

Получение пленок карбида кремния методом магнетронного распыления составной углерод-кремниевой мишени

В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, И.В. Загайко*

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

(Получено 21.01.2015; опубликовано online 10.06.2015)

В работе проанализированы известные методы получения конденсатов SiC, политипы этого соединения, а также предложена методика получения карбида кремния посредством магнетронного распыления составных мишеней. Приведены расчеты оптимальных геометрических характеристик составленной из кремния и графита распыляемой магнетроном мишени. По результатам исследования структуры конденсатов SiC при помощи ПЭМ и дифракции электронов, а также на основании определения элементного состава при использовании энерго-дисперсионного анализа были уточнены геометрические характеристики составной мишени, а также установлены оптимальные технологические условия получения конденсатов в виде политипа 3C-SiC, с близким к стехиометрическому элементным составом.

Ключевые слова: MS Карбид кремния, Магнетронное распыление, Составная мишень, Малые пересыщения, Стехиометрия, Фазовый состав, Элементный состав.

PACS numbers: 81.15.Cd, 61.50.Nw, 68.55.Nq

1. ВВЕДЕНИЕ

Значительное внимание к синтезу SiC в пленочном виде вызвано уникальным сочетанием в этом материале физико-химических свойств, что позволяет его использовать в экстремальных условиях. Так, на основе SiC можно создавать высоковольтные переключатели для систем энергосбережения и электропитания, мощную СВЧ электронику в радиолокации и системах связи, датчики и средства управления самолетами и автомобилями и т.д. [1]. Однако, для того, чтобы достичь желаемых параметров электронных устройств, необходимо отработать технологию получения пленок карбида кремния. Сложности в решении этой задачи обусловлены многообразием политипов SiC. В частности, SiC может быть представлено в виде кубической (3C - SiC), гексагональной (2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC и NH-SiC) и ромбоэдрической (15R, 21R) структур. При этом к наиболее стабильным политипам следует отнести 3C-SiC, 4H-SiC и 6H-SiC [2]. Поскольку атомы углерода и кремния в кристаллической решетке для различных политипов SiC имеют различную компоновку, их электрические и оптические свойства существенно отличаются [3].

В качестве наиболее распространенных технологий для выращивания слоев SiC используется химическое осаждение из газовой фазы (CVD-методы) [1, 2, 4-14], метод лазерного испарения [15] и молекулярно-лучевой эпитаксии [16-18].

Метод магнетронного распыления и последующей конденсации в виде пленок SiC получил широкое распространение благодаря относительно большому скоростям роста, хорошей адгезии пленок и достаточно низкой стоимости технологического процесса. При магнетронном распылении на постоянном токе в качестве распыляемой мишени обычно используются поликристаллические сплавленные мишени из Si и C [19, 20]. В целом, литературные данные свидетельствуют о том, что при температу-

рах ниже 500 °C структура пленок SiC является аморфной. Для повышения их кристалличности и улучшения электрических свойств в [20, 21] предлагают производить отжиг в инертной или химически активной среде.

Альтернативой использования сплавленной мишени является распыление мишени из чистого кремния в смеси аргона и метана [22, 23]. Так, в работе [22] исследовалось формирование SiC на подложках (001) Si при различных температурах ростовой поверхности и парциальных давлениях метана и аргона. Полученные таким образом пленки SiC имели поликристаллическую структуру с нанометровыми столбчатыми зёрнами. Стехиометричный состав карбида кремния достигался подбором состава рабочей газовой смеси.

Анализ литературных источников показал, что основная проблема при получении конденсатов SiC определяется слабой летучестью составляющих компонентов или высокой энергией десорбции, как C, так и Si. Эти особенности составляющих соединения определяют слабую подвижность адатомов, что в свою очередь усложняет процесс образования соединения. Определенные сложности также возникают при получении стехиометрии конденсатов. В настоящей работе мы предлагаем решение обозначенных выше проблем посредством магнетронного распыления мишени, которая составлена из отдельных частей C и Si. Следовательно, для интенсификации процесса образования SiC при относительно низких температурах конденсации, планируется использовать слабые осаждаемые потоки.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для перехода всего сконденсированного вещества в соединение необходимо использовать технологические условия, при которых скорость поступления

* innasahaiko@ukr.net

вещества к ростовой поверхности со стехиометрическим соотношением компонент должна быть меньше, чем скорость перехода адатомов в соединение посредством химических реакций.

Согласно закону Аррениуса, постоянная скорости кристаллизации в результате химической реакции определяется соотношением

$$\beta_p \sim \exp\left(\frac{-E_r}{R_\mu T_c}\right), \quad (1)$$

где E_r – энергия активации гетерогенных реакций;

R_μ – газовая постоянная;

T_c – температура ростовой поверхности.

Следовательно, можно утверждать, что проявление фазовой селективности в виде формирования соединения SiC следует ожидать при повышенных T_c , а также сниженных E_r и осаждаемых потоков. В этом случае можно говорить о том, что большие T_c и малые осаждаемые потоки определяют малые переобогащения осаждаемых паров. Ярким примером использования подобных условий является реализация молекулярно-лучевой эпитаксии. Следует также отметить, что воздействие плазмы на ростовую поверхность может снизить энергию E_r до эффективного значения [24], что также способствует процессу прохождения химических реакций. По этой причине, для более интенсивного воздействия плазмы на ростовую поверхность мы использовали несбалансированный магнетронный распылитель. На рис. 1 представлено сечение осесимметричной распыляемой составной мишени, а также подложки с подложкодержателем.

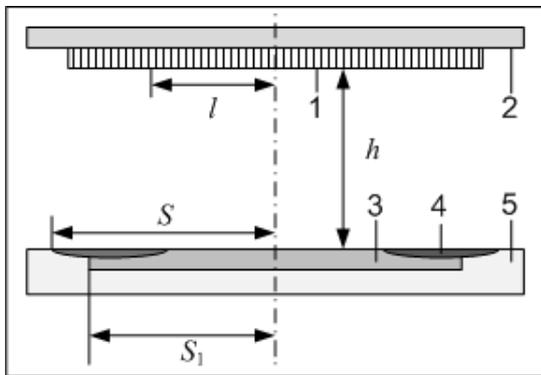


Рис. 1 – Сечение осесимметричного магнетронного распылителя (1 – подложка, 2 – держатель подложки с нагревателем; 3 – графитовая составляющая мишени; 4 – зона эрозии мишени; 5 – кремниевая составляющая мишени)

Расчет радиального распределения элементного состава конденсатов системы Si-C при распылении углеродно-кремниевой составной мишени удобно выполнять при помощи соотношения [25,26]

$$N_{C,Si} = \iint_{t,S} 2\Gamma_N(S) \frac{h^2(h^2+l^2+S^2)\cos\psi - Sh(h^2-l^2+S^2)\sin\psi}{[(h^2-l^2+S^2)+(2lh)^2]^{3/2}} S dS dt \quad (2)$$

где $N_{C,Si}$ – число атомов углерода или кремния, осажденных на единицу поверхности подложки;

$\Gamma_N(S)$ – радиальное распределение скорости распыления атомов углерода или кремния (методика определения $\Gamma_N(S)$ нами изложена в работе [21]);

S – координата, направленная вдоль радиуса мишени;

l – расстояние от оси распылителя до некоторой точки на подложке (см. рис. 1);

h – расстояние от мишени до подложки (см. рис. 1).

На основании проведенных расчетов можно определить необходимый для получения стехиометрического состава конденсатов радиус графитовой составляющей мишени S_1 . Корректность расчетов будет определяться выполнением условия, при котором длина свободного пробега распыленных атомов соизмерима с расстоянием мишень-подложка h . В этой связи расчеты показывают [27], что для используемых в работе h давление рабочего газа (Ar) не должно превышать 1.5÷2.3 Па. В силу того, что коэффициент распыления Si при энергиях ионов Ar ~ 200 эВ примерно в четыре раза больше коэффициента распыления C [28], площадь эрозии кремния должна быть существенно меньше соответствующей площади графита (см. рис. 1). При расчете концентрации компонентов в зависимости от расстояния l и радиуса углеродной мишени S_1 (см. рис. 1) принималось, что угол $\psi = 0$. Такое упрощение обосновано тем, что в ходе проведения эксперимента зона эрозии имела плоскую невыработанную поверхность. Для изложенных выше условий и расстояния мишень-подложка $h = 100$ мм получена серия зависимостей концентраций углерода от S_1 в областях подложек, которые расположены на различных расстояниях l от оси распылительной системы (рис. 2). Из приведенных расчетов следует, что для используемого в работе магнетронного распылителя оптимальное значение S_1 изменяется в пределах от 22.5 до 22.7 мм.

Очевидно, при использовании составных мишеней процентное содержание компонентов в конденсатах также зависит от расстояния мишень-подложка h . В работе [25] на основании проведенных расчетов мы показали, что распределения, представленные на рис. 2, претерпевают изменения при значениях h , меньших 50÷60 мм.

Конденсация паров происходила на подложки из стекла, ситалла и сколов по (001) KCl. С целью осаждения относительно слабых паровых потоков C и Si, нами использовалась мощность разряда магнетронного распылителя 21÷25 Вт. Также после вакуумной откачки и последующего прогрева рабочей камеры от последней отсекались вакуумные насосы и производился беспроточный напуск Ar до необходимого давления. В дальнейшем включались два дополнительных магнетронных распылителя титана. Гетерные свойства пленок титана, осаждаемых на внутреннюю поверхность вакуумной камеры, определяли поглощение остаточных химически активных газов. Для предотвращения попадания паров титана в область конденсации C и Si использовалась система экранов. Контроль состава остаточных газов производился масс-спектрометром MX7304A по методике [28]. После продолжительной очистки Ar суммарное парциальное давление химически активных газов (в основном N_2 и N_2), обычно составляло величину $8 \cdot 10^{-8}$ Па [28]. Следует отметить, что распыление титана не прекращалось на протяжении формирования конденсатов SiC.

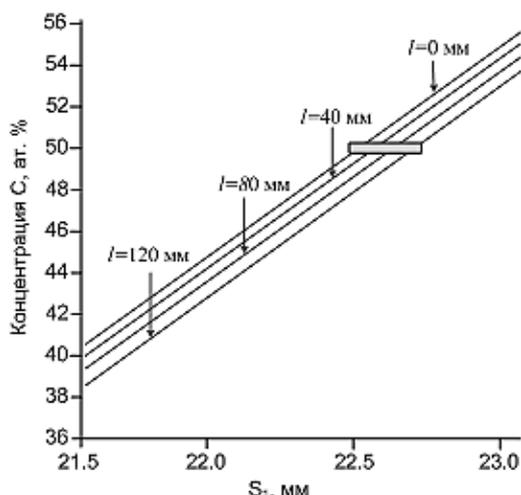


Рис. 2 – Распределение концентрации углерода при различных значениях l и S_1 , а также при условии, что $h = 100$ мм и максимальное значение $S = 30$ мм

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Элементный состав конденсатов системы Si-C

Исследование элементного состава проводилось с помощью энерго-дисперсионного анализа на приборе FEI Nova NanoSEM230. На первом этапе этих исследований был проведен элементный анализ поверхности стеклянных подложек без нанесенных слоев конденсата. Было установлено, что кроме кремния и кислорода стекло также состоит из небольшого количества Na и Ca.

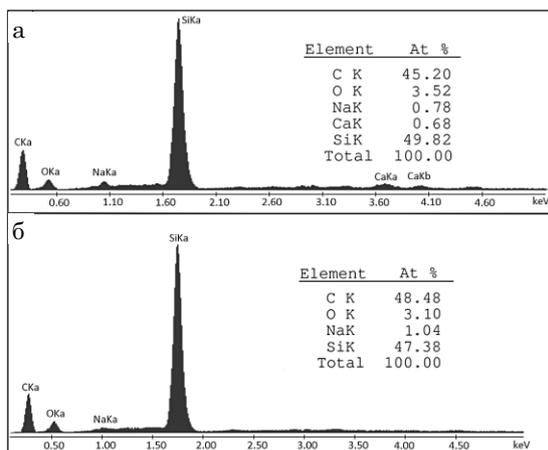


Рис. 3 – Результаты исследований элементного состава конденсатов при $U_s = 6$ кВ, полученных на стекле в течение 20 мин. при $T_c = 680$ К, $P_w = 23 \div 25$ Вт, $P_{Ar} = 0.8 \div 1.5$ Па и $S_1 = 23.2$ мм. (a- $h = 100$ мм; b- $h = 50$ мм)

В дальнейшем была проведена серия экспериментов по установлению элементного состава конденсатов, которые осаждались на подложках из стекла при температуре конденсации $T_c = 680$ К.

Время осаждения составляло 20 мин., давление рабочего газа (P_{Ar}) поддерживалось на уровне $0.8 \div 1.5$ Па, мощность разряда (P_w) составляла $23 \div 25$ Вт, а $h = 100$ мм. На первом этапе исследования установлена зависимость измеряемого элементного состава от ускоряющего электроны напряжения U_s , которое изменялось в пределах от 20 до 6 кВ. При этом установлено, что по мере уменьшения U_s наблюдается постепенное снижение концентрации кислорода примерно от 18 до примерно 3 ат.%, а отношение концентраций C к Si постепенно увеличивалось до 0.83. Такие закономерности изменения элементного состава можно объяснить уменьшением глубины анализа при относительно малых толщинах ($\sim 450 \div 600$ нм) конденсатов. По этой причине можно говорить о том, что наличие кислородной составляющей, скорее всего, обусловлено вкладом в элементный состав подложки. Таким образом, для повышения концентрации углерода радиус графитовой мишени увеличен до 23.2 мм.

На рис. 3 приведены данные исследования элементного состава конденсатов SiC, полученных при максимальном и минимальном расстояниях мишень-подложка, а также при использовании радиуса графитовой мишени 23.2 мм. Как следует из приведенных результатов исследования элементного анализа, по мере снижения h от 100 (рис. 3а) до 50 мм (рис. 3б) происходит увеличение отношений концентраций углерода к кремнию от 0.92 до 1.02, что соответствует удовлетворительному сохранению стехиометрического состава. Одновременно с этим происходит уменьшение концентраций Na и Ca до пренебрежимо малых значений, а кислородной составляющей до 3.1%, что можно объяснить увеличением толщины конденсата при снижении h .

3.2 Структура и фазовый состав пленок SiC

Для изучения структуры и фазового состава при помощи ПЭМ более тонкие конденсаты SiC были получены на сколах (001) KCl. Технологические параметры получения конденсатов соответствовали параметрам, которые использовались для их получения на стекле (см. разд. 2.1), а время осаждения уменьшалось примерно в два раза. Как показали ПЭМ исследования, с уменьшением расстояния мишень-подложка от 100 до 50 мм наблюдается переход от состояния, близкого к аморфному, к текстурированной кристаллической фазе (рис. 4). В данном случае, более эффективное образование соединения можно объяснить более сильным воздействием плазмы на поверхность роста при уменьшении h , а также ростом концентрации углерода (см. рис. 3).

На основании европейской базы данных было установлено, что межплоскостные расстояния полученной структуры хорошо соответствуют полимиту 3C-SiC, который имеет ГЦК решетку (см. табл. 1).

Следует отметить, что при уменьшении расстояния мишень-подложка происходит постепенный

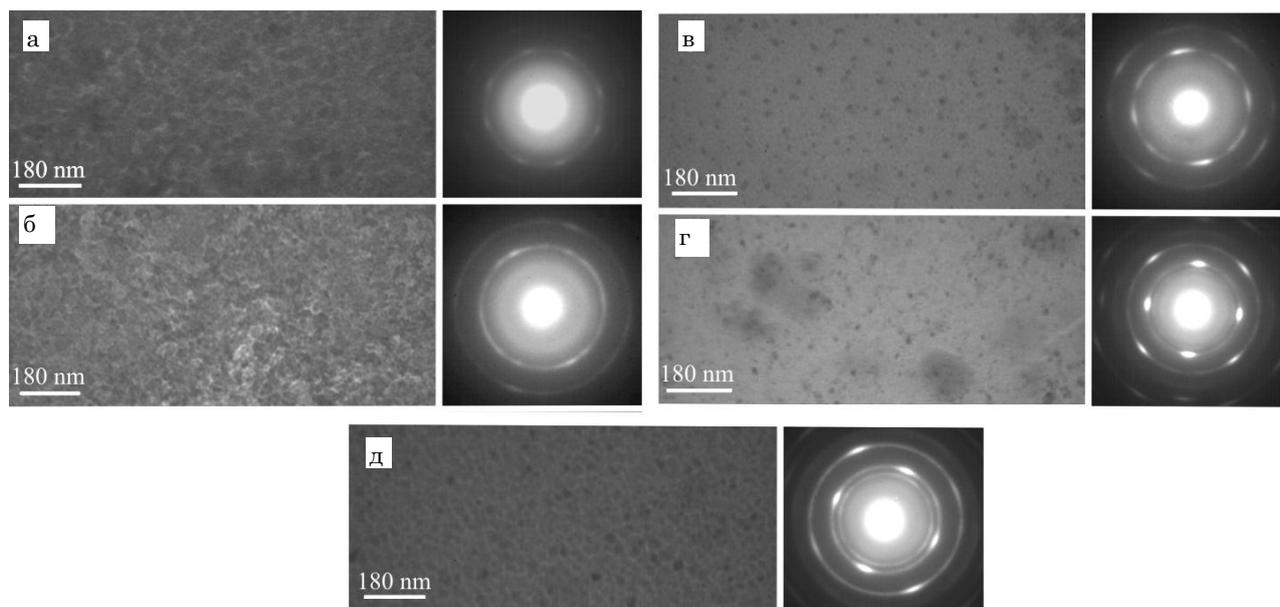


Рис. 4 – Микроструктура и соответствующие электронограммы конденсатов SiC, полученных на сколах (001) KCl течение 10 мин. при $P_{Ar} = 1.2$ Па, при $T_c = 680$ К, $P_w = 23 \div 25$ Вт, и $S_1 = 23.2$ мм (а – $l = 100$ мм; б – $l = 90$ мм; в – $l = 80$ мм; г – $l = 60$ мм; д – $l = 50$ мм)

Таблица 1 – Табличные, а также расчетные межплоскостные расстояния, полученные на основе электронограммы рис. 4в

hkl	Интенс., % (табл. дан.)	d_{hkl} , Å (табл. дан.)	Интенс., % (расч. дан.)	d_{hkl} , Å (расч. дан.)
111	99.9	2.5163	65	2.52
200	17.4	2.1792	99	2.18
220	35.3	1.5409	99	1.53
311	23.6	1.3141	20	1.33
400	33	1.2581	20	1.26

переход к высокотекстурированному состоянию, при котором (001)SiC || (001)KCl (рис. 4). В данном случае несоответствие интенсивностей дифракционных максимумов на электронограммах табличным данным (см. табл. 1) подтверждает наличие текстуры.

Полученные в этих условиях конденсаты полупрозрачные с темным оттенком. С помощью четырехзондового метода нами установлено, что конденсаты имеют удельное сопротивление $\sim 2000 \div 2150$ Ом см, превышающее удельное сопротивление гексагональных политипов (от 0,001 до 150 Ом см [29]).

4. ВЫВОДЫ

Использование составной кремний-графитовой мишени позволяет получать конденсаты с близкими к стехиометрическому соотношению компонент при условии, что $P_{Ar} = 0.8 \div 1.5$ Па, $T_c = 680$ К, $P_w = 23 \div 25$ Вт и $S_1 = 23.2$ мм. С уменьшением расстояния мишень-подложка от 100 до 50 мм происходит переход от состояния, близкого к аморфному к формированию поликристаллического политипа 3C-SiC, с текстурой, которая основана на том, что (001) ГЦК решетки SiC параллельна (001) KCl.

Formation of Silicon Carbide Films by Magnetron Sputtering of Compound Carbon-silicon Target

V.I. Perekrestov, A.S. Kornushchenko, I.V. Zahaiko

Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

In the proposed work conventional methods of SiC layers formation and polytypes of this compound have been reviewed. A new methodology of silicon carbide obtaining has been proposed. It is based on magnetron sputtering of compound targets. The optimal geometrical characteristics of the compound targets made of silicon and graphite have been calculated. The condensates structure and composition were studied with help of transmission electron microscopy (TEM), electron diffraction along with the energy dispersive X-ray elemental analysis. On the basis of the investigations the geometrical characteristics of the compound target and the optimal technological parameters required for the formation of silicon carbide in the form of 3C-SiC polytype with element composition close to stoichiometric have been determined.

Keywords: Silicon carbide, Magnetron sputtering, Compound target, Low supersaturation, Stoichiometry, Phase composition, Elemental composition.

Отримання плівок карбїду кремнію методом магнетронного розпилення складового вуглець-кремнієвої мішені

В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, І.В. Загайко

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

У роботі проаналізовано відомі методи отримання конденсатів SiC, політипу цього з'єднання, а також запропонована методика отримання карбїду кремнію за допомогою магнетронного розпилення складових мішеней. Наведено розрахунки оптимальних геометричних характеристик складеної з кремнію і графіту мішені для магнетронного розпилення. За результатами дослідження структури конденсатів SiC за допомогою ПЕМ і дифракції електронів, а також на підставі визначення елементного складу при використанні енерго-дисперсійного аналізу були уточнені геометричні характеристики складової мішені, а також встановлені оптимальні технологічні умови отримання конденсатів у вигляді політипу 3С-SiC, з близьким до стехіометричного елементним складом.

Ключові слова: MS карбїд кремнію, Магнетронне розпилення, Складова мішені, Малі пересичення, Стехіометрія, Фазовий склад, Елементний склад

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H. Matsunami, T. Kimoto, *Mater. Sci. Eng. R* **20**, 125 (1997).
2. P. Masri, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 1 (2002).
3. И.Г. Аксянов, М.Е. Компан, И.В. Кулькова, *ФТТ* **52** No 9, 1724 (2010) (I.G. Aksyanov, M.Ye. Kompan, I.V. Kul'kova, *FTT* **52** No 9, 1724 (2010)).
4. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.К. Гордеев, С.Б. Корчагина, *Письма в ЖТФ* **31** No 20, 6 (2005) (S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, S.K. Gordeyev, S.B. Korchagina, *Pis'ma v ZHTF* **31** No 20, 6 (2005)).
5. J.P. Li, A.J. Stekl, I. Golecki, F. Reidinger, L. Wang, X.J. Ning, P. Pirouz, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3135 (1993).
6. M. Uchida, M. Kitabatake. *Thin Solid Films* **335**, 32 (1998).
7. W.V. Muench, I. Pfaffeneder, *Thin Solid Films* **31**, 39 (1976).
8. Y.-G. Jung, S.-W. Park, S.-Ch. Choi, *Mater. Lett.* **30** No 5-6, 339 (1997).
9. K. Ikoma, M. Yamanaka, H. Yamaguchi, Y. Shichi, *J. Electrochem. Soc.* **138** No 10, 3028 (1991).
10. H. Nabuka, H. Ohmori, Y. Ando, *Surf. Coat. Technol.* **204**, 1432 (2010).
11. F.Y. Huang, X.F. Wang, G.S. Sun, W.S. Zhao, Y.P. Zeng, E.L. Bian, *Thin Solid Films* **484**, 261 (2005).
12. G. Dhanaraj, M. Dudley, Y. Chen, B. Ragothamachar, B. Wu, H. Zhang, *J. Cryst. Growth* **287**, 344 (2006).
13. T. Rajagopalan, X. Wang, B. Lahlouh, C. Ramkumar, P. Dutta, S. Gangopadhyay, *J. Appl. Phys.* **94**, 5252 (2003).
14. W. Yu, W. Lu, Y. Yang, Ch. Wang, L. Zhang, G. Fu, *Thin Solid Films* **515**, 2949 (2007).
15. Р.С. Рыданов, Г.А. Черкашин, Д.С. Вакалов, О.М. Байрамуков, С.О. Крандиевский, Л. В. Михнев, *Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета* **3**, 60 (2010) (R.S. Rydanov, G.A. Cherkashin, D.S. Vakalov, O.M. Bayramukov, S.O. Krandiyevskiy, L.V. Mikhnev, *Vestnik Severo-Kavkazskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* **3**, 60 (2010)).
16. J. Li, P. Batoni, R. Tsu, *Thin Solid Films* **518**, 1658 (2010).
17. A. Fissel, B. Schruoter, W. Richter, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3182 (1995).
18. H. Nakazawaa, M. Suemitsua, S. Asami, *Thin Solid Films* **369**, 269 (2000).
19. Li Gou, Ch. Qi, J. Ran, Ch. Zheng, *Thin Solid Films* **345**, 42 (1999).
20. S.M. Rajab, I.C. Oliveira, M. Massi, H.S. Maciel, S.G. dos Santos Filho, R.D. Mansano, *Thin Solid Films* **515**, 170 (2006).
21. A.V. Vasin, Sh. Muto, Yu. Ishikawa, A.V. Rusavsky, T. Kimura, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, *Thin Solid Films* **519**, 2218 (2011).
22. Y.M. Lei, Y.H. Yu, C.X. Ren, S.C. Zou, D.H. Chen, S.P. Wong, I.H. Wilson, *Thin Solid Films* **365**, 53 (2000).
23. A. Mahmood, S. Muhl, L. Enrique Sansores, E. Andrade, *Superficies y Vacío* **9**, 52 (1999).
24. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, *Phys. Lett. A* **373** No 37, 3386 (2009).
25. В.И. Перекрестов, В.А. Хворост, А.В. Павлов, *Сверхтвёрдые материалы* **5**, 10 (2000) (V.I. Perekrestov, V.A. Khvorost, A.V. Pavlov, *Sverkhтвердые материалы* **5**, 10 (2000)).
26. В.И. Перекрестов, В.А. Хворост, А.В. Павлов, *Поверхность* **11**, 30 (2001) (V.I. Perekrestov, V.A. Khvorost, A.V. Pavlov, *Poverkhnost'* **11**, 30 (2001)).
27. А.А. Мокренко, В.И. Перекрестов, Yu.O. Kosminska, *J. Nano-Electron. Phys.* **2** No 3, 36 (2010).
28. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, *Приборы и техника эксперимента* **3**, 123 (2002) (V.I. Perekrestov, S.N. Kravchenko, *Pribory i tekhnika eksperimenta* **3**, 123 (2002)).
29. H. Matsunami, T. Kimoto, *Mat. Sci. Eng. R* **20**, 125 (1997).