

Поверхностное наноструктурирование в системе углерод–кремний (100) при микроволновой плазменной обработке

© Р.К. Яфаров, В.Я. Шаныгин

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 410019 Саратов, Россия

E-mail: pirpc@yandex.ru

(Получена 14 февраля 2016 г. Принята к печати 27 сентября 2016 г.)

Рассмотрены физико-химические процессы и механизмы влияния плазменной подготовки поверхности на закономерности конденсации и поверхностные фазовые превращения при формировании масковых кремний-углеродных доменов на кристаллах кремния (100) *p*-типа при осаждении субмонослойных углеродных покрытий в СВЧ-плазме паров этанола низкого давления. Показано, что при кратковременных длительностях осаждения углерода на кремниевые пластины с естественным оксидным покрытием при температуре 100°C наблюдается формирование доменов с латеральными размерами от 10–15 до 200 нм, а высоты выступов, полученных плазмохимическим травлением кремния через доменные масковые покрытия, изменяются в интервале от 40 до 80 нм.

DOI: 10.21883/FTP.2017.04.44352.8207

1. Введение

Актуальной задачей современного полупроводникового материаловедения является разработка новых методов создания пространственных квантово-размерных структур, представителями которых являются фотонные кристаллы, нанокompозитные и нанопористые материалы. Одним из таких методов является создание одномерных ориентированных нанобъектов в объеме полупроводникового кристалла путем формирования поверхностных 3D-островков в процессе конденсации из газовой или плазменной фазы и последующего высокоанизотропного плазмохимического травления матрицы с использованием 3D-островков в качестве масочного покрытия [1].

В работе [2] с использованием сканирующих атомно-силовой и электронной микроскопии впервые обнаружено явление самоорганизации 3D-островков — доменов при осаждении субмонослойных углеродных покрытий на кремнии (100) в СВЧ-плазме низкого давления. Показано, что полученные кремний-углеродные домены являются результатом поверхностного фазового перехода при осаждении углерода на кремний и могут быть использованы в качестве масковых покрытий для получения пространственных низкоразмерных систем.

Как известно, появление поверхностей раздела сред ведет к увеличению энергии системы. При адсорбции распределение атомов на границе определяется суммарным понижением свободной энергии и характеризуется сильным влиянием малых количеств веществ с низким поверхностным натяжением. Эти вещества имеют тенденцию концентрироваться в поверхностном слое, уменьшая поверхностное натяжение. На использовании этих явлений основываются современные технологии получения наноструктур путем самоорганизации, когда система сама стремится к их созданию спонтанным образом. Типичным примером является формирование массива островков, который имеет место при гетеро-

эпитаксиальном росте по механизму Странского—Кростанова [3]. Другими, не менее важными, примерами использования свойств поверхностей в современных технологиях микро- и нанoeлектроники являются различные физические процессы, протекающие на границах раздела фаз, таких, как захват частиц из газовой фазы в состоянии физической адсорбции, переход из состояния физадсорбции в состояние хемосорбции, миграция адсорбированных частиц вдоль поверхности, спекание нанокластеров и др. [4].

В работе [5] показано, что плазменная обработка поверхностей полупроводников с использованием различных плазмообразующих сред может вызывать устойчивую модификацию их электронных свойств. Модификация осуществляется за счет формирования встроенных поверхностных потенциалов, значения которых определяются химической активностью используемых рабочих газов и режимами плазменного воздействия. Следует ожидать, что контролируемая плазменная модификация поверхностей полупроводников, связанная с изменением их энергетического состояния, позволит изменять течение процессов, связанных с релаксацией поверхностной энергии всей системы, и обеспечить управление свойствами поверхностных фаз, образующихся на данных границах раздела.

Цель настоящей работы — изучение влияния плазменной подготовки поверхности на закономерности конденсации и поверхностные фазовые превращения, связанные с формированием кремний-углеродных доменов на кристаллах кремния (100) при низкотемпературном осаждении углеродных покрытий в СВЧ-плазме паров этанола низкого давления.

2. Методики и результаты исследований

В экспериментах использовались пластины монокристаллического кремния ориентации (100) *p*-типа прово-

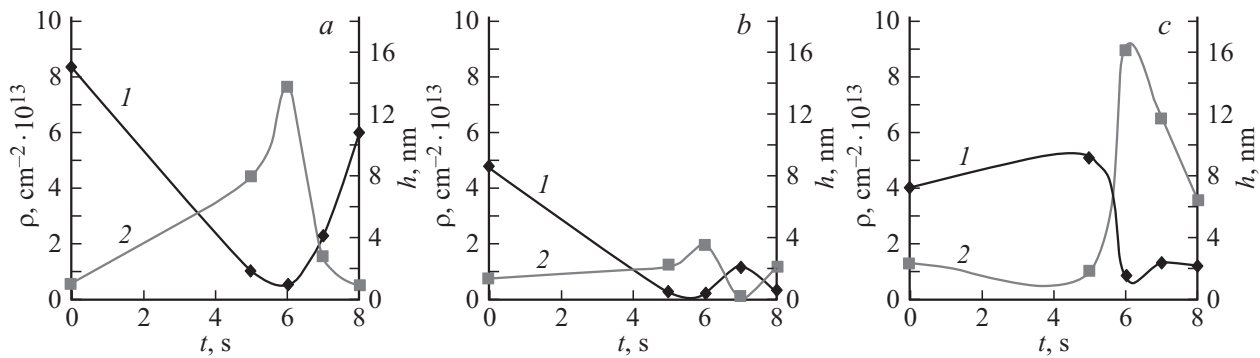


Рис. 1. АСМ зависимости поверхностных плотностей (1) и высот (2) микровыступов от длительностей осаждения углерода на кремниевые пластины (100) *p*-типа после их травления в СВЧ-плазме аргона (а), хладона-14 (б) и в отсутствие травления (с).

димости. Удаление естественных оксидных покрытий с поверхностей кристаллов, а также последующие осаждение субмонослойных углеродных покрытий и высокоанизотропное сухое травление кремния с использованием полученных покрытий в качестве масковых, проводилось в установке с СВЧ ионно-плазменным источником на частоте 2.45 ГГц [6]. Мощность СВЧ излучения и индукция магнитного поля составляли соответственно 250 Вт и 875 Гс. В качестве рабочих газов для плазменного удаления оксидных покрытий использовались аргон и хладон-14, травление пластин монокристаллического кремния с углеродным масковым покрытием осуществлялось в хладоне-14. Давление газов в процессах было равным 0.1 Па и обеспечивало выполнение условий электронного циклотронного резонанса (ЭЦР), при котором степень ионизации плазмы составляла около 5%. Удаление оксидного покрытия вместе с травлением приповерхностного слоя кремния в СВЧ-плазме аргона и хладона-14 осуществлялось при смещении на подложкодержателе -100 В в течение 10 мин. После удаления оксидного покрытия в том же вакуумном цикле осуществлялось осаждение субмонослойного углеродного покрытия. В качестве контрольных использовались образцы кремния, поверхности которых перед осаждением углеродного покрытия не подвергались предварительной плазменной обработке и имели естественное оксидное покрытие.

Осаждение углеродных покрытий осуществлялось в СВЧ-плазме с использованием в качестве рабочего вещества паров этанола при давлении 0.05 Па. Температура пластин кремния и потенциал смещения на подложкодержателе в процессах осаждения составляли соответственно 100°C и -100 В.

Наноморфология поверхностей изучались с использованием сканирующих атомно-силового (АСМ) и электронного микроскопов (СЭМ): Solver-P-47 и Auriga. В качестве зондов для АСМ использовались кремниевые кантилеверы CSG10 пирамидальной формы с радиусом закругления 10 нм и жесткостью 0.1 Н/м. Поле сканирования составляло 3×3 мкм при шаге сканирования 8 нм и шаге ЦАП пьезосканера по оси *Y*, равном 0.24 нм.

Схема регистрации отклонения кантилевера обеспечивает разрешение 0.1 нм при шаге АЦП пьезосканера по оси *Z*, равном 0.05 нм. С использованием СЭМ Auriga измерялись латеральные размеры островковых образований и высота кремниевых выступов после плазмохимического травления на сколе пластин. Обработка результатов измерений производилась с использованием программного обеспечения микроскопа.

На рис. 1 приведены кинетические зависимости параметров наноморфологии поверхностей кремниевых пластин (100) *p*-типа проводимости после их высокоанизотропного травления с использованием в качестве масковых островковых углеродных покрытий, осажденных после распыления естественного оксида кремния в низкоэнергетичной СВЧ-плазме аргона, плазмохимического травления в хладоне-14, а также на пластины кремния с естественным оксидным покрытием. Значениям координат при $t = 0$ с соответствуют плотности и высоты атомных выступов на кремниевых пластинах до осаждения углеродных покрытий. Из рис. 1, а видно, что при кратковременных осаждениях углеродного покрытия на кремний (100) после распыления ионами аргона естественного оксидного покрытия, поверхностная плотность выступов уменьшается, а их высоты увеличиваются примерно во столько же раз. Максимальная высота выступов при длительности осаждения углерода 5 с и последующего плазмохимического травления матрицы кремния составляет 8 нм. Экстремумы плотностей и высот достигаются одновременно при длительностях осаждения 6 с. После этого наблюдается синхронное резкое (практически на порядок) уменьшение высот и увеличение плотностей выступов. Изменение высот выступов при изменении длительностей осаждения от 6 до 7 с составляет около 12 нм. После 7 с осаждения скорость уменьшения высот выступов резко снижается. При 8 с они уменьшаются до значений порядка 0.5–1.0 нм (значений двух параметров кристаллической решетки) и в дальнейшем остаются практически неизменными.

При осаждении углерода на кремний (100) после удаления естественного оксидного покрытия плазмохимическим травлением в СВЧ-плазме хладона-14 и

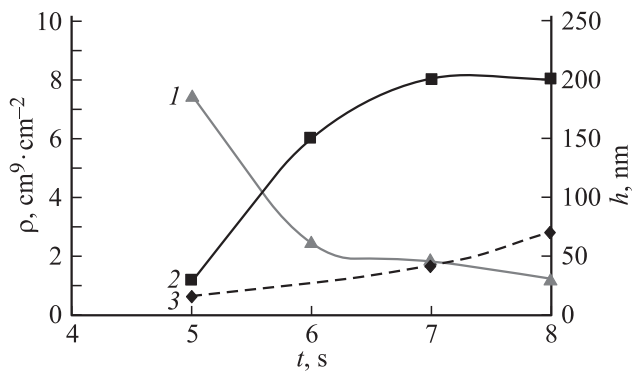


Рис. 2. СЭМ зависимости концентраций (1), латеральных размеров (2) и высот выступов (3) после травления кремния через островковое углеродное маскировое покрытие от длительности его осаждения на Si (100) с естественным оксидным покрытием.

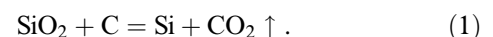
высокоанизотропного травления матрицы кремния через полученную островковую углеродную маску характер кривых изменения поверхностных плотностей и высот выступов в зависимости от длительностей осаждения остается таким же, как после распыления оксидного покрытия в плазме аргона (рис. 1, *b*). Поверхностная плотность выступов, начиная с самых кратковременных длительностей осаждения, уменьшается примерно на порядок по сравнению с плотностью атомных выступов на исходной пластине кремния. При этом их высота увеличивается всего в 2 раза и не превышает 3 нм. Такой интервал изменений высот выступов примерно в 3 раза меньше, чем при осаждении углерода за то же время после удаления естественного покрытия распылением в плазме аргона. Экстремумы плотностей и высот выступов достигаются, как и в предыдущем случае, одновременно и реализуются при таких же длительностях осаждения, равных 6 с. При длительностях осаждения 7 с наблюдается синхронное уменьшение высот и увеличение плотностей выступов, как и при удалении оксидного покрытия в аргоне.

При кратковременных осаждениях углерода на кремний с естественным оксидным покрытием поверхностная плотность выступов, в отличие от предыдущих случаев, не уменьшается, а увеличивается, а их высота практически не изменяется (рис. 1, *c*). Однако при длительностях осаждения более 5 с наблюдается резкое увеличение высот выступов с одновременным уменьшением их поверхностной плотности. Высота выступов в экстремуме достигает 17 нм. Это более чем в 5 раз превышает максимальную высоту выступов при осаждении углерода на кремний с удаленным оксидом кремния в СВЧ-плазме хладона-14. Экстремумы обоих параметров наноморфологии реализуются одновременно при длительностях осаждения 6 с. При длительностях осаждения больше 6 с, как и в предыдущих случаях, наблюдается резкое уменьшение высот выступов с одновременным небольшим ростом их поверхностной плотности.

На рис. 2 приведены СЭМ зависимости поверхностных плотностей, латеральных размеров и высот микровыступов от длительностей осаждения углерода на Si (100) с естественным оксидным покрытием при температуре 100°C , полученных после высокоанизотропного травления пластины кремния с использованием углеродных островков в качестве маскирового покрытия. Видно, что при длительностях осаждения углерода больше 5 с концентрация и высота кремниевых выступов, так же как на рис. 1, *c*, синхронно и резко изменяются с выходом после 6 с осаждения на насыщение. Поверхностная плотность выступов стабилизируется на уровне $(1.0\text{--}2.0) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, их латеральный размер составляет около 200 нм, высота выступов изменяется в интервале от 40 до 80 нм.

3. Обсуждение результатов

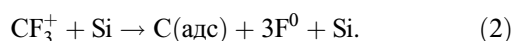
Уменьшение поверхностных плотностей выступов и увеличение их высот в начальные моменты осаждения углерода после плазменного удаления естественного оксида кремния в среде аргона и хладона-14 (рис. 1, *a, b*), в отличие от осаждения на кремний с естественным оксидным покрытием (рис. 1, *c*), свидетельствует о темплатном механизме конденсации. Осаждение углерода осуществляется преимущественно в углублениях рельефа поверхности кремния с образованием комплексов $\text{Si-C}\equiv$, так как при этом достигается наибольшее уменьшение свободной энергии атомно-чистой поверхности кремния. На хемосорбированных комплексах $\text{Si-C}\equiv$, благодаря большой разнице в энергиях химических связей C-C , которая составляет 2.74 эВ/молекулу, и Si-C (4.55 эВ/молекулу), сразу же осуществляется быстрое нарастание выступов из углеродных атомов. Иной характер зависимостей высот и поверхностных плотностей выступов от длительностей осаждения углерода на кремний с естественным оксидным покрытием обусловлен тем, что в начале процессов осаждения углерода из плазмы паров этанола осуществляется практически конгруэнтное травление диоксида кремния. Конгруэнтность травления обусловлена высоким коэффициентом прилипания бомбардирующих поверхность углеродных атомов и радикалов и низкой их поверхностной подвижностью на поверхности кремния при $T = 100^\circ\text{C}$. При этом сам углерод на кремнии не осаждается, а улетучивается в виде оксидов углерода в результате его взаимодействия с кислородом оксидного покрытия:



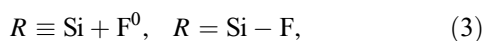
В результате этого осаждение углерода при кратковременных длительностях процессов не является темплатным. Длительность таких процессов составляет около 5 с (см. рис. 1, *c*). После удаления оксидного покрытия следует резкое и синхронное уменьшение поверхностной плотности выступов и увеличение их высоты. Это, как и в предыдущих случаях, обусловлено темплатным

осаждением углерода в углубления микрорельефа поверхности кремния и быстрым нарастанием углеродных выступов на возникающих комплексах Si–C≡. При длительностях осаждения более 6 с наблюдается резкое уменьшение высот выступов с одновременным ростом их поверхностной плотности, что, согласно данным работы [2], интерпретируется как поверхностный фазовый переход, связанный с образованием монослойных SiC доменов на поверхности кремния (100).

При плазмохимическом травлении кремния в низкоэнергетичной СВЧ-плазме CF₄ с давлениями около 0.1 Па реализуется режим слабой адсорбции, который характеризуется низкой степенью заполнения поверхности адсорбированными частицами. В этом случае наиболее вероятным является процесс, при котором ускоренный электрическим смещением молекулярный ион, например CF₃⁺, при ударе о поверхность диссоциирует на атомы углерода и фтора (ионно-индуцированная (ударная) диссоциация молекулярного иона):



Атомы углерода на начальных стадиях процесса травления, как и при плазмохимическом осаждении углерода из паров этанола на кремний с естественным оксидным покрытием, способствуют восстановлению и удалению естественного оксида на кремнии (см. реакцию (1)). После удаления оксида они хемосорбируются на кремнии с образованием комплексов Si–C и соединений Si–F согласно реакции



где R — параметр кристаллической решетки кремния.

Удаление хемосорбированных комплексов Si–F с поверхности кремния в связи с большой энергией химической связи (5.6 эВ) является сложной задачей. Наиболее вероятными механизмами их удаления являются [6]: 1 — образование промежуточных продуктов химических реакций — адкомплексов SiF₂, которые протекают в условиях избытка атомарного фтора и уже сравнительно легко могут быть десорбированы с поверхности кремния ионным ударом; 2 — образование легко летучего соединения SiF₄ в результате взаимодействия двух адкомплексов SiF₂ между собой.

Таким образом, в отличие от распыления оксидных покрытий ускоренными ионами аргона, в процессе плазмохимического травления в среде хладона-14 поверхностные атомы кремния с оборванными связями взаимодействуют с ионами и радикалами углерода и фтора и образуют устойчивые комплексы SiC и SiF, которые уменьшают поверхностную энергию и плотность ненасыщенных связей кремния [2]. Однако, если при последующем ионно-плазменном осаждении из паров этанола атомы и ионы углерода активно взаимодействуют с комплексами Si–C≡ и обеспечивают рост углеродных выступов, как в случае травления кремния в плазме аргона, то при их попадании в комплексы

Si–F этого не происходит. Причиной является то, что энергия разрыва химической связи в комплексах Si–F существенно выше, чем в комплексах Si–C≡. Поэтому в процессе плазменной обработки в хладоне-14 за счет статистического распределения по энергиям ионов фтора его атомы постепенно замещают хемосорбированный на кремнии углерод или пассивируют связи самого углерода с образованием цепочечных соединений вида Si–C-...-F. Это приводит к пассивации поверхности кремния фтором и в конечном счете к более статистически равномерному по поверхности кремния росту углеродного покрытия, при котором высоты выступов имеют небольшие значения (рис. 1, *b*). В результате этого наблюдаемая высота выступов углерода на пластинах кремния с предварительной плазменной обработкой в среде хладона-14 существенно меньше, чем после обработки в плазме аргона и на пластинах с естественным оксидным покрытием.

Увеличение высот кремний-углеродных цепей по схеме Si–C-C-...-C при осаждении субмонослойного покрытия углерода на пластины кремния приводит к увеличению свободной энергии поверхности, которая после достижения некоторой критической величины вызывает фазовую перестройку поверхностного слоя по механизму прекурсорной релаксационной хемосорбции [2]. В результате осуществляется самоорганизация отдельных столбчатых углеродных выступов в монослойные кремний-углеродные домены, а свободная энергия модифицированной поверхности кремний-углеродного покрытия значительно уменьшается. На рис. 1 моментам фазовой перестройки предшествуют экстремумы поверхностных плотностей и высот выступов, которые реализуются одновременно при длительностях осаждения 6 с. При больших длительностях процессов осаждения углерода осуществляется на кремний-углеродный подслон по классическому механизму образования зародышей и роста пленок, который характеризуется малой разновысотностью выступов и увеличением их поверхностных плотностей, характерных для данных режимов осаждения из плазменной среды паров этанола. При длительностях осаждения более 8–10 с углеродное покрытие становится практически однородным по толщине. Образующийся небольшой перепад высот углеродных выступов не позволяет использовать такие покрытия в качестве островковых масок для получения с использованием высокоанизотропного плазмохимического травления столбчатых наносистем на кремнии (100).

Исследования поверхностей и сколов пластин кремния с использованием СЭМ показали (рис. 2), что в отличие от осаждения углерода на кремниевые пластины после травления в плазме хладона-14, при его осаждениях на кремний в течение 5–8 с при температуре 100°C после распыления естественного оксидного покрытия ионами аргона и на пластины кремния без предварительной плазменной обработки формируются островки — домены с латеральными размерами от 10–15 до 200 нм.

Высоты выступов, полученных с использованием островков (доменов в качестве маскового покрытия и селективного высокоанизотропного плазмохимического травления кремния) могут изменяться в интервале от 40 до 80 нм.

4. Заключение

Благодаря широкому диапазону параметров одно- и нульмерных наносистем, полученных поверхностным наноструктурированием кристаллов кремния с использованием самоорганизованных углеродных масочных покрытий, разработанная технология может быть использована при создании единых электронных систем, включающих интеграцию высокоэффективных фотопреобразующих и светоизлучающих устройств, а также активных радиационно стойких микроприборов на основе полевых источников электронов из нанокристаллического кремния.

Список литературы

- [1] В.Я. Шаныгин, Р.К. Яфаров. ПЖТФ, **40** (7), 8 (2014).
- [2] Р.К. Яфаров. ФТП, **49** (3), 329 (2015).
- [3] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32** (4), 385 (1998).
- [4] И.П. Суздалев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. (М., КомКнига, 2006).
- [5] Р.К. Яфаров. ФТП, **48** (4), 529 (2014).
- [6] Р.К. Яфаров. *Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий* (М., Физматлит, 2009).

Редактор А.Н. Смирнов

Surface nanostructuring in system carbon—silicon (100) at microwave plasma processing

R.K. Yafarov, V.Ya. Shanygin

Kotel'nikov Institute
of Radio Engineering and Electronics
of the Russian Academy of Sciences
(Saratov branch),
410019 Saratov, Russia

Abstract Physical and chemical processes and mechanisms of influence of plasma preparation of a surface on regularities of condensation and surface phase transformations when forming the mask silicon-carbon domains on crystals of silicon (100) *p*-type are considered at sedimentation of sub monolayer carbon coverings in the microwave plasma of vapors of ethanol of low pressure. It is shown that at short-term duration of sedimentation of carbon on silicon plates with a natural oxide covering at a temperature of 100°C formation of domains with lateral sizes from 10–15 to 200 nm is observed, and heights of the ledges received by plasmochemical etching of silicon through domain mask coverings change in the range from 40 to 80 nm.