

Магнетронное осаждение тонких пленок твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

© М.К. Гусейнов[¶], М.К. Курбанов, Б.А. Билалов, Г.К. Сафаралиев

Дагестанский государственный технический университет,
367015 Махачкала, Россия

(Получена 27 апреля 2009 г. Принята к печати 15 сентября 2009 г.)

Приведены результаты теоретической оценки таких важных параметров процесса магнетронного распыления, как протяженность зоны термализации атомов и расстояние от мишени до условного анода. Методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней SiC-AlN на подложках SiC и Al₂O₃ получены тонкие пленки твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$. Методами рентгенографии и электронной микроскопии проведены исследования структуры, состава пленок. Установлены факторы, определяющие состав и структуру пленок, а также условия формирования монокристаллических пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ на подложках SiC.

1. Введение

Карбид кремния (SiC) и нитрид алюминия (AlN) образуют неограниченные по составу псевдобинарные твердые растворы $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ с шириной запрещенной зоны от 2.8 до 5.8 эВ в зависимости от состава. В диапазоне составов $0.6 < x < 1$ твердые растворы имеют прямозонную структуру [1].

Твердые растворы $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$, так же как SiC и AlN, весьма устойчивы к высокотемпературным, радиационным, химическим и механическим воздействиям. Поэтому данные материалы перспективны для создания приборов твердотельной электроники, работающих в экстремальных условиях.

Для получения объемных кристаллов твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ наиболее приемлемым является сублимационный „сэндвич“ — метод ССМ [2]. Однако ССМ в силу свойственных ему высоких температур выращивания и больших скоростей роста, а также сложности контролирования толщины не приемлем для получения тонких (наноразмерных) пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ и многослойных структур.

В настоящее время для формирования тонких пленок и наноразмерных многослойных структур широкое распространение получили ионно-плазменные методы, особенно метод магнетронного распыления (МР), что связано с широкой управляемостью процессами формирования пленок путем изменения технологических режимов. При МР температура осаждения пленок также значительно ниже, чем при ССМ.

2. Экспериментальная часть

Как известно, процессы магнетронного распыления мишеней и осаждения пленок являются многопараметрическими. Поэтому для оптимизации технологических режимов были проведены количественные оценки наиболее важных параметров процесса осаждения пленок.

В частности, рассчитана зависимость протяженности зоны термализации распыленных атомов мишени SiC-AlN от давления аргона и расстояние от катода до условного анода. Результаты расчетов использованы при получении пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ на установке УВН с магнетроном планарного типа на постоянном токе.

В качестве источника использовались поликристаллические мишени твердого раствора SiC-AlN с содержанием AlN от 10 до 50 масс%, которые были получены прессованием смеси микронных порошков SiC и AlN при давлении 4 МПа с последующим спеканием при 1700–1800 °С в атмосфере азота в течение 60 мин. Мишени изготавливались в форме дисков диаметром 10 см и толщиной 0.5 см.

В качестве подложек применялись монокристаллические пластины 6H-SiC и сапфира. Перед осаждением подложки SiC подвергались химическому травлению в расплаве KOH при температуре 750 К в течение 10 мин и многократно промывались в дистиллированной воде.

Распыление проводилось при давлении рабочего газа Ar от 1 до 12 Па. Ток разряда составлял 50–300 мА при напряжении 600–700 В. Скорость осаждения составляла 0.01–0.15 нм/с. Температура подложки изменялась от 800 до 1300 К. Полученные пленки $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ имели толщину до 2 мкм.

3. Результаты и обсуждение

Расчет протяженности зоны термализации — расстояния от мишени, на которой распыленные атомы в потоке к подложке достигают термодинамического равновесия с рабочим газом, — был проведен на основе модели парных соударений в приближении жестких сфер [3].

Согласно данной модели, протяженность зоны термализации может быть определена как

$$R_T = \left(\ln \frac{E_T}{E_0} \right) [\ln(1 - \beta)]^{-1} \frac{1}{Nq_s}, \quad (1)$$

где E_0 — средняя кинетическая энергия распыленных атомов; $E_T = 3/2kT$ — энергия теплового движения

[¶] E-mail: m_guseynov@mail.ru

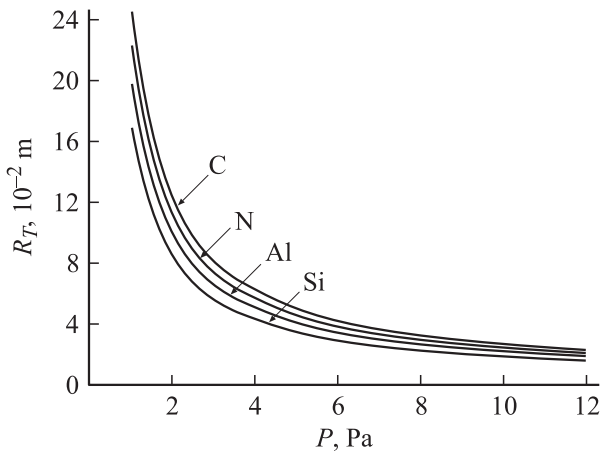


Рис. 1. Зависимости протяженности зоны термализации атомов Si, C, Al, N R_T от давления аргона P при средней кинетической энергии распыленных атомов 5 эВ.

атомов рабочего газа;

$$\beta = 2 \frac{m_a m_g}{(m_a + m_g)^2}$$

— средняя относительная доля энергии, теряемая при упругом соударении частиц с массами m_a и m_g ; $N = P/kT$ — концентрация частиц, P — давление рабочего газа;

$$q_s = \pi(R_a + R_g)^2$$

— полное микроскопическое сечение упругого рассеяния частиц с радиусами R_a и R_g .

Рассчитанные на основе данной модели зависимости расстояния от давления Ar для атомов Si, C, Al, N, содержащихся в мишени, при значениях кинетической энергии распыленных атомов 5 эВ приведены на рис. 1.

Протяженность зоны термализации также зависит от средней кинетической энергии распыленных атомов, однако эта зависимость слабая. К примеру, при изменении энергии распыленных атомов в 5 раз протяженность зоны термализации изменяется менее чем в 1.5 раза.

При относительно высоком давлении рабочего газа расстояние от мишени до подложки превышало величину протяженности зоны термализации. При этом полученные пленки были однородными и более качественными. При низких давлениях рабочего газа, ограниченных возможностью поддержания стабильного тлеющего разряда, термализация распыленных атомов происходит на расстояниях, значительно больших расстояния от мишени до подложки, что приводит к неоднородности пленок, увеличению дефектности, обусловленной значительным потоком нетермализованных, высокоэнергетических атомов, поступающих на подложку.

При наличии скрещенных электрических и магнитных полей электроны перемещаются в сторону анода по сложным траекториям в области магнитной ловушки, совершая многократные столкновения с атомами рабочего газа.

Совершив несколько ионизирующих столкновений, электрон теряет энергию и диффундирует к аноду. Область, в пределах которой электрон теряет энергию, является областью существования плазмы. Граница этой области в разряде получила название условный анод.

Если положить, что при каждом столкновении в плазме электрон удаляется от катода на расстояние, примерно равное ларморовскому радиусу, то при разряде в аргоне расчет расстояния от катода до условного анода X_0 дает выражение [4]

$$X_0 = 8.4 \cdot 10^3 \frac{\sum_{i=0}^{N-1} \sqrt{W_e - iW_0}}{B}, \quad (2)$$

где W_e — энергия, полученная электроном от электрического поля, Дж/ион; W_0 — суммарная энергия, затрачиваемая им на один акт ионизации, Дж/ион; $N = W_e/W_0$ — число ионизирующих столкновений электрона с атомами рабочего газа.

В первом приближении $W_e = eU_c$, где U_c — напряжение при разряде. Расчет W_0 затруднителен, и обычно пользуются экспериментальными данными. Для аргона $W_0 = 4.8 \cdot 10^{-18}$ Дж/ион (30 эВ/ион) [5].

Для учета неоднородности магнитного поля берут среднее значение индукции B в области плазмы, обычно равное 0.6–0.7 от ее максимального значения у распыляемой поверхности.

Реальный анод должен располагаться от катода на расстоянии, не меньшем X_0 . В противном случае он будет захватывать из магнитной ловушки электроны, способные ионизировать газ, и эффективность разряда будет уменьшаться.

Рассчитанные по формуле (2) расстояния от катода до условного анода при различных напряжениях на разряде U_c для магнетронной системы, использованной нами в работе, приведены в таблице. С учетом данных расчетов водоохлаждаемый анод располагался на расстоянии 3.5 см от катода.

Скорость распыления мишеней SiC-AlN V_T нелинейно зависит от мощности разрядного тока (рис. 2). Подобная зависимость объясняется увеличением степени ионизации, а следовательно, и концентрации ионов аргона, распыляющих мишень, с увеличением мощности разряда. Поскольку давление (концентрация нейтральных атомов) аргона в камере постоянно, по мере увеличения мощности разряда степень ионизации растет и приближается к некоторому постоянному значению. При

| U_c , В | X_0 , см |
|-----------|------------|
| 500 | 1.1 |
| 600 | 1.5 |
| 700 | 1.9 |
| 800 | 2.3 |
| 900 | 2.7 |
| 1000 | 3.2 |

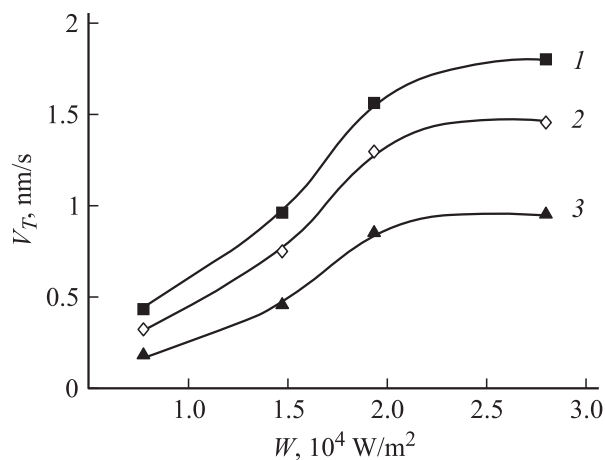


Рис. 2. Зависимости скорости магнетронного распыления мишеней SiC-AlN V_T от мощности разрядного тока W . Содержание в мишени AlN%: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 50.

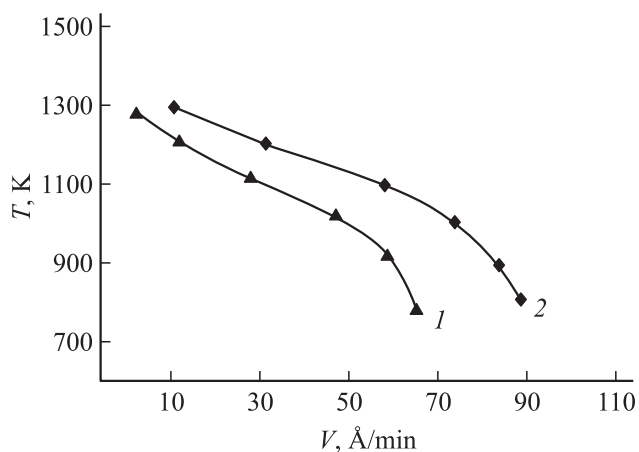


Рис. 3. Зависимости скорости роста пленки твердого раствора $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$ V от температуры подложки T при токе разряда I , mA: 1 — 70, 2 — 100.

этом скорость распыления приближается к значению насыщения.

Как видно из рис. 2, скорость распыления меньше для мишеней SiC-AlN с большим содержанием AlN. Эта связь с составом мишени можно объяснить возрастанием удельного сопротивления мишеней при увеличении в них содержания AlN. В результате при постоянной мощности разряда ток уменьшается. Отметим, что ток является более важным параметром, определяющим скорость распыления, чем напряжение на электродах.

Скорость роста пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ V , как и следовало ожидать уменьшается с увеличением температуры подложки (рис. 3). При этом снижение скорости роста становится гораздо заметнее при малых токах разряда. Такой характер температурной зависимости скорости роста может быть объяснен в рамках диффузионно-кинетической модели роста.

Рентгенодифракционные исследования структуры пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$, проведенные на дифрактометре Дрон-2 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$, показали, что пленки, полученные при температуре подложки 800 К, имеют аморфную структуру. С повышением температуры подложки формируется кристаллическая фаза. При температуре 1000 К в пленках наблюдаются микрокристаллиты с размерами до 0.2 мкм различной формы. При более высоких температурах $T \approx 1300$ К происходит срастание монокристаллических блоков и формируются монокристаллические пленки $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ со структурой $2H$.

На рис. 4 приведены рентгеновские дифрактограммы подложки 6H-SiC и пленки $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$, полученной при 1300 К. Использованное отфильтрованное излучение $\text{CuK}\alpha$, как правило, при достаточной разрешающей способности спектрографа регистрируется как дублет $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$, что и наблюдается на рисунке. Кроме максимума подложки на дифрактограмме наблюдается выраженный максимум, связанный с твердым раствором. Из-за близости величин постоянных решеток SiC и $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$ максимумы дифракционных спектров в дифрактограмме отличаются незначительно. Отсутствие других рефлексов на дифрактограмме свидетельствует о монокристалличности полученных пленок. Угловое положение дифракционных рефлексов закономерно смещается в зависимости от состава. По дифрактограммам, полученным от пленок с различным содержанием AlN, измерены углы и соответствующие им межплоскостные расстояния. Установлено, что с увеличением содержания нитрида алюминия в пленках параметр кристаллической решетки с уменьшается по линейному закону.

Анализ элементного состава и исследования морфологии поверхности выращенных пленок были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа

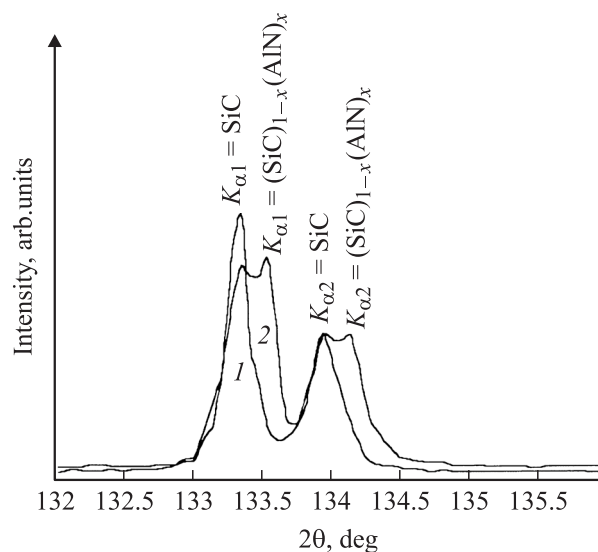


Рис. 4. Дифрактограммы подложки 6H-SiC (1) и твердого раствора $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$ (2).

„LEO-1450“, оборудованного микроанализатором состава „INCA“. Анализ элементного состава полученных пленок показал, что распределение компонентов твердого раствора Si, C, Al, N по поверхности и по объему однородные, а состав пленок близок к составу мишени SiC-AlN.

4. Заключение

Расчетные оценки показывают, что термализация распыленных атомов мишени SiC-AlN при давлениях рабочего газа $6-12$ Па происходит на расстоянии около 4 см от мишени. Поэтому при определении положения подложки для осаждения необходимо учитывать реальное давление рабочего газа.

Скорость распыления мишеней SiC-AlN зависит не только от мощности разрядного тока, но и от состава поликристаллических мишеней SiC-AlN. Скорость роста пленок в диапазоне изменения температуры от 800 до 1300 К уменьшается в 5–6 раз с повышением температуры подложки.

Основными факторами, определяющими структуру пленок, являются структура и температура подложки, а состав пленок определяется составом распыляемой мишени. Показана возможность управления структурой пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ от аморфной до монокристаллической фазы путем изменения параметров осаждения.

Список литературы

- [1] А. Нурмагомедов, Н.Д. Сорокин, Г.К. Сафаралиев, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **22** (10), (1986).
- [2] Г.К. Сафаралиев, М.К. Курбанов, Н.В. Офицерова, Ю.М. Таиров. Изв. РАН. Неорг. матер., № 6. (1995).
- [3] В.Л. Ласка, А.П. Митрофанов, С.Ф. Карманенко. Электрон. техн., сер. Электровакуумные и газоразрядные приборы, вып. 1 (106), 101 (1985).
- [4] Я.И. Таруи. *Основы технологии СБИС* (М., Радио и связь, 1985).
- [5] А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. *Свойства неорганических соединений*. Справочник (Л., Химия, 1983).

Редактор Т.А. Полянская

Magnetron deposition of thin films of solid solution $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

M.K. Guseynov, M.K. Kurbanov, B.A. Bilalov, G.K. Safaraliev

The Dagestan State Technical University,
367015 Mahachkala, Russia

Abstract The results of theoretical evaluation of such important parameters of magnetron sputtering, as the length of the zone thermalization of atoms and the distance from the target until the conditional anode. Method of magnetron sputtering targets polycrystalline SiC-AlN on SiC substrates and thin films received Al_2O_3 solid solutions $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$. The structure and composition of films have been studied by the method of X-ray and electron microscopy. There are factors that determine the composition and structure of films, as well as conditions for the formation of monocrystalline films of $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ to the substrate SiC.