

УДК 621.315.592.3

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТИЛТРИХЛОРСИЛАНА В ВОДОРОДЕ

© 2005 г. Л. М. Иванова, П. А. Александров, К. Д. Демаков, В. А. Старостин, С. Г. Шемардов

Российский научный центр Курчатовский институт

Поступила в редакцию 21.10.2003 г.

Определены оптимальные условия процесса выращивания из газовой фазы тонких пленок карбида кремния на кремниевой подложке. Толщина пленок, в зависимости от условий выращивания, колеблется в пределах от ста ангстрем до десяти микрометров. Получены однородные с зеркальной поверхностью пленки 3C-SiC с хорошей адгезией.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы и пленки карбида кремния полупроводникового качества можно получать тремя способами: с помощью сублимации, выращиванием из жидких растворов и методом выращивания из газовой фазы с использованием химических реакций (CVD). Достоинствами CVD-метода являются: доступность чистых легкокипящих исходных веществ, прохождение процесса при атмосферном давлении газа-носителя и низких температурах, а также высокая чистота продукта – карбида кремния.

Карбид кремния кубической модификации является одним из перспективных широкозонных полупроводников. Карбид кремния обладает высокой термостабильностью (приборы на его основе работают до $\approx 700^\circ\text{C}$), радиационной и химической стойкостью. Для получения тонких слоев карбида кремния используются различные варианты плазменного напыления: в атмосфере $\text{SiH}_4\text{CH}_4\text{--H}_2$ [1, 2] или $\text{SiH}_4\text{--CH}_4\text{--H}_2\text{--PH}_3$ [1, 3]) – пленки используются в качестве эмиттерного слоя в биполярных транзисторах; электронно-лучевое распыление [4] – пленки используются для приготовления диодов. Поликристаллические слои высокой чистоты, получаемые из газовой фазы разложением смеси метилтрихлорсилана (**МТХС**) в водороде при $1250\text{--}1350^\circ\text{C}$, находят применение при изготовлении изделий для микроэлектроники (подложкодержатели, лодочки), а также в качестве диафрагм для громкоговорителей [5]. На основе пленок карбида кремния *p*-типа, выращенных магнетронным методом, были получены солнечные элементы с высоким к.п.д. [6]. Поликристаллические слои, полученные плазменным осаждением или реактивным распылением, позволяют создать тонкопленочные транзисторы, пьезорезисторы [4, 7]. Слои SiC, полученные реактивным распылением, являются основой высокотемпера-

турных термисторов, эмиттеров электронов, высокотемпературных датчиков давления и др. приборов [8]. В [9] исследовалось выращивание тонких пленок карбида кремния на кремнии при разложении в газовой фазе соединений, содержащих кремний и углерод (силанциклогексан и триметилсилан). Механизм разложения МТХС исследован в [10] методом газовой хроматографии и инфракрасной спектроскопии. Авторы [10] установили изменение состава газовой фазы в зависимости от температуры в диапазоне $770\text{--}1270\text{ K}$, что дополняет данные [11].

Получение поликристаллических пленок карбида кремния осаждением из паровой фазы позволяет снизить температуру выращивания до $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ [7], что способствует уменьшению плотности дислокаций, а также снижению активности процессов автолегирования, но не позволяет избавиться от упругих напряжений, которые могут при работе в высокотемпературных условиях вызвать структурные нарушения слоев. В качестве подложек используются кремний или алмаз. Наиболее полно вопросы гетероэпитаксии тонких слоев карбида кремния на кремниевых подложках при использовании в качестве исходного соединения МТХС исследованы в работах [12–14].

В настоящей работе проведено исследование влияния температуры и концентрации исходного компонента на структуру тонких слоев 3C-SiC, осажденных на Si-подложку, с целью получения особо чистого поликристаллического карбида кремния для применений в микроэлектронике [1–8]. Опыты проводились в интервале $900\text{--}1250^\circ\text{C}$, обеспечивающем получение карбида кремния в поликристаллическом виде [15].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложек использовали полированные пластины монокристаллов кремния мар-

Таблица 1. Условия выращивания и толщина пленок 3С-SiC

Номер серии	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$v, \text{мг/мин}$	$h, \mu\text{м}$
1	1050	30	0.065	6.1
1	1100	20	0.072	4.5
1	1200	25	0.146	11
1	1250	10	0.19	6
2	1170	15	0.023	1
2	1210	15	0.043	2
2	1250	15	0.053	2.5
3	1100	30	<0.02	<1
3	1170	30	—	—
3	1200	25	—	—

ки КЭФ-4.5, имеющие ориентацию (100) и размер $10 \times 10 \text{ мм}$. Было проведено три серии опытов при концентрациях МТХС 1.14, 0.76 и 0.50 г/л соответственно в интервале температур 1000–1250°C (табл. 1).

Для исследования свойств пленок применяли методы эллипсометрии, электронной растровой микроскопии, электронографии и оже-спектрографии.

Поликристаллические пленки карбида кремния получали методом термического разложения паров МТХС [16] в потоке водорода при атмосферном давлении. В установке имелось три испарителя, что позволяло вводить в реакционную зону пары различных компонентов (МТХС, толуол, SiH₄ и др.). Пароводородная смесь направлялась непосредственно на подложку. Температура поверхности нагревателя и подложки измерялась

оптическим пиromетром. Исходные соединения подвергали предварительной очистке. МТХС очищали путем дефлегмационной перегонки. Для очистки водорода применялся метод низкотемпературной адсорбции на активированном угле и силикагеле при температуре жидкого азота. Перед процессом наращивания карбида кремния подложки подвергали обезжириванию в горячем четыреххлористом водороде или спирте с последующей промывкой в дистиллированной воде. После высушивания подложку помещали в реактор на графитовый нагреватель, изготовленный из высокочистого материала с покрытием из карбида кремния, и подвергали травлению в водороде при температуре 1100°C в течение 10 мин при скорости потока водорода 8 л/час.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Главными параметрами, определяющими процесс получения пленок поликристаллического карбида кремния, являются температура процесса (подложки) и концентрация МТХС в водороде. На рис. 1 и 2 приведена зависимость скорости осаждения карбида кремния от температуры подложки в интервале от 800 до 1000°C и выше 1000°C соответственно. Толщина пленок оценивалась интерференционным методом. В зависимости от температуры, концентрации паров МТХС и продолжительности роста толщина пленок изменялась в пределах 1–11 мкм. Толщина более тонких пленок определялась эллипсометрическим методом (табл. 2). В зависимости от толщины цвет пленки карбида кремния изменялся от синего до оранжевого (табл. 3).

Из табл. 2 видно сильное влияние отношения С : Si на скорость осаждения карбида кремния и даже на характер ее температурной зависимости.

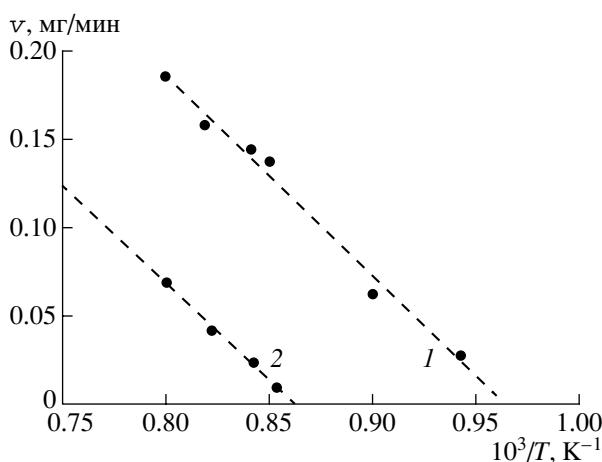


Рис. 1. Температурные зависимости скорости роста пленок кубического SiC (ниже 1000°C) при концентрациях МТХС в водороде 1.14 (1) и 0.76 г/л (2).

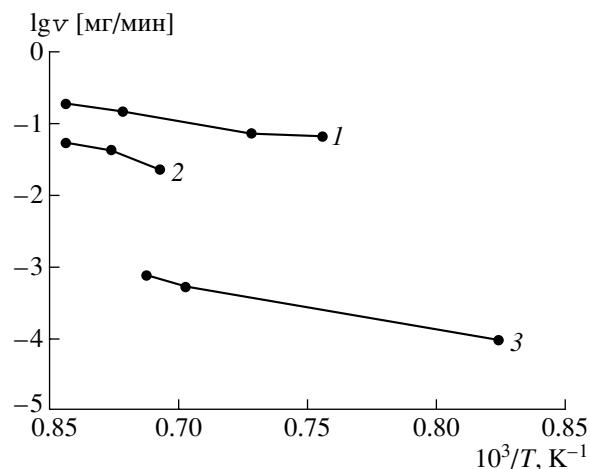


Рис. 2. Температурные зависимости скорости роста пленок кубического SiC (выше 1000°C) при концентрациях МТХС в водороде 1.14 (1), 0.76 (2) и 0.50 г/л (3).

Так для $C : Si = 1 : 2$ и $C : Si = 1 : 3$ имеем немонотонную зависимость скорости осаждения от температуры.

Структура поверхности полученных пленок показана на рис. 3. Пленки 1- и 2-ой серий опытов имели серый цвет и шероховатую поверхность. Для них наблюдалось отслаивание от кремниевой подложки (рис. 3а), кроме пленки 1-ой серии, выращенной при $1250^{\circ}C$, имеющей хорошую адгезию с поверхностью подложки и состоящей из микрокристаллов размером 1–1.5 мкм (рис. 3б).

Отслаивание пленки карбида кремния от кремниевой подложки, по-видимому, может быть связано как с различными температурными зависимостями коэффициентов теплового расширения (α) $3C\text{-SiC}$ и Si , так и с несовпадением их параметров решетки. При охлаждении могут возникать напряжения на границе пленки и подложки. Действительно, если при $t = 1000^{\circ}C$ $\alpha_{3C\text{-SiC}} = 4.6 \times 10^{-6}$ и $\alpha_{Si} = 4.65 \times 10^{-6}^{\circ}C^{-1}$, т.е. практически одинаковы, то с понижением температуры разница между ними становится существенной и при $400^{\circ}C$ составляет $1.05 \times 10^{-6}^{\circ}C^{-1}$ [17]. Возможно, за счет появления в пленке $3C\text{-SiC}$ растягивающих напряжений происходит ее отслаивание от кремниевой подложки (при охлаждении от температуры осаждения до комнатной после окончания процесса роста). Одной из причин хорошей адгезии пленки без отслаивания, выращенной при $1250^{\circ}C$, возможно, является высокая однородность пленки по площади, т.е. большая механическая прочность.

Пленки с зеркальной поверхностью и хорошей адгезией с подложкой были получены при самой низкой концентрации МТХС в водороде (третья серия опытов). На рис.3в показана фотография поверхности такой пленки, выращенной при $1100^{\circ}C$. Пленка состоит из сросшихся между собой кристаллитов, размер которых не превышает 1 мкм. Толщина пленки составляет $\approx 2800 \text{ \AA}$, пленка имеет оранжевый цвет (табл. 3). Таким образом,

Таблица 2. Результаты эллипсометрического исследования пленок

n	$h, \text{\AA}$	$\tau, \text{мин}$	$C : Si$	$t, ^{\circ}C$	$v, \text{мкг/мин}$
1.5447	1130	8.5	1 : 1	1180	0.7687
1.2779	3039	17	1 : 1	1150	0.5274
1.1040	1451	17	1 : 1	940	0.0942
1.9940	859	60	1 : 3	1010	0.1511
1.5659	1575	45	1 : 3	960	0.2103
1.4478	164	30	1 : 2	1050	0.0260
1.3298	321	30	1 : 2	900	0.0375
1.5249	525	30	1 : 2	970	0.0975

Таблица 3. Цвет пленок в зависимости от их толщины

$h, \text{\AA}$	Цвет пленки
300–350	Бесцветная
1000–1050	Синий
1100–1150	Голубой
1600–1650	Бледно зелено-голубой
2650–2850	Оранжевый

оптимальные условия выращивания однородных с зеркальной поверхностью пленок $3C\text{-SiC}$ на кремниевой подложке с хорошей адгезией следующие: температура осаждения $1100\text{--}1200^{\circ}C$, концентрация МТХС в водороде 0.50 г/л , скорость течения водорода 8 л/ч , время выращивания 30 мин.

Электронографическое исследование пленок на отражение подтвердило, что при исследованных режимах осаждения наблюдается кристаллический карбид кремния кубической модификации. Методом оже-спектроскопии исследованы приповерхностные слои пленок. Помимо пиков кремния и углерода на спектрограмме фиксиру-

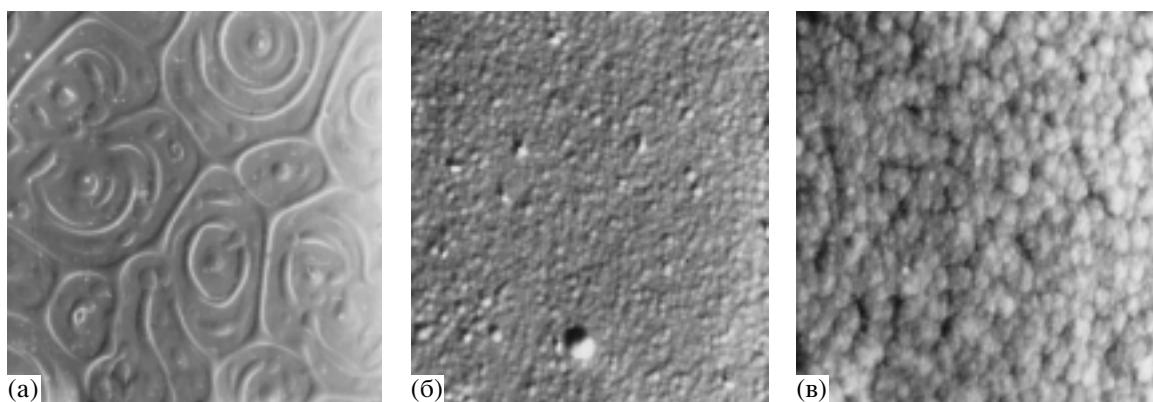


Рис. 3. Микрофотографии поверхностей пленок кубического карбида кремния, выращенных на кремниевой подложке: а – $0.76 \text{ г/л}, 1170^{\circ}C, \times 50$; б – $1.14 \text{ г/л}, 1250^{\circ}C, \times 1000$; в – $0.50 \text{ г/л}, 1100^{\circ}C, \times 3000$.

ется сильный пик кислорода. Кислород присутствует как на поверхности, так и в объеме пленок (спектрограммы получены на глубине 80, 600 и 1000 Å), что может быть обусловлено не только адсорбцией из атмосферы, но и наличием растворенного в исходном МТХС воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что скорость осаждения карбида кремния возрастает с ростом температуры в интервале 1000–1250°C, составляя 0.065–0.19 и 0.023–0.053 мг/мин для концентраций МТХС в водороде 1.14 и 0.76 г/л соответственно.

При концентрации МТХС в водороде 0.50 г/л скорость осаждения карбида кремния резко падает, составляя 0.15–0.77 мкг/мин в интервале температур 1000–1250°C.

Установлено сильное влияние отношения C : Si на скорость осаждения карбида кремния и даже на характер ее температурной зависимости. Так, для C : Si = 1 : 2 и 1 : 3 имеем немонотонную зависимость скорости осаждения от температуры.

Методами электронографии, оже-спектроскопии и эллипсометрии установлено, что в исследованных условиях образуются поликристаллические пленки карбида кремния кубической модификации. Толщина пленок, в зависимости от условий выращивания, колеблется в пределах 0.016–11 мкм. Кроме основных элементов – кремния и углерода – в пленках тоньше 1 мкм наблюдается сильный пик кислорода.

Таким образом, оптимальные условия выращивания однородных поликристаллических пленок 3C-SiC с зеркальной поверхностью на кремниевой подложке с хорошей адгезией следующие: температура осаждения 1100–1200°C, концентрация МТХС в водороде 0.50 г/л, скорость течения водорода 8 л/ч, время выращивания 30 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Miyajima T., Sasaki K., Furukawa S. Study of Optimum Condition for Microcrystalline SiC Film Formation by ECR Plasma CVD Method // Springer Proc. Phys. 1992. V. 71. P. 281–286.
2. Shimizu H., Naito K., Ishio S. AC Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Cubic Silicon Carbide on Silicon Substrate // Springer Proc. Phys. 1992. V. 71. Part I. P. 119–125.
3. Fukazawa T., Sasaki K., Furukawa S. Preparation of microcrystalline silicon carbide thin films for the emitter of Si HBTs // Proc. 2nd Int. Conf. on Amorphous and Crystalline Silicon Carbide Santa Clara, 1988. P. 49–53.
4. Kamimura K., Nishibe Y., Onuma Y. SiC/Si HBT Using Polycrystalline SiC Layers Prepared by Electron Beam Evaporation // Proc. 2nd Int. Conf. on Amorphous and Crystalline Silicon Carbide. Santa Clara, 1988. P. 207–210.
5. Chinone Y., Ezaki S., Fujita F., Matsumoto K. Applications of High Purity SiC Prepared by Chemical Vapor Deposition // Proc. 2nd Int. Conf. on Amorphous and Crystalline Silicon Carbide Santa Clara, 1988. P. 198–206.
6. Nishikuni M., Dohjoh H., Ninomiya K. et al. High-Quality Microcrystalline SiC Films Fabricated by the Controlled Plasma Magnetron Method // Proc. 2nd Int. Conf. on Amorphous and Crystalline Silicon Carbide Santa Clara, 1988. P. 54–59.
7. Kamimura K., Koike K., Ono H. et al. Polycrystalline SiC Films Prepared by a Plasma Assisted Method at Temperatures Lower than 1000°C // Proc. 4th Int. Conf. on Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Other IV–IV Materials. Santa Clara, 1991. Part III. P. 259–265.
8. Onuma Y., Okada P., Ono H., Kamimura K. Preparation of Polycrystalline SiC Thin Films by a Reactive Sputtering Process // Proc. 5 Conf. on Silicon Carbide and Related Materials. Washington, DC, 1993. P. 133–136.
9. Steckl A.J., Devrajan J., Madapura S., Chen J. SiC Thin Film Growth on Si: Mechanisms and Application // 12th Int. Conf. on Crystal Growth–10th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy. Jerusalem, 1998. P. 36.
10. Heinrich J., Hemeltjen S., Marx G. Analytics of CVD Processes in the Deposition of SiC by Methyltrichlorosilane // Mikrochim. Acta. 2000. V. 133. P. 209–214.
11. Иванова Л.М., Плетюшкин А.А. Термическое разложение паров метилтрихлорсилана // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 7. С. 1089–1093.
12. Акимченко И.П., Иванова Л.М., Плетюшкин А.А. и др. Получение и свойства слоев β-SiC на кремниевой и кварцевой подложках // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 6. С. 955–959.
13. Сайдов М.С., Шамуратов Х.А., Мирталипов М., Умарзаков А. Кристаллизация и некоторые свойства карбида кремния кубической модификации // Карбид кремния. Ташкент: Фан, 1977. С. 14–21.
14. Берегинский Л.И., Власкина С.И., Родионов В.Е., Шамуратов Х.А. Пленки кубического карбида кремния на кремниевой подложке // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 2. С. 44–48.
15. Иванова Л.М., Казарян Г.А., Плетюшкин А.А. Получение карбида кремния термическим разложением паров метилтрихлорсилана // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 2. № 7. С. 1089–1093.
16. Иванова Л.М., Плетюшкин А.А. Получение поликристаллического карбида кремния термическим разложением метилтрихлорсилана // Карбид кремния. Киев: Наук. думка. 1966. С. 151–158.
17. Новикова С.Н. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 228 с. 2, 1966, с. 223–228.