

06

Метод неравновесной гетероэпитаксии карбида кремния на кремнии

© С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.К. Гордеев, С.Б. Корчагина

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург

E-mail: ksa@phase.ipme.ru

ФГУП „Центральный научно-исследовательский институт материалов“,
С.-Петербург

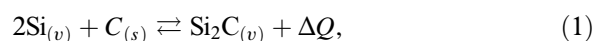
Поступило в Редакцию 25 мая 2005 г.

Предложен теоретически и реализован экспериментально метод осаждения карбида кремния на кремний через неравновесный газ карбида дикремния Si_2C . Оценки, сделанные на основании термодинамических расчетов, говорят о возможности получения достаточного количества молекул карбида кремния на кремнии, которые переносятся подвижными молекулами Si_2C . Установлено, что растущие слои карбида кремния на кремнии (111) являются эпитаксиальными и однородными.

Высокая подвижность электронов, большая величина напряженности электрического поля пробоя в сочетании с достаточно большой шириной запрещенной зоны и прекрасными термомеханическими характеристиками обуславливают огромный интерес к использованию карбида кремния для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения [1]. Однако реализация высоких потенциальных возможностей этого материала тормозится из-за отсутствия качественных гетероэпитаксиальных слоев карбида кремния. Высокий интерес проявляется в последнее время к гетероэпитаксии карбида кремния на кремнии, что вызвано удачным сочетанием свойств этих материалов и развитыми технологиями получения и использования кремния [1]. Кроме того, слой карбида кремния может быть использован как буферный слой для роста нитрида галлия и нитрида алюминия на кремнии. Наиболее часто карбид кремния осаждают тремя методами: вакуумной сублимацией, молекулярно-лучевой эпитаксией и химическим осаждением из газовой фазы [1–6]. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки, но получить качественный гетероэпитаксиальный слой карбида кремния на кремнии ни одним этим методом до сих пор

не удавалось. Связано это прежде всего с исключительно низкой плотностью насыщенного пара как углерода, так и карбида кремния при температуре плавления кремния и ниже. Поэтому эти материалы мгновенно конденсируются, что приводит к их низкой подвижности на поверхности подложки и, как следствие, плохой эпитаксии [7]. Для улучшения качества эпитаксии необходимо увеличить подвижность материала, из которого растёт пленка [7]. Для SiC это означает, что растить пленку надо из материала с высокой плотностью насыщенного пара над собственным кристаллом и низкой энергией связи с кремнием. Известно, что карбид кремния разлагается при сублимации на ряд соединений, таких как SiC, Si, Si₂C, SiC₂. Равновесная плотность пара газообразных Si и SiC над твердым SiC крайне низка при температурах, меньших 1400°C. Плотность пара двух других соединений кремния и углерода, а именно Si₂C и SiC₂, находящихся в равновесии с твердым SiC при $T = 1400^\circ\text{C}$, хоть и выше примерно на 5 порядков, чем плотность пара карбида кремния, но все равно является совершенно недостаточной для сколько-нибудь заметного роста карбида кремния на кремнии.

Поэтому возникает идея об осаждении карбида кремния в неравновесных условиях, когда плотность пара, доставляющего материал, обладающий высокой подвижностью на кремнии, на много порядков больше той, что находится в равновесии с твердым SiC при температуре осаждения. Среди всех соединений кремния и углерода единственным летучим веществом, находящимся в равновесии с твердым телом, при температуре $T < 1400^\circ\text{C}$, является сам кремний. Только с его помощью можно сдвинуть химическую реакцию так, чтобы концентрация продукта реакции была бы много больше равновесной. В присутствии избытка газообразного Si реакция диссоциации карбида кремния на газообразный кремний, а также реакция образования SiC₂ будут подавляться в соответствии с принципом Ле-Шателье. При соединении газообразного Si с твердым углеродом будет образовываться только газ Si₂C. Таким образом, только в одном случае газообразный кремний значительно увеличивает концентрацию газообразного продукта реакции:



где ΔQ — теплота образования карбида дикремния. Увеличение концентрации реагента [Si], например за счет испарения кремния с подложки,

смещает химическую реакцию (1) вправо, что увеличивает концентрацию продукта реакции $[\text{Si}_2\text{C}]$. Концентрация газа $[\text{Si}_2\text{C}]$, как следует из (1), пропорциональна в этом случае квадрату концентрации $[\text{Si}]$: $[\text{Si}_2\text{C}] = K[\text{Si}]^2$, где K — константа равновесия химической реакции (1). Данная реакция очень эффективна для переноса материала роста SiC потому, что при образовании продукта реакции Si_2C выделяется большое количество тепла. Термодинамические расчеты показывают, что, например, при $T = 1250^\circ\text{C}$ $\Delta Q \approx 360 \text{ kJ/mol}$. Для сравнения укажем, что теплота образования Si_2C в реакции $\text{Si}_{(v)} + \text{SiC}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{C}_{(v)} + \Delta Q$ отрицательна и равна $\Delta Q = -160 \text{ kJ/mol}$ при $T = 1250^\circ\text{C}$. Это приводит к концентрации $[\text{Si}_2\text{C}]$, примерно на 7 порядков меньшей, чем в реакции (1) при концентрации $[\text{Si}]$, находящейся в равновесии с твердым Si при данной температуре. Концентрация $[\text{SiC}_2]$ в реакции $\text{Si}_{(v)} + 2\text{C}_{(s)} \rightleftharpoons \text{SiC}_{2(v)} - 167 \text{ kJ/mol}$ примерно на 4 порядка меньше, чем концентрация $[\text{Si}_2\text{C}]$ в реакции (1).

Оценим величину неравновесного потока Si_2C на подложку. Пусть p — давление пара Si_2C , образовавшегося в результате химической реакции (1), в которой газообразный реагент Si находится в равновесии с твердым Si , т.е. давление его пара равно равновесному давлению p_e . Тогда

$$p = K \frac{p_e^2}{p_0}, \quad (2)$$

где $p_0 = 1 \text{ atm}$ — давление в основном состоянии, принимаемом в химических расчетах. Константа равновесия химической реакции (1) равна

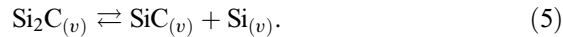
$$K = \exp \frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, ΔS и ΔH — изменения энтропии и энтальпии в процессе реакции соответственно. Вычисляя ΔS и ΔH с помощью справочных данных [8], получим, что при $T = 1250^\circ\text{C}$ $T\Delta S = -153 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = -360 \text{ kJ/mol}$, $K = 1.3 \cdot 10^7$. Отсюда из (2) вытекает оценка для давления Si_2C : $p = 15 \text{ Pa}$. Твердый Si_2C не существует, поэтому конденсироваться он не может, энергия его связи с кремнием намного ниже, чем у C или SiC , поэтому он должен быть достаточно подвижен для хорошей эпитаксии. Поток на подложку

молекул Si_2C может достигать величины

$$J = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (4)$$

где m — масса молекул Si_2C , k_B — константа Больцмана. При $p = 15 \text{ Pa}$, $T = 1250^\circ\text{C}$ имеем $J = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Это достаточно большой поток молекул, который даже при небольшом времени жизни обеспечивает наличие на подложке относительно плотного адсорбата Si_2C , в котором протекает реакция распада



Образующийся газообразный SiC сразу же присоединяется к твердой фазе или распадается, поскольку плотность его пара пренебрежимо мала. Образующийся кремний либо встраивается в решетку подложки, либо испаряется. Важно отметить, что твердые Si и SiC служат хорошими катализаторами реакции распада (5).

Для того чтобы реализовать предложенный механизм осаждения, необходимо где-либо накопить кремний, участвующий в реакции (1). В настоящей работе использован следующий, запатентованный нами метод [9,10]. К трехдюймовой подложке Si (111) прикладывается на расстоянии $\sim 1 \div 10 \mu\text{m}$ такой же по диаметру отшлифованный и отполированный образец пористого углерода толщиной $\sim 3 \text{ mm}$, приготовленный по методике [11]. Система помещается в вакуумную печь, где и выдерживается при температуре $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ $5\text{--}60 \text{ min}$ (давление воздуха $\sim 10 \text{ Pa}$). Вначале кремний испаряется с поверхности подложки и заходит в пористый углерод, который впитывает его, как „губка“. Глубина проникновения кремния в пористый углерод составляет примерно 0.2 mm . Затем пар кремния, находящийся в равновесии с твердым кремнием в подложке и в пористом углероде, вступает в химическую реакцию с углеродом. Согласно (1), это приводит к образованию газообразного Si_2C , который летит к подложке кремния и адсорбируется на ней. В процессе распада подвижного адсорбированного газа Si_2C образуется газообразный SiC и мгновенно начинается процесс зарождения и роста твердого SiC, который, согласно общей теории нуклеации [7], уменьшает пересыщение и делает его неравновесным. Образовавшиеся зародыши SiC затем растут, сливаясь в сплошную пленку. При 1250°C этот процесс занимает

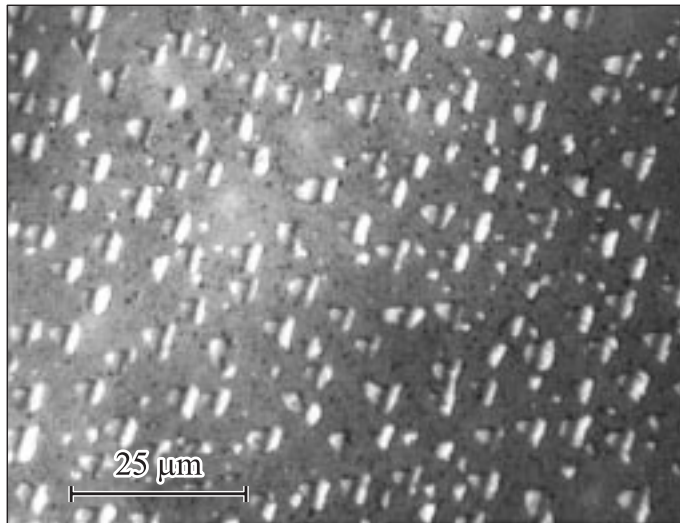


Рис. 1. Микрофотография растущих зародышей SiC на Si(111) при $T = 1250^\circ\text{C}$, время роста 5 min.

примерно 5–10 min, при большей температуре время образования сплошного слоя уменьшается, при меньшей — увеличивается. После этого испарение кремния с подложки заканчивается и рост идет только за счет кремния, накопленного в пористом углероде. Через некоторое время заканчивается и он, и процесс роста пленки карбида кремния завершается. На рис. 1 приведены микрофотографии зародышей SiC на Si (111), образовавшихся через 5 min после нагрева до $T = 1250^\circ\text{C}$.

Рентгеноструктурные и электронографические исследования показывают, что слои SiC, получаемые на Si (111) таким методом, являются эпитаксиальными и однородными по всей поверхности подложки. На рис. 2 приведены типичные рентгеновская дифрактограмма и электронограмма слоя, растущего 20 min при $T = 1250^\circ\text{C}$.

Анализ толщины пленки карбида кремния в зависимости от температуры эпитаксии в интервале $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ показал, что она хорошо описывается кривой Аррениуса с энергией активации $\sim 2.5\text{ eV}$ (при

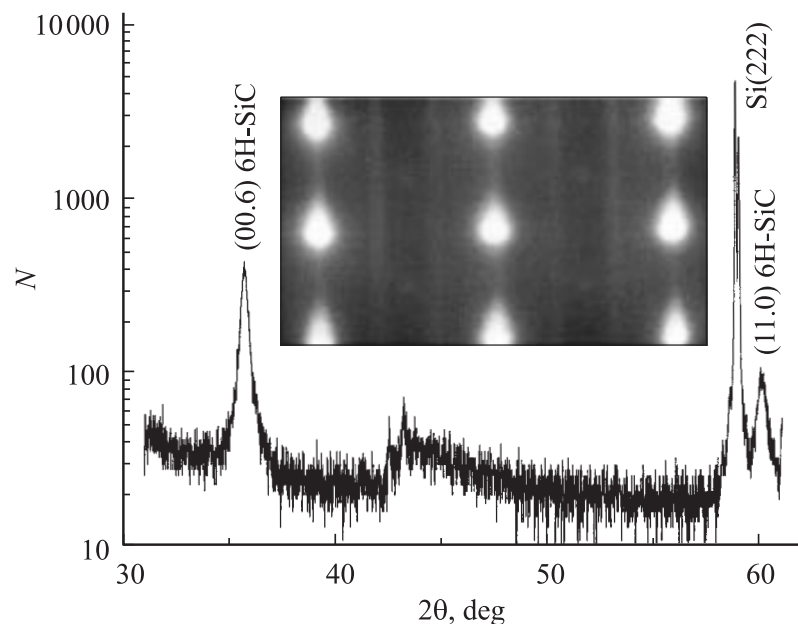


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма пленки SiC на Si(111), полученной при $T = 1250^\circ\text{C}$, время роста 20 min, и электронограмма (на вставке). Дифрактограмма снята на рентгеновском дифрактометре „Geigerflex“ D/max-RC, фирмы Rigaku (Япония) с излучением $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), шагом детектирования 0.01° и временем детектирования 1 s. Кривые качания регистрировались в режиме двухкристальной схемы дифракции (ω — мода). Электронограмма снята на электронографе ЭМР-100 в режиме „на отражение“ при ускоряющем напряжении 75 kV.

$T = 1250^\circ\text{C}$ толщина пленки примерно равна 50 nm). Эта энергия весьма близка к энергии активации десорбции с поверхности кремния 2.6 eV, что косвенно подтверждает данный механизм эпитаксии. Максимальная концентрация островков SiC в зависимости от температуры также описывается кривой Аррениуса с энергией активации $\sim 1.5 \text{ eV}$.

Таким образом, предлагаемый метод осаждения карбида кремния с помощью неравновесного газа Si_2C позволяет получить однородные

эпитаксиальные слои SiC на Si (111). Главное преимущество этого метода состоит в том, что он использует в качестве переносчика молекул SiC неравновесный газ Si₂C, обладающий высокой подвижностью и имеющий достаточно высокую плотность. Однородное испарение кремния с подложки обеспечивает весьма однородный поток Si₂C и, как следствие, однородный рост SiC.

Авторы выражают глубокую признательность Генеральному директору УК „Созвездие“ В.Е. Хильченко за финансирование данной работы, а также А.П. Беляеву, В.Н. Бессолову, И.П. Калинин, М.Е. Компану, В.П. Рубцу, Л.М. Сорокину за помощь в исследованиях полученных образцов SiC.

Работа выполнена при финансовой поддержке УК „Созвездие“, С.-Петербург, Фонда поддержки науки и образования, С.-Петербург, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03–03–32503).

Список литературы

- [1] Silicon Carbide. A. Review of Fundamental Questions and Applications to Current Device Technology / Ed. by Choyke W.J., Matsunami H.M., Pensl G., Vols I and II. Berlin: Akademie, 1998.
- [2] Fissel A. // Phys. Rep. 2003. V. 379. № 3–4. P. 149–255.
- [3] Трушин Ю.В., Журкин Е.Е., Сафонов К.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 15. С. 48–54.
- [4] Андреев А.Н., Смирнова Н.Ю., Трегугова А.С. и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 3. С. 285–290.
- [5] Зеленин В.В., Корогодский М.Л., Лебедев А.А. // ФТП. 2001. Т. 35. № 10. С. 1172–1174.
- [6] Богданова Е.В., Волкова А.А., Черенкова А.Е. и др. // ФТП. 2005. Т. 39. № 6. С. 762–766.
- [7] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1084–1116.
- [8] Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. Т. 1 и 2. М.: Наука, 1979.
- [9] Гордеев С.К., Корчагина С.Б., Кукушкин С.А., Осипов А.В. Способ изготовления изделия, содержащего кремниевую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности. Заявка на патент РФ № 2005103321, приоритет 10.02.2005.

- [10] Гордеев С.К., Корчагина С.Б., Кукушкин С.А., Осипов А.В. Способ получения изделия, содержащего кремниевую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности. Заявка на патент РФ № 2005103322, приоритет 10.02.2005.
- [11] Gordeev S.K. // Nanostructured Carbon for Advanced Applications / Ed. by G. Benedek et al. 2001. P. 71–88.