

УДК 621.315.592

НАПРЯЖЕНИЕ И АДГЕЗИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК 3С–SiC, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

© 2012 г. Т. М. Ткачева, Л. М. Иванова*, К. Д. Демаков*, М. Н. Шахов
МАДИ,

*НИЦ «Курчатовский институт»,

Поликристаллические пленки 3С–SiC на кремнии выращены методом CVD путем термического разложения метилтрихлорсилана в водороде при температуре 1000—1250 °С. Определены условия проведения процесса, при которых получены однородные с зеркальной поверхностью слои 3С–SiC с хорошей адгезией. Методом рентгеновской топографии исследована дефектная структура подложки монокристаллического кремния с нанесенной пленкой 3С–SiC. Установлено, что на всех проекционных топограммах контраст от упругих напряжений в точности повторяет морфологию пленки. Приповерхностные поля упругих напряжений в подложке уменьшаются по мере повышения температуры выращивания пленки 3С–SiC. Показано, что гетероструктура 3С–SiC очень чувствительна к термообработке.

Ключевые слова: поликристаллический карбид кремния, 3С–SiC, пленки, CVD, адгезия, напряжения.

Введение

Карбид кремния является перспективным полупроводниковым материалом, электрические свойства которого способны обеспечить создание твердотельных приборов, обладающих тепловой, химической и радиационной стойкостью. В настоящее время большое внимание уделяется одному из политипов карбида кремния — карбиду кремния кубической модификации (3С–SiC). Это объясняется тем, что из всех политипов карбида кремния он получается при более низких температурах (1000—1700 °С). Кроме того, для его получения в виде моно- и поликристаллических пленок может быть использован метод осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition — CVD). Особенно привлекательным является гетеропереход 3С–SiC/Si в связи с перспективой использования этой гетеропары для создания высокоэффективного широкозонного эмиттера в диодах и гетеротранзисторах на базе кремния [1].

Получение поликристаллических пленок карбида кремния методом CVD позволяет снизить температуру выращивания до 900—1300 °С. Снижение температуры роста способствует уменьшению плотности дислокаций, а также процессов автолегирования, но не позволяет избавиться от упругих напряжений, которые могут в дальнейшем при работе в высокотемпературных условиях вызвать структурные нарушения слоев.

Ниже рассмотрены результаты исследования влияния температуры и концентрации исходного компонента на структуру тонких слоев поликристаллического 3С–SiC, осажденных на кремниевую подложку, а также влияние температурных обработок на процесс релаксации упругих напряжений в кремниевых подложках с выращенной пленкой карбида кремния.

Методика эксперимента

Исследовали поликристаллические пленки карбида кремния кубической модификации, полученные методом термического разложения паров метилтрихлорсилана (МТХС) в атмосфере водорода при атмосферном давлении. Установка и методика проведения опытов описаны в работах [2, 3]. В качестве подложек использовали полированные пластины монокристаллов кремния марки КЭФ–4,5 с ориентацией (100) и размером 10 × 10 мм². Было проведено три серии опытов в интервале температур 1000—1250 °С для концентраций МТХС $C_i = 1,14, 0,76, 0,5$ г/л. Параметры процесса выращивания представлены в табл. 1.

Свойства пленок исследовали с помощью методов электронной растровой микроскопии, электронографии, эллипсомерии. Кроме того, использовали методы проекционной и секционной трансмиссионной рентгеновской топографии, метод съемки двухкристалльных кривых качания в схеме Лауэ (отражение [220]). Радиус кривизны пластин измеряли с

использованием двухкристального рентгеновского спектрометра. Образцом сравнения являлась пластина кремния без пленки.

Для изучения влияния термообработки на релаксацию упругих напряжений в пленках проводили изотермический отжиг в атмосфере гелия при 600 и 1000 °С в течение 20, 60 и 120 мин. Охлаждение осуществляли вместе с кварцевой ампулой на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Главными параметрами, определяющими процесс роста пленок поликристаллического 3С-SiC, являются температура процесса и концентрация МТХС в водороде. Увеличение температуры подложки и концентрации МТХС приводит к возрастанию скорости осаждения SiC (см. табл. 1, серии 1 и 2). В интервале температур 1050—1250 °С скорость осаждения увеличивается в 2,5—3 раза, составляя 0,065—0,19 и 0,02—0,053 мг/мин для концентраций C_1 и C_2 соответственно. Аналогичное влияние на скорость осаждения оказывает и изменение концентрации МТХС в водороде. Например, увеличение концентрации с 0,76 до 1,14 г/л приводит к возрастанию скорости осаждения более чем в три раза для температуры 1250 °С (от 0,053 до 0,19 мг/мин).

Толщину пленок 3С-SiC оценивали по скорости их осаждения; в зависимости от температуры, концентрации паров МТХС и продолжительности роста толщина пленок изменялась в пределах 0,1—1,1 мкм.

Толщину более тонких пленок 3С-SiC определяли эллипсометрическим методом [4]. В этом случае на пленках наблюдали интерференционный эффект. В зависимости от толщины слоя карбида

кремния цвет пленки изменялся от фиолетового до красно-коричневого. Ниже приведены цвета, наблюдавшиеся для пленок 3С-SiC, выращенных на кремниевой подложке и имевших толщину от 32 до 283 нм.

Толщина, нм	Цвет пленки
30—35	Бесцветная
100—105	Синий
110—115	Голубой
160—165	Бледно-зелено-голубой
265—285	Оранжевый

На рис. 1 показана структура поверхности полученных пленок. Пленки, полученные в 1-й и 2-й сериях опытов, имели серый цвет и шероховатую поверхность. Для всех пленок, выращенных в этих условиях ($T = 1000\div 1200$ °С, концентрации C_1 и C_2) наблюдали отслаивание пленки 3С-SiC от кремниевой подложки (см. рис. 1, а). Исключение составляли пленки, выращенные при температуре 1250 °С и концентрации МТХС 1,14 г/л, которые имели хорошую адгезию с поверхностью подложки.

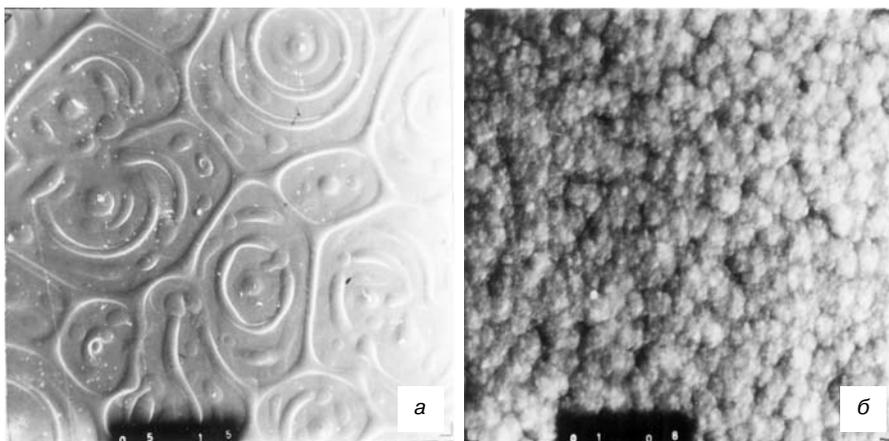


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей пленок 3С-SiC, выращенного на кремниевой подложке:
а — $C_2 = 0,76$ г/л, $T = 1170$ °С ($\times 50$); б — $C_3 = 0,5$ г/л, $T = 1100$ °С ($\times 3000$)

Таблица 1

Условия выращивания пленок 3С-SiC

Номер серии	Температура, °С	Концентрация МТХС в водороде, г/л	Время осаждения, мин	Масса, мг	Скорость осаждения, мг/мин	Толщина пленки, мкм
1	1050	1,14	30	1,95	0,065	0,61
	1100	1,14	20	1,45	0,072	0,45
	1200	1,14	25	3,65	0,146	1,1
	1250	1,14	10	1,90	0,19	0,6
2	1170	0,76	15	0,35	0,023	0,1
	1210	0,76	15	0,65	0,043	0,2
	1250	0,76	15	0,80	0,053	0,25
3	1100	0,5	30	<0,1	<0,2	<0,1
	1170	0,5	30	—	—	—
	1200	0,5	25	—	—	—



Рис. 2. Электронограмма отражения от пленки карбида кремния, полученной при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $C_2 = 0,76\text{ г/л}$

Отслаивание пленки карбида кремния от кремниевой подложки, по-видимому, связано с различным ходом температурной зависимости коэффициента теплового расширения для 3C-SiC и кремния [5]. При этом отслаивание происходит за счет появления в пленке 3C-SiC растягивающих напряжений при охлаждении от температуры осаждения до комнатной после окончания процесса роста. Одной из причин хорошей адгезии пленок без отслаивания при температуре выращивания $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, возможно, является большая однородность пленки по площади, а также большая толщина пленок, т. е. большая механическая прочность.

Пленки 3C-SiC с зеркальной поверхностью и хорошей адгезией с подложкой кремния были получены при самой низкой концентрации МТХС в водороде $C_3 = 0,5\text{ г/л}$ в интервале температур $1100\text{—}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рис. 1, б показана фотография поверхности пленки, выращенной при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пленка состоит из сросшихся между собой кристаллитов, размер которых не превышает 1 мкм . Толщина пленки составляет $\sim 280\text{ нм}$, пленка имеет оранжевый цвет [4].

Электронографическое исследование пленок на отражение показало, что в исследованных режимах осаждения наблюдается кристаллический карбид кремния кубической модификации. На рис. 2 приведена электронограмма пленки, полученной при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $C_2 = 0,76\text{ г/л}$.

Структурными дефектами пленок, как отчетливо видно при анализе проекционных топограмм (рис. 3), являются дислокации несоответствия в направлениях $[110]$, что характерно для 60-градусных дислокаций с плоскостью скольжения (111) . На всех проекционных топограммах контраст от упругих напряжений повторяет в точности морфологию пленки. Приповерхностные поля упругих напряжений в подложках уменьшаются от образца с температурой роста пленки $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ к образцу с температурой роста пленки $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На секционных топограммах (рис. 4) показано распространение упругих напряжений по глубине подложки: при температуре роста пленки $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ упругие напряжения сосредоточены в основном в приповерхностном слое подложки со стороны пленки до глубины $\sim 200\text{ мкм}$. При температуре выращивания пленки $1170\text{—}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ упругие напряжения пронизывают подложку насквозь. На фоне упругих напряжений возникает контраст, характерный для микровключений, размер которых достигает 70 мкм . Возможно, что это — микровключения карбида кремния.

После отжига образцов снимали кривые качания в трех точках образца: на расстоянии 1 мм от каждого края и в центре. По измерению полуширины кривой качания на половине высоты оценивали деформацию. Результаты приведены в табл. 2.

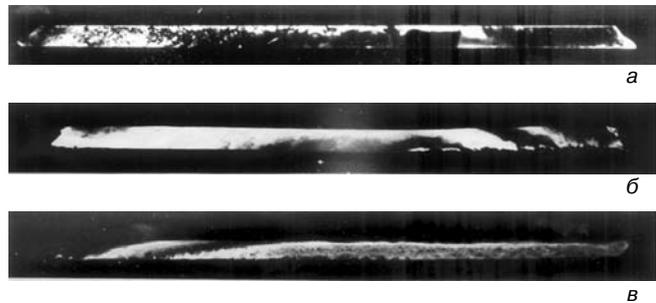


Рис. 4. Секционные топограммы поликристаллических пленок карбида кремния, выращенных при $C_3 = 0,5\text{ г/л}$ и различной температуре выращивания $T, ^{\circ}\text{C}$: а — 1100 ; б — 1170 ; в — 1200

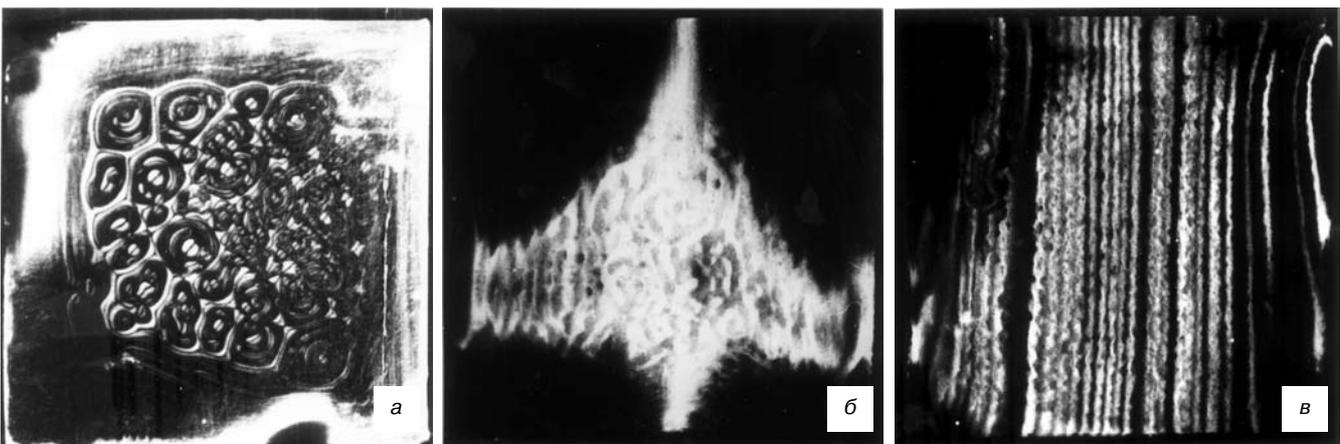


Рис. 3. Проекционные рентгеновские топограммы пленок карбида кремния, полученных при $C_3 = 0,5\text{ г/л}$ и различной температуре выращивания $T, ^{\circ}\text{C}$: а — 1100 ; б — 1170 ; в — 1200

Таблица 2

Деформация кремниевой подложки до и после отжига

Номер образца	Полуширина кривой качания, угл. с					
	1 мм от края	Центр	1 мм от края	1 мм от края	Центр	1 мм от края
	До отжига			После отжига при 600 °С		
1	34	30	30	45	30	30
2	285	97	97	180	84	76
3	307	180	180	367	120	540

Результаты измерения кривых качания показали, что деформация подложки увеличивается для случая выращивания пленки при более высокой температуре. То есть релаксация упругих напряжений реализуется в пластической деформации подложки. Измерение радиуса кривизны пленки с подложкой (рис. 5), показало, что его изменение при температурных обработках имеет пик после отжига в течение 20 мин при температуре отжига 600 и 1000 °С в случае пленки, выращенной при 1200 °С. Для пленки, выращенной при 1170 °С, — пики после отжига при 600 °С в течение 20 мин и при 1000 °С в течение 60 мин.

Этот факт означает возникновение дополнительного дефектообразования, что согласуется с данными по измерению кривых качания. Последующее увеличение времени отжига не вызывает заметных изменений радиуса кривизны. Это позволяет предположить, что возможная релаксация упругих напряжений уж произошла. Увеличение времени отжига, за которое происходит релаксация упругих напряжений, связано с исходным состоянием отжигаемой подложки, а это, в свою очередь, находится в прямой зависимости от условий выращивания пленки.

Заключение

Исследовано влияние температуры осаждения и концентрации МТХС в водороде на структуру образующихся слоев карбида кремния кубической модификации. Установлено, что при температуре 1100—1200 °С и концентрации МТХС в водороде 0,5 г/л образуются слои 3С–SiC, имеющие хорошую адгезию с кремниевой подложкой.

Методом рентгеновской топографии исследована дефектная структура подложки монокристаллического кремния с нанесенной пленкой 3С–SiC. Установлено, что на всех проекционных топограммах контраст от упругих напряжений в точности повторяет морфологию пленки. Приповерхностные поля упругих напряжений в подложке уменьшаются по мере повышения температуры выращивания пленки 3С–SiC.

Показано, что дефектная структура подложек кремния с поликристаллической пленкой 3С–SiC очень чувствительна к термообработкам (в том числе

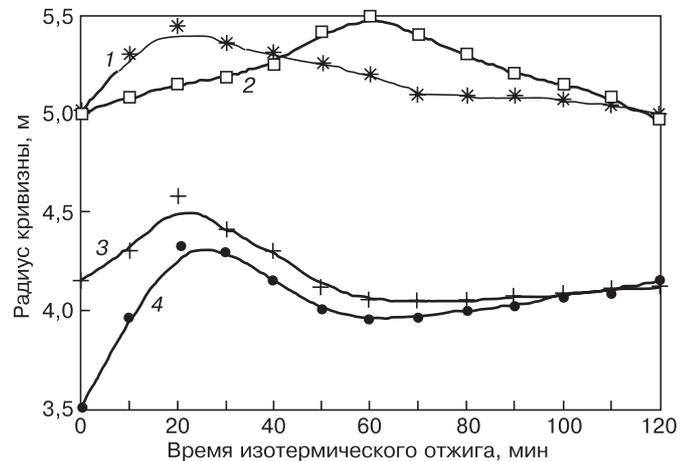


Рис. 5. Зависимости радиуса кривизны пленки с подложкой от времени изотермического отжига для образцов выращенных и отожженных при различных условиях: 1, 2 — $C_2 = 0,76$ г/л, $T = 1170$ °С; 3, 4 — $C_3 = 0,5$ г/л, $T = 1200$ °С; 1, 3 — отжиг при $T = 600$ °С; 2, 4 — при $T = 1000$ °С

к низкотемпературной 600 °С), входящим в рабочий интервал эксплуатации приборов на основе SiC.

В режимах отжигов при 600 °С в течение 20 мин и при 1000 °С в течение 60 мин релаксация упругих напряжений в гетероструктуре Si—SiC приводит к увеличению радиуса кривизны. Изменение радиуса кривизны структуры составляет 10—15 %, т. е. термообработка в данных режимах приводит к пластической деформации подложки, обусловленной релаксацией упругих напряжений в подложке.

Библиографический список

1. Орлов, Л. К. Особенности и механизмы роста пленок кубического карбида кремния на кремнии / Л. К. Орлов, Э. А. Штейнман, Т. Н. Смыслова, Н. Л. Ивина, А. Н. Терещенко // ФТТ. — 2012. — Т. 54, вып. 4. — С. 666—672.
2. Иванова, Л. М. Получение поликристаллического карбида кремния термическим разложением метилтрихлорсилана / Л. М. Иванова, А. А. Плетюшкин // Карбид кремния. — Киев: Наукова Думка, 1966. — С. 151—156.
3. Александров, П. А. Получение и структурные исследования нанокompозита на основе 3С–SiC / П. А. Александров, Н. Е. Белова, К. Д. Демаков, Л. М. Иванова, Ю. Ю. Кузнецов, Н. В. Степанов, С. Г. Шемардов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. — 2007. — Вып. 1. — С. 68—75.
4. Иванова, Л. М. Получение тонких пленок кубического карбида кремния термическим разложением метилтрихлорсилана в водороде / Л. М. Иванова, П. А. Александров, К. Д. Демаков, В. А. Старостин, С. Г. Шемардов // Неорганич. материалы. — 2005. — Т. 41, № 3. — С. 297—300.
5. Новикова, С. Н. Тепловое расширение твердых тел / С. Н. Новикова. — М.: Наука, 1974. — 228 с.