. 230.