

06;13

## **Формирование углеродных субнаномерных масковых покрытий на кремнии (100) в СВЧ-плазме низкого давления**

© Р.К. Яфаров, В.Я. Шаныгин

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники  
им. В.А. Котельникова РАН  
E-mail: pirpc@yandex.ru

Поступило в Редакцию 1 ноября 2013 г.

С использованием методов сканирующих атомно-силовой и электронной микроскопии обнаружено явление самоорганизации наноразмерных доменов при осаждении субмонослойных углеродных покрытий на кремнии (100) в СВЧ-плазме низкого давления. Показано, что полученные наноразмерные углеродосодержащие домены могут быть использованы в качестве масковых покрытий для получения с использованием высокоанизотропного плазмохимического травления пространственных низкоразмерных систем на монокристаллическом кремнии (100).

Актуальной задачей современного полупроводникового материаловедения является разработка новых методов создания пространственно упорядоченных квантово-размерных структур, представителями которых являются фотонные кристаллы, нанокомпозитные и нанопористые материалы. Одним из таких методов является создание одномерных ориентированных нанообъектов в объеме полупроводникового кристалла путем спонтанного формирования поверхностных 3D-островков в процессе конденсации из газовой или плазменной фазы с последующим использованием их в качестве нелитографических масковых покрытий в процессах высокоанизотропного плазмохимического травления материала матрицы [1]. В этом методе инструментом получения и управления размерами и поверхностной плотностью трехмерных наноостровков является использование особенностей строения кристаллической решетки полупроводникового кристалла–матрицы, которая при определенных условиях обеспечивает управление процессами зарождения и роста

низкоразмерных структур, плотностью стоков для адатомов. Такое использование свойств наноморфологии атомно-чистых поверхностей кристаллов различных кристаллографических ориентаций открывает возможности для создания принципиально новых 3D квантово-размерных систем [2,3].

Перспективным материалом для создания низкоразмерных пространственных систем является кремний, который является традиционным и основным материалом микроэлектроники и квантово-размерные свойства которого позволили резко расширить возможности его применения в фотоэлектронике [3]. Несмотря на перспективность этого направления, степень разработки непосредственно технологических подходов к созданию таких систем и их теоретическое осмысление являются в настоящее время недостаточными для того, чтобы с их помощью можно было бы управлять их параметрами. В связи с этим целью работы являлось исследование процессов самоорганизации и наноструктурирования углеродных образований на пластинах кремния ориентации (100) для использования их в качестве нелитографических масковых покрытий с разрешением около 10 nm.

Эксперименты, связанные с получением атомно-чистых поверхностей кристаллов кремния (100), осаждением субмонослойных углеродных покрытий и высокоанизотропным сухим травлением кремния с использованием полученных покрытий в качестве масковых, проводились в одном вакуумном технологическом цикле в установке с СВЧ ионно-плазменным источником на частоте 2.45 GHz [4]. Мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля составляли соответственно 250 W и 875 Gs. В качестве рабочего газа для получения атомно-чистой поверхности кристаллов кремния использовался аргон, травление пластин монокристаллического кремния с углеродным масковым покрытием осуществлялось в хладоне-14. Давление газов в процессах подготовки поверхности и сухого высокоанизотропного травления кремния было равным 0.1 Pa и обеспечивало выполнение условий электронного циклотронного резонанса, при котором степень ионизации плазмы составляла около 5%.

В результате ранее проведенных исследований определены оптимальные режимы подготовки поверхностей монокристаллического кремния под осаждение углеродных пленок [5]. Показано, что наилучшие морфологические характеристики атомно-чистой поверхности кремния достигаются при СВЧ плазменной обработке в аргоне со

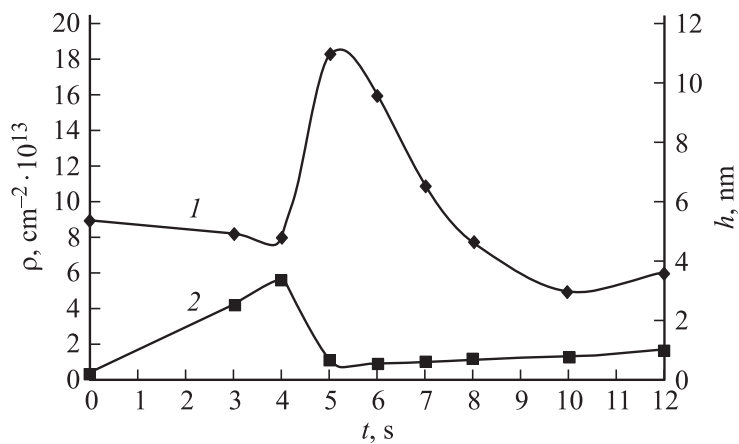
смещением  $-100\text{ V}$  в течение  $5-7\text{ min}$ . В этом случае разброс высот  $\Delta h$  микровыступов поверхности является минимальным и составляет около  $0.2\text{ nm}$ . Этот режим подготовки поверхности кремния был использован и в данной работе.

Осаждение углеродных покрытий осуществлялось в СВЧ-плазме с использованием в качестве рабочего вещества паров этанола. Температуры осаждения варьировались в диапазоне от  $100$  до  $300^\circ\text{C}$  с интервалом  $100^\circ\text{C}$ . Потенциал смещения на подложкодержателе в процессе осаждения составлял  $-100\text{ V}$ . Осаждение осуществлялось в условиях малой адсорбции при давлении паров этанола около  $0.05\text{ Pa}$ .

Наноморфология поверхностей материалов изучалась с помощью сканирующих атомно-силового (АСМ) и электронного микроскопов: Solver-P-47 и Auriga. В качестве зонда для АСМ использовались стандартные кремниевые кантилеверы CSG10 пирамидальной формы с радиусом закругления  $10\text{ nm}$  и жесткостью  $0.1\text{ N/m}$ . Поле сканирования составляло  $3 \times 3\text{ }\mu\text{m}$  при шаге сканирования  $8\text{ nm}$  и шаге ЦАП-пьезосканера по оси  $Y$ , равном  $0.24\text{ nm}$ . Схема регистрации отклонения кантилевера обеспечивает разрешение  $0.1\text{ nm}$  при шаге АЦП-пьезосканера по оси  $Z$ , равном  $0.05\text{ nm}$ . Обработка результатов измерений производилась с использованием программного обеспечения этого микроскопа.

На рис. 1 приведены зависимости параметров наноморфологий углеродных пленок от длительностей их осаждения в СВЧ-плазме паров этанола на кремний (100) для  $T_s = 200^\circ\text{C}$  и  $U = -100\text{ V}$ . Видно, что при длительностях осаждения в интервале от  $4$  до  $5\text{ s}$  наблюдаются резкие и синхронные изменения плотностей выступов и их высот. Исследования кинетики изменения морфологии поверхности с использованием сканирующего электронного микроскопа показали, что при тех же длительностях осаждения наблюдается структурирование, в результате которого из первоначально разреженного однородного массива кластеров возникают островки — домены с субнаноразмерными поперечными размерами. Плазмохимическое травление кремниевой матрицы с углеродными островками—доменами в качестве маскирующего покрытия на ее поверхности позволяет получить пространственные наноразмерные структуры с плотностью до  $10^{13}\text{ cm}^{-2}$  (рис. 2).

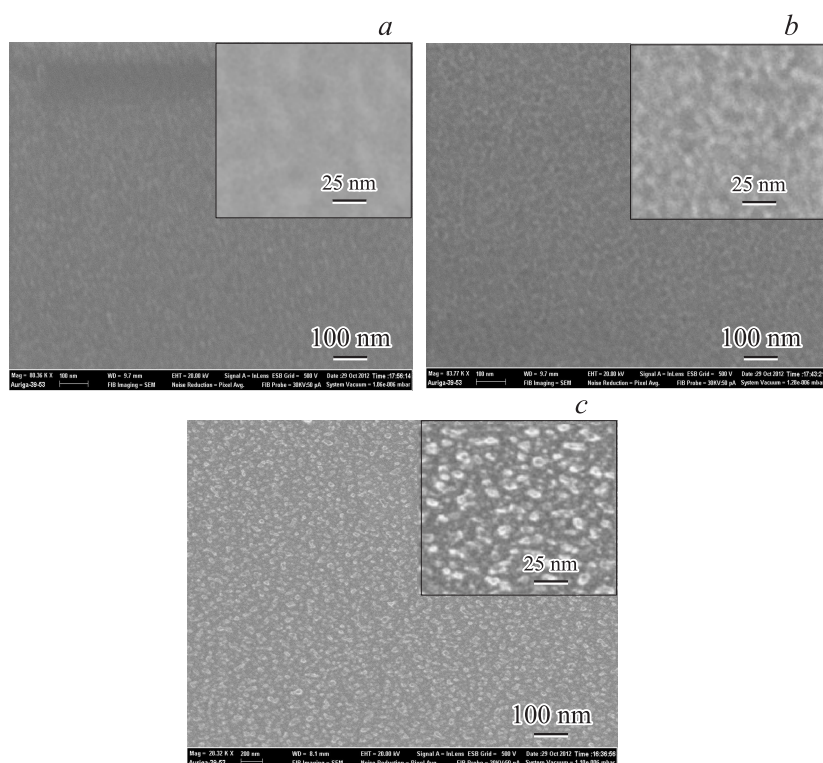
Анализ, согласно модели адсорбции Ленгмюра [6], температурных зависимостей коэффициентов прилипания углеродных адатомов на пластины кремния (100) в интервале от  $100$  до  $200^\circ\text{C}$ , которые



**Рис. 1.** Зависимости плотностей (1) и высот (2) выступов от длительности хемосорбции углерода на кремний (100) для  $T_s = 200^\circ\text{C}$  и  $U = -100\text{V}$ .

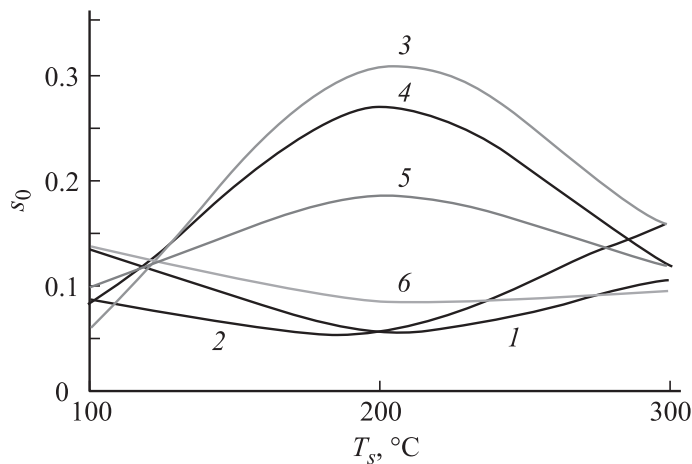
коррелируют с поверхностной плотностью углеродных кластерных образований, показал, что при небольших длительностях осаждения (3.4 s) хемосорбция имеет безактивационный характер. Коэффициенты прилипания при этом с увеличением температуры уменьшаются или от нее не зависят (рис. 3, кривые 1 и 2). Уменьшение плотностей выступов на пластине с покрытием, по сравнению с исходной атомно-чистой поверхностью кремния, которой соответствует на рис. 1 плотность выступов с длительностью осаждения 0 s, происходит за счет того, что Si–C≡ кластеры преимущественно хемосорбируются в углублениях (минимумах) потенциального рельефа поверхности, сформированной при предварительной микрообработке в СВЧ-плазме аргона. На них, благодаря высокой поверхностной энергии отдельных кластеров Si–C≡, происходит лавинообразное нарастание из плазмы углеродосодержащей фазы, что выражается в достаточно быстром увеличении их высот (рис. 1).

При длительностях осаждения в интервале от 5 до 7 s механизм хемосорбции изменяется из-за повышения концентрации адатомов и, как следствие, увеличения коэффициентов заполнения поверхностей. Он становится активационным и характеризуется увеличением ко-



**Рис. 2.** СЭМ-изображения наноморфологий после травления пластин кремния в хладоне-14 с использованием самоорганизованных углеродных масочных покрытий, осажденных в СВЧ-плазме паров этанола при  $U = -100\text{ V}$  и  $T_s = 100^\circ\text{C}$  и различных длительностях процессов:  $a$  — 3,  $b$  — 4,  $c$  — 6 с. На вставках показаны фрагменты соответствующих наноморфологий пластин кремния в увеличенном масштабе.

эфициента прилипания с ростом температуры в интервале от 100 до  $200^\circ\text{C}$  (рис. 3, кривые 3, 4, 5). Процесс сопровождается образованием доменов  $\text{Si}-\text{C}\equiv$  (рис. 2,  $b$ ), которое, по-видимому, связано с перестройкой структуры поверхностного слоя и может быть интерпретировано как поверхностный фазовый переход. При этом хемосорбированные



**Рис. 3.** Зависимости коэффициентов прилипания от температуры для различных длительностей осаждения углерода при  $U = -100$  V: 1 — 3, 2 — 4, 3 — 5, 4 — 6, 5 — 7, 6 — 10 s.

углеродосодержащие частицы на Si-C  $\equiv$  кластерах за счет повышенной свободной энергии системы встраиваются в структуру Si-C  $\equiv$  доменов. Эта фазовая перестройка сопровождается уменьшением свободной энергии поверхности и выражается в синхронном и резком увеличении плотностей нановыступов новой фазы Si-C и таком же резком уменьшении их высот. При осаждении углеродных покрытий с данными длительностями при температуре в интервале от 200 до 300°C хемосорбция углерода носит безактивационный характер. Это обусловлено осаждением углеродосодержащих атомов и ионов на уже сформированный монослой Si-C с образованием химических связей между углеродными атомами, энергия связи которых значительно меньше, чем энергия, необходимая для образования соединения Si-C (2.74 и 4.55 eV соответственно). Уменьшение коэффициентов прилипания с увеличением длительностей осаждения от 5 до 7 s, при которых осуществляются переходы от активационного к безактивационному механизму хемосорбции углерода при температуре больше 200°C, обусловлено более сильным для данной фиксированной температуры заполнением поверхности адатомами, при котором происходит переход

к классическому диффузионному (безактивационному по терминологии модели Ленгмюра) механизму зародышеобразования и роста углеродной фазы [6]. Этот механизм становится преимущественным при длительностях осаждения больше 7 с. При этом во всем исследованном интервале изменения температуры подложки он остается безактивационным и характеризуется практически монотонным уменьшением коэффициентов прилипания с увеличением температуры (кривая б на рис. 3). Осаждение углерода по этому механизму приводит к релаксации механических напряжений и уменьшению свободной энергии в монослое Si-C≡ и активационного барьера хемосорбции (рис. 3 — уменьшение наклона коэффициентов прилипания в зависимости от температуры с увеличением длительностей осаждения). В результате этого плотность зародышей углеродной фазы убывает по мере снижения механических напряжений и роста новой углеродной фазы с последующей стабилизацией на некотором стационарном уровне, соответствующем заданному ионно-плазменному энергетическому воздействию. Это сопровождается равномерным поверхностно-слоевым ростом углеродного покрытия, при котором высота выступов не превышает 1 nm (рис. 1).

Таким образом, основными процессами при формировании субмонослойных покрытий углерода на кремнии при малых длительностях осаждения из паров этанола в микроволновой плазме в условиях слабой адсорбции являются не классические диффузионные механизмы зародышеобразования и роста тонких пленок из газовой фазы, активированной электрическим разрядом, а адсорбционные процессы, которые могут быть интерпретированы в рамках модели адсорбции Ленгмюра. С увеличением длительностей осаждения при остальных фиксированных параметрах режима наблюдаются переходы от активационной хемосорбции из прекурсорного состояния к безактивационной хемосорбции. Длительности процессов, при которых осуществляются переходы от одного механизма к другому, зависят от температуры подложки и смещения в процессе плазменного воздействия. Переходы между механизмами адсорбции выражаются на кинетических зависимостях в синхронном скачкообразном росте поверхностных плотностей выступов на кремнии и снижении их высот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

## Список литературы

- [1] Шаныгин В.Я., Яфаров Р.К. // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 8. С. 76.
- [2] Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Шукин В.А., Копьев П.С., Алфёров Ж.И., Бимберг Д. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 4. С. 385.
- [3] Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний — материал нанoeлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.
- [4] Яфаров Р.К. Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. 216 с.
- [5] Шаныгин В.Я., Яфаров Р.К. // ЖТФ. 2013. Т. 83. В. 4. С. 92.
- [6] Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.