

05.3;06.1

## Покрытие наноструктурированной профилированной поверхности Si слоем SiC

© А.С. Гращенко<sup>1</sup>, С.А. Кукушкин<sup>1,2,¶</sup>, А.В. Осипов<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 июня 2020 г.

В окончательной редакции 15 июля 2020 г.

Принято к публикации 15 июля 2020 г.

Разработан метод покрытия профилированной поверхности Si слоем SiC, полностью сохраняющим исходную морфологию поверхности Si. Определены условия синтеза SiC, при которых исходный профиль поверхности Si трансформируется в профиль, покрытый слоем SiC без геометрических искажений. Экспериментально доказано, что критической температурой синтеза, при которой происходит формирование данного покрытия, является температура, равная 1050°C.

**Ключевые слова:** карбид кремния, метод замещения атомов, профилированный кремний, полуполярный нитрид алюминия, полуполярный нитрид галлия, защитные покрытия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50150.18447

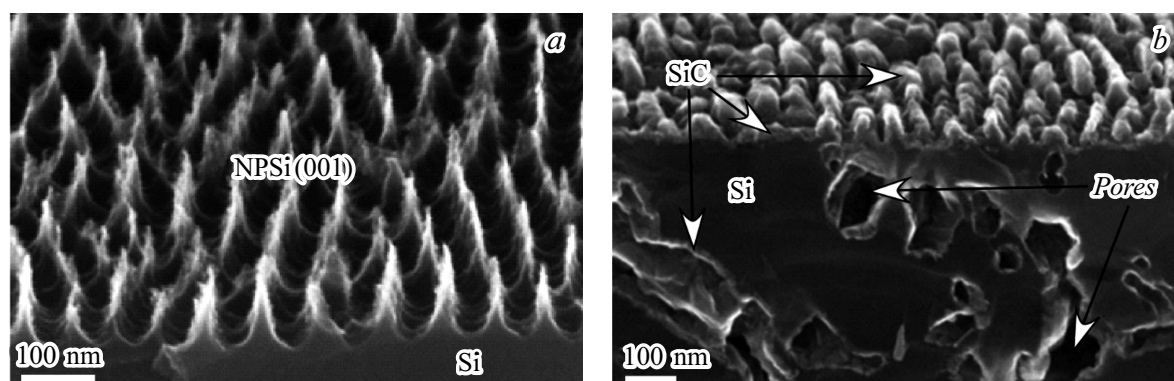
Цель настоящего исследования — разработка методики получения сверхтонкого сплошного карбидокремниевое покрытие, нанесенного на предварительно созданный на кремнии нанорельф (нанопрофиль) без нарушения его исходной геометрии и морфологии. Структуры с нанорельфом создаются для целей, связанных с разработкой различного рода электронных приборов. Например, в [1,2] был разработан метод, позволяющий искусственно получать на поверхности Si(100) нужный профиль нанометрового масштаба. Для решения многих задач, например задач, связанных с созданием электронных эмиттеров, необходимо покрыть поверхность кремниевых „заостренных иглообразных фигур“ механически более прочным химически стойким и в меньшей степени, чем кремний, подверженным испарению в процессе автоэлектронной эмиссии материалом. Таким материалом, в частности, является карбид кремния. Отметим, что подобные покрытия важны и для роста пленок полуполярных ориентаций широкозонных соединений  $A_3B_5$  (AlN и GaN) [3–5]. Совершенно очевидно, что выращивать пленки широкозонных материалов  $A_3B_5$  на SiC предпочтительнее, чем на Si.

Для решения этой задачи использовался метод замещения атомов, разработанный в [6–8]. Основной целью работы было определить параметры синтеза SiC, а именно температуру синтеза, давление синтезирующих газов (в методе замещения [8] используется смесь газов монооксида углерода (CO) и моносилана ( $SiH_4$ )), при которых профилированная поверхность Si трансформируется в профилированную поверхность SiC без изменений ее геометрии и морфологии.

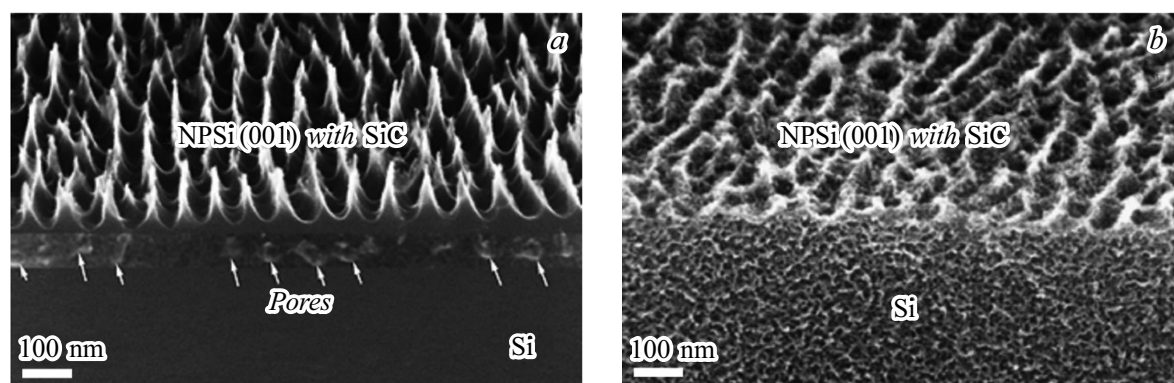
Пленки SiC были выращены на подложках Si(001) *p*-типа проводимости с сопротивлением  $12 \Omega \cdot \text{cm}$ . Наноструктуры в виде массива остро заточенных крем-

ниевых нанохребтов были получены по технологии, предложенной и разработанной в [1,2]. С помощью этой технологии получается наномасштабная хребтообразная структура (nanopatterned silicon, NPSi(001)) треугольной формы, ориентированная вдоль направления  $\langle 011 \rangle$ , со средним периодом  $\lambda \approx 70 \text{ nm}$  и высотой  $h \approx 70\text{--}90 \text{ nm}$ . Синтез SiC проводился в атмосфере смеси CO и  $SiH_4$  в пропорции 75 на 25% при общем давлении 2–3 Torr. Время синтеза оставалось неизменным и составляло 10 min. Температура синтеза в процессе проведения экспериментов последовательно понижалась от температуры 1300°C, которая является стандартной при синтезе SiC методом замещения [6–8], до значения, равного 700°C. Все исходные образцы Si перед синтезом были повергнуты процедуре травления в 5% растворе фтороводородной кислоты для удаления с их поверхности естественного оксида кремния. Изменения геометрии наноструктуры после синтеза и химического травления контролировались с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения (РЭМ). Анализ химического состава синтезированной поверхности отдельных образцов был выполнен при помощи метода оже-электронной спектроскопии (AES).

Исследования показали, что при всех температурах выше 1200°C предварительно созданный профиль NPSi(001) массива кремниевых нанохребтов, общий вид которого до синтеза SiC представлен на рис. 1, а, полностью стравливается, а на его месте образуется сплошная пленка SiC толщиной 60–90 nm. Только при температуре синтеза ниже 1150°C исходная структура поверхности Si частично сохраняется. На поверхности подложки остаются хребтообразные структуры с выделенным вдоль хребтов направлением и периодом между хребтами, равным 60–80 nm. Сами хребты, од-



**Рис. 1.** РЭМ-изображения торцевых срезов. *a* — исходная поверхность структуры NPSi(001), *b* — поверхность структуры NPSi(001) после синтеза при температуре 1100°C.

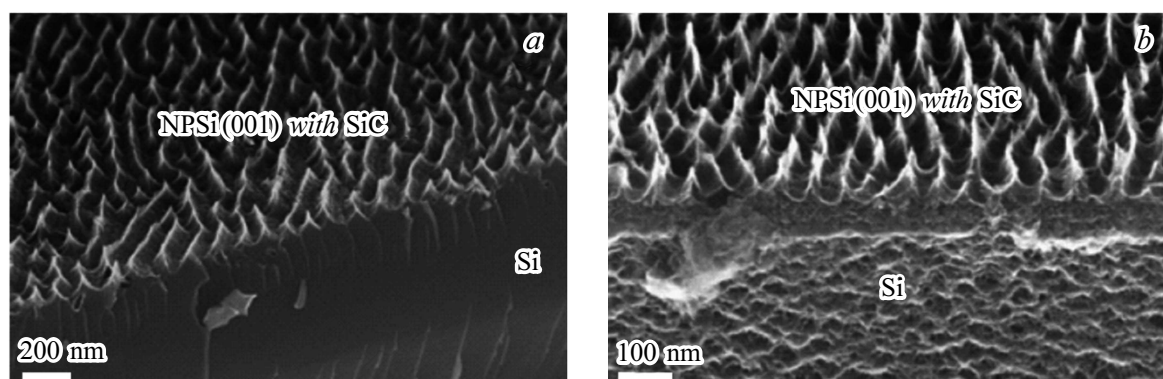


**Рис. 2.** РЭМ-изображения торцевых срезов наноструктуры SiC/Si, синтезированной при температуре 1000°C. *a* — исходная поверхность структуры NPSi(001) после синтеза при температуре 1000°C, *b* — поверхность наноструктуры SiC/Si, приведенной на части *a*, после травления в течение 45 s.

нако, при этом сглаживаются и размываются, их высота уменьшается. Типичный вид наноструктуры, образовавшейся при температуре синтеза 1100°C, приведен на рис. 1, *b*. Видно, что в результате синтеза при температуре 1100°C исходная остроконечная структура Si „конвертируется“ в слой хребтообразного SiC с радиусом закругления вершин порядка 15 nm. Под хребтообразной структурой формируется слой SiC толщиной примерно 30 nm. Под слоем SiC в Si образуется ансамбль пор, покрытых изнутри слоем SiC.

Дальнейшее понижение температуры синтеза до 1000°C и более низких температур приводит к еще более существенному снижению скорости образования SiC, что полностью подтверждают расчеты, выполненные в работе [7]. Исходная структура NPSi(001) при этих температурах синтеза полностью сохраняет свою первоначальную морфологию, превращаясь в подобную по морфологии структуру, покрытую слоем SiC. РЭМ-изображение этой структуры представлено на рис. 2, *a*. Для окончательного подтверждения полученного результата необходимо было проверить, покрылась ли структура NPSi(001) сплошным (без нанопор и других дефектов) стойким к химическим реагентам покрытием из SiC. Для

этого был использован простой и надежный способ, а именно способ химического травления кремния в селективном травящем растворе — смеси фтороводородной (HF) и азотной (HNO<sub>3</sub>) кислот — в течение 30, 45 и 120 s. Отметим, что все пленки, выращенные при температурах выше 1100°C, химически не взаимодействовали с данным травящим раствором, что однозначно подтверждает образование сплошного покрытия из SiC на их поверхности. Пленки, выращенные при температуре 1000°C, взаимодействовали с травящим раствором. При травлении в течение 30 s процесс вытравливания поверхности не наблюдался, но при дальнейшей выдержке в растворе фигуры NPSi(001) начинали стравливаться, теряли свою первоначальную форму, сглаживались и размывались. Эти процессы хорошо видны на рис. 2, где приведены РЭМ-изображения пленки SiC после синтеза (*a*) и той же самой пленки после выдержки в селективном травящем растворе в течение 45 s (*b*). При температурах синтеза ниже 1000° хребтообразный профиль полностью стравливался менее чем за 30 s, а при температуре синтеза 700°C образования слоя SiC обнаружено не было.



**Рис. 3.** РЭМ-изображения торцевых срезов наноструктуры SiC/Si, синтезированной при температуре 1050°C. *a* — исходная поверхность структуры NPSi(001) после синтеза при температуре 1050°C, *b* — поверхность наноструктуры SiC/Si, приведенной на части *a*, после травления в течение 120 с.

Элементный состав поверхности образцов SiC, полученный методом AES

Температура синтеза, °C	Время травления, s	Концентрация атомов C, at.%	Концентрация атомов O, at.%	Концентрация атомов Si, at.%
950	30	17	28	55
950	45	11	27	62
1000	30	17	21	62
1000	45	15	23	62
1050	30	64	13	23
1050	45	64	11	25

Эксперимент показал, что оптимальной температурой синтеза для создания подобного рода покрытий является температура, равная 1050°C. При синтезе пленки SiC при данной температуре образуется сплошное (без нанопор и нанотрещин) монокристаллическое покрытие из SiC толщиной порядка 3–5 nm. Эта пленка не растворяется и остается в неизменном виде при нахождении в травящем растворе более 120 с. На рис. 3 приведены РЭМ-изображения торцевого среза пленки SiC, синтезированной при температуре 1050°C (*a*) и затем выдержанной в селективном травителе в течение 120 с (*b*).

Из рис. 3 видно, что при травлении исходный профиль NPSi(001) остался в неизменном виде. Травился только кремний подложки. Слой SiC, подобно „крышке“, закрывает Si. Этот слой есть не что иное, как реплика исходной структуры NPSi(001), полностью превращенная в SiC.

Для дополнительного и более строго подтверждения полученных результатов мы исследовали химический состав поверхностных слоев всех образцов после травления в селективном травителе. Химический состав был исследован при помощи метода AES. Данные о химическом составе сведены в таблицу. В таблице указаны температура синтеза, время травления, а также концентрации (в атомных процентах) углерода, кремния и кислорода.

Из таблицы следует, что только у образцов, выращенных при температуре 1050°C, после того, как они были протравлены, сохраняется наибольшая концентрация атомов углерода. Это означает, что только при данной температуре формируется слой SiC. При более низких температурах слой, соответствующий химическому составу SiC, не формируется. Можно сказать, что при температуре 1000°C и более низких температурах происходит „карбонизация“ кремния, а не образование такого химического соединения, как SiC.

Таким образом, метод замещения атомов, предложенный и разработанный в [6–8], может быть использован для превращения (конверсии) предварительно профилированных с нужным геометрическим рисунком поверхностей Si в химически устойчивые поверхности SiC той же самой геометрии без сколько-либо заметных ее искажений.

### Благодарности

Экспериментальные исследования проводились с использованием уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ (ИПМаш РАН, Санкт-Петербург).

Авторы благодарят компанию ООО „Квантовый кремний“ (Москва, Россия) за предоставление подложек Si(001), наноструктурированных по технологии Wostec, РЭМ-изображений наноструктур после синтеза методом

замещения атомов, анализ состава поверхности методом AES и проведение процессов химического травления, а также В.К. Смирнова за полезные обсуждения полученных результатов.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ФГУП ИПМаш РАН № АААА-А18-118012790011-3.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Smirnov V.K., Kibalov D.S., Orlov O.M., Graboshnikov V.V.* // *Nanotechnology*. 2003. V. 14. P. 709–715.
- [2] *Smirnov V.K., Kibalov D.S.* // *Proc. of the XXI Int. Conf. „Ion–surface interactions“*. Yaroslavl, Russia, 2013. V. 1. P. 62–66.
- [3] *Huang C.C., Chang S.J., Kuo C.H., Wu C.H., Ko C.H., Wann C.H., Cheng Y.C., Lind W.J.* // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. H626–H629.
- [4] *Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Орлова Т.А., Родин С.Н., Щеглов М.П., Кибалов Д.С., Смирнов В.К.* // *Письма в ЖТФ*. 2018. Т. 44. В. 12. С. 45–51.
- [5] *Bessolov V.N., Konenkova E.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Rodin S.N.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. V. 38. P. 75–93.
- [6] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // *ФТТ*. 2008. Т. 50. В. 7. С. 1188–1195.
- [7] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 024909 (1–7).
- [8] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. P. 313001 (1–41).