

ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ И УПРАВЛЯЮЩИЕ СИСТЕМЫ

УДК 537.533.3, 004.771

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ (100) ПРИ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

Статья поступила в редакцию 22.11.2018, в окончательном варианте – 22.12.2018.

Яфаров Равиль Кяшишафович, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 410019, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Зеленая, 38, доктор технических наук, профессор, e-mail: pirpc@yandex.ru

Шаныгин Виталий Яковлевич, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 410019, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Зеленая, 38, кандидат технических наук, научный сотрудник, e-mail: vitairerun@mail.ru

Обоснована актуальность рассматриваемых в статье исследований для решения задач нанoeлектроники, как совокупности приборов и устройств, основанных на использовании квантово-размерных эффектов. Представлены схемы проведения экспериментальных исследований, описаны средства получения данных при таких исследованиях. Отдельное внимание уделено использованию средств характеристики нанобъектов и фиксации получаемых результатов в объективной форме, использования ЭВМ для накопления первичных данных, их обработки. Изучены физико-химические процессы и механизмы влияния плазменной подготовки поверхности на закономерности конденсации и поверхностные фазовые превращения при формировании наноразмерных кремний-углеродных доменов на кристаллах кремния (100) при осаждении субмонослойных углеродных покрытий в СВЧ плазме паров этанола низкого давления. Показано, что латеральные размеры доменов стабилизируются на уровне 200 нм, а высоты выступов, полученных высокоанизотропным плазмохимическим травлением кремния через доменные маскированные покрытия, находятся в интервале от 40 до 80 нм. Это позволяет в полной мере реализовать преимущества квантовых и одно-электронных эффектов, таких как туннелирование, размерное квантование энергетического спектра и кулоновская блокада, присущих электронным элементам нанометрового масштаба.

Ключевые слова: плазменная микрообработка, наноструктурирование поверхности, фазовый состав, кремний-углеродные домены, получение и обработка экспериментальных результатов, атомно-силовая и электронная микроскопия, информационно-измерительные системы

PLASMOCHEMICAL MODIFICATION OF THE SURFACE OF SILICON (100) AT MICROWAVE PLASMA PROCESSING

The article was received by editorial board on 22.11.2018, in the final version – 21.12.2018.

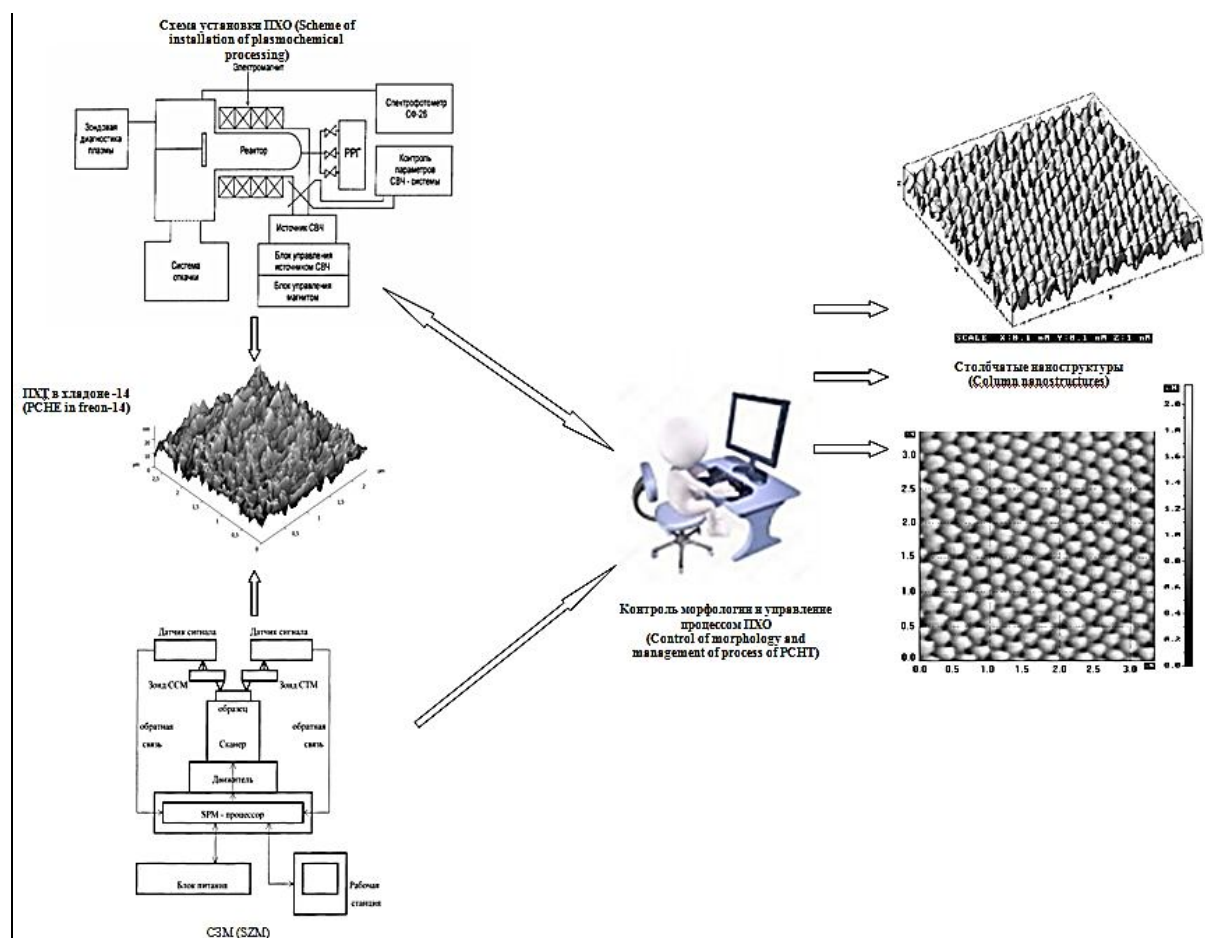
Yafarov Ravil Kyashshafovich, Saratov Branch of the Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronic of Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya St., Saratov, 410019, Russian Federation, Doct. Sci. (Engineering), Professor, e-mail: pirpc@yandex.ru

Shanygin Vitalii Yakovlevich, Saratov Branch of the Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronic of Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya St., Saratov, 410019, Russian Federation, Cand. Sci. (Engineering), Researcher, e-mail: vitairerun@mail.ru

The relevance of the researches considered in article for the solution of problems of nanoelectronics as sets of the devices and devices based on use of quantum-dimensional effects is proved. Schemes of carrying out pilot studies are submitted, means of data acquisition at such researches are described. Special attention is paid to use of means of characterization of nanoobjects and fixing of the received results in an objective form, uses of the COMPUTER for accumulation of primary data, their processing. Physical and chemical processes and mechanisms of influence of plasma preparation of a surface on regularities of condensation and superficial phase transformations when forming nanodimensional silicon – carbon domains on crystals of silicon (100) are studied at sedimentation of submonolayer carbon coverings in the microwave plasma of vapors of ethanol of low pressure. It is shown that the lateral sizes of domains are stabilized at the level of 200 nanometers, and heights of the ledges received by high anisotropic plasmochemical etching of silicon through domain mask coverings are in the range from 40 up to 80 nanometers. It allows realizing fully advantages of the quantum and one-electron effects, such as tunneling, dimensional quantization of a power range and Coulomb blockade inherent in electronic elements of nanometer scale.

Key words: plasma microprocessing, nanostructuring surface, phase structure, mask covering, silicon-carbon domains, receiving and processing of experimental results, atomic and power and electronic microscopy, information and measuring systems

Graphical annotation (Графическая аннотация)



Введение. Современные твердотельные электронные системы имеют сложную иерархическую структуру. Для своего функционирования они интегрируют физико-химические явления от атомно-молекулярного до макроскопического уровня. По своей архитектуре они неуклонно приближаются к архитектуре живых систем. Можно использовать три различные стратегии для создания сложных нанoeлектронных систем.

Стратегия «сверху – вниз» (top-down), основана на уменьшении размеров физических тел с использованием того или иного вида микрообработки (например, литографии и травления) до получения объектов с нанометровыми параметрами.

Стратегия «снизу – вверх», в этом случае нанoeлектронные системы создаются из атомов, молекул и других структурных элементов, располагаемых в требуемом порядке. Такая стратегия присуща живым системам. Примерами этого подхода в технологии микро- и нанoeлектроники являются поштучная укладка атомов на кристаллической поверхности при помощи сканирующего туннельного микроскопа или слоев атомов («слой за слоем») с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии.

Стратегия «самоорганизации», получила большое распространение в современной нанотехнологии для формирования наносистем. «Самоорганизация» наноструктур понимается в широком смысле как самопроизвольное (спонтанное) возникновение макроскопического порядка в первоначально однородной среде. Использование термина «самоорганизация» наноструктур охватывает как равновесные явления, так и неравновесные процессы, а также их комбинацию. Этот подход дает возможность анализировать с единых позиций различные механизмы спонтанного возникновения наноструктур, при котором, как правило, равновесие успевает установиться только частично (например, равновесие успевает установиться на границе раздела фаз и не успевает в объеме) [7–9, 11].

Каждая из этих стратегий имеет свои достоинства и недостатки, что делает привлекательным поиск компромиссных решений на основе комбинаций этих стратегий в заданном технологическом маршруте изготовления реальных электронных систем. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых методов создания и характеристики пространственно упорядоченных 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 самоорганизации поверхностных 3D-островков в процессе конденсации из газовой или плазменной фазы [5] и последующего высокоанизотропного плазмохимического травления матрицы с использованием 3D-островков в качестве масочного покрытия [10].

В работе [12] 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 масочных покрытий для получения пространственных низкоразмерных систем на монокристаллическом кремнии (100).

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 [1–4]. 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. Такое явление имеет место при гетероэпитаксиальном росте по механизму Странского – Крастанова [7]. Другими, не менее важными, примерами использования свойств поверхностей в современных технологиях микро- и нанoeлектроники являются различные физические процессы [18], протекающие на границах раздела фаз. В качестве примеров процессов приведем 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. [9].

В работе [12] 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 [15–17]. 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 [6].

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

Методики и результаты исследований. В экспериментах использовались пластины монокристаллического кремния ориентации (100) р-типа проводимости. Удаление естественных оксидных покрытий с поверхностей кристаллов, а также последующее осаждение субмонослойных углеродных покрытий и высокоанизотропное сухое травление кремния с использованием полученных покрытий в качестве масочных, проводилось в одном технологическом цикле в установке с СВЧ ионно-плазменным источником [12]. Установка состоит из следующих основных узлов и блоков (рис. 1): источник СВЧ энергии, плазматрон, электромагнит с блоком питания, вакуумный агрегат, вакуумная камера с подложкодержателем, система напуска и поддержания заданного расхода газов. Источник СВЧ энергии по волноводу подает в разрядное пространство плазматрона электромагнитную волну частотой 2450 МГц. Волноводная система формирует в плазматроне поляризованные по кругу волны с правосторонним вращением вектора электрического поля для обеспечения условий резонансного поглощения СВЧ мощности в продольно намагниченной плазме. Электромагнит, состоящий из четырех секций, создает вдоль оси плазматрона магнитное поле, величину индукции и конфигурацию которого можно регулировать, изменяя величины токов в секциях электромагнита. Разрядное пространство заключено в кварцевый реактор диаметром 100 мм и длиной 400 мм. Рабочий газ вводится в разрядное пространство плазматрона после его предварительной откачки до давления порядка 0,001 Па. Измерение и поддержание заданного расхода рабочего газа осуществляется с помощью электронных регуляторов расхода газа РРГ-1 с пределами регулирования 0,2–10 л / ч. Предусмотрена осевая и радиальная подача газовых смесей в реактор. Вакуумная камера с подложкодержателем предназначена для загрузки обрабатываемых подложек. Предусмотрена система измерения, нагрева и поддержания заданной температуры подложек. Вакуумная система установки сконструирована на базе турбомолекулярного насоса ТМН-1500. Регулирование скорости откачки осуществляется путем изменения сечения трубопровода высоковакуумным затвором. Поддержание заданного давления и контроль работы системы возможен в ручном и автоматическом режиме. Давление измерялось с помощью цифрового вакуумметра ВМЦБ-12 с погрешностью не более 10 %. Контроль падающей и отраженной СВЧ мощности производится ваттметрами типа МЗ-54 с использованием направленных ответвителей с

ослаблением 40 дБ. Конструкция блока питания генератора СВЧ позволяет осуществлять плавную регулировку СВЧ мощности и обеспечить высокую стабильность выходной мощности в пределах 3–4 % при отклонениях напряжения питающей сети на 10 % от номинального значения. Мощность СВЧ излучения и индукция магнитного поля составляли, соответственно, 250 Вт и 875 Гс.

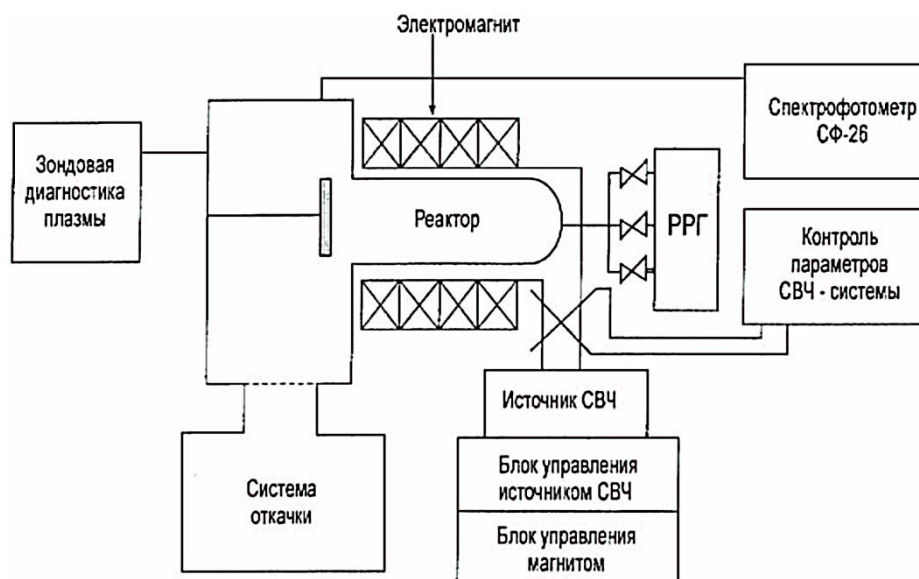


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки СВЧ ВПО с комплексом диагностики процесса

В качестве рабочих газов для плазменного удаления оксидных покрытий использовались аргон и хладон-14. Травление пластин монокристаллического кремния с углеродным масочным 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 °С и –100 В.

Наноморфология поверхностей изучалась с использованием сканирующих атомно-силового (АСМ) и электронного микроскопов (СЭМ): Solver-P-47 и Auriga. В качестве зондов для АСМ применялись кремниевые кантилеверы CSG10 пирамидальной формы с радиусом закругления 10 нм и жесткостью 0,1 Н/м производства фирмы НТ-МДТ. Поле сканирования составляло 3 x 3 мкм при шаге сканирования 8 нм и шаге ЦАП пьезосканера по оси Y равном 0,24 нм. Схема регистрации субангстремного отклонения кантилевера включает в себя полупроводниковый лазер $\lambda = 650$ нм, $P = 0,7\text{--}4$ мВт, луч которого фокусируется на зеркальной поверхности кантилевера в районе острия (рис. 2).

Отраженный от кантилевера свет попадает на четырехсекционный фотодиод, усиленный разностный сигнал от которого позволяет определять угловое отклонение с точностью до 0,1". Это обеспечивает разрешение 0,1 нм при шаге АЦП пьезосканера по оси Z равном 0,05 нм. Микроскоп сопрягается с рабочей станцией – IBM-PC совместимым компьютером, которая служит для управления режимами работы и настройки микроскопа, отображения и обработки результатов сканирования, сохранения и хранения полученной информации с целью дальнейшей обработки и использования, включая применение удаленного доступа, различных программных обеспечений и иных информационных технологий. 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 [8].

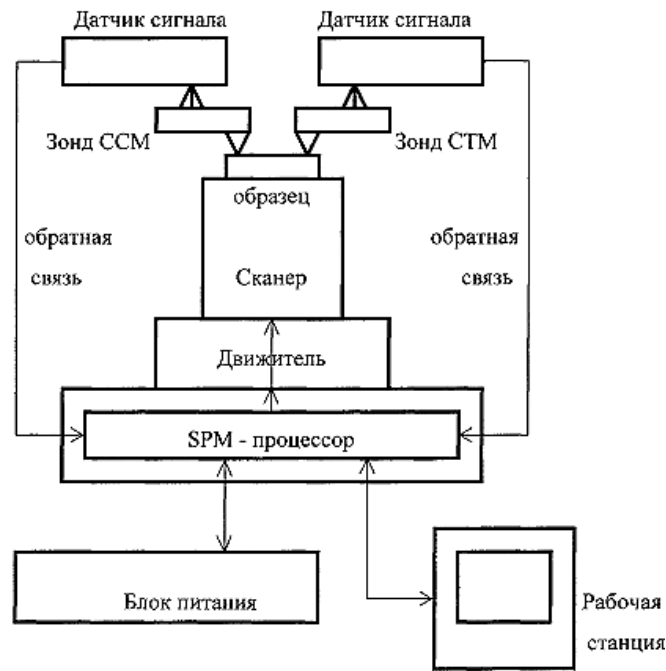


Рисунок 2 – Схема взаимодействия компонентов СЗМ

На рисунке 3 приведено СЭМ – изображение кремниевых нановыступов, полученных после высокоанизотропного СВЧ плазмохимического травления в хладоне – 14 в течение 30 мин. пластин кремния p – типа с самоорганизованным углеродным масочным покрытием, осажденном в течение 7 с. АСМ изображения морфологии поверхностей кремния после различных длительностей высокоанизотропного травления показаны на рисунке 4.

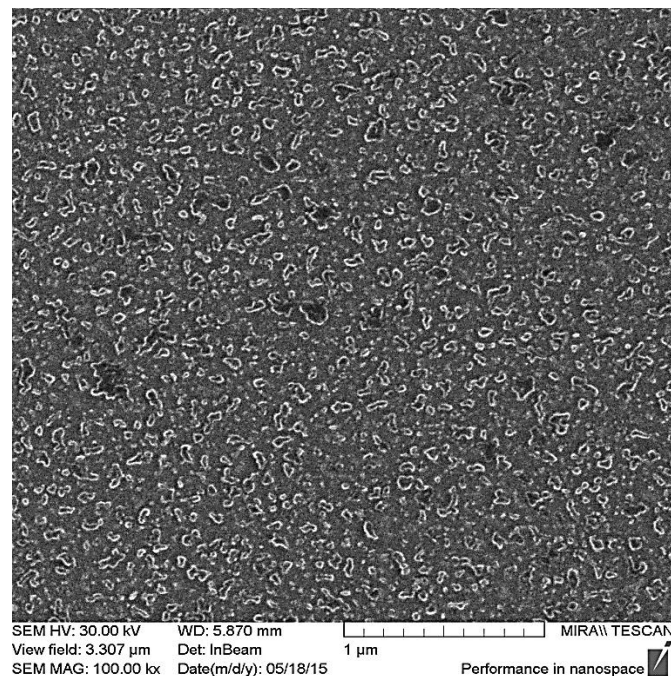


Рисунок 3 – СЭМ – изображение кремниевых нановыступов, полученных после высокоанизотропного СВЧ плазмохимического травления пластин кремния в хладоне – 14 с использованием самоорганизованных углеродных масочных покрытий

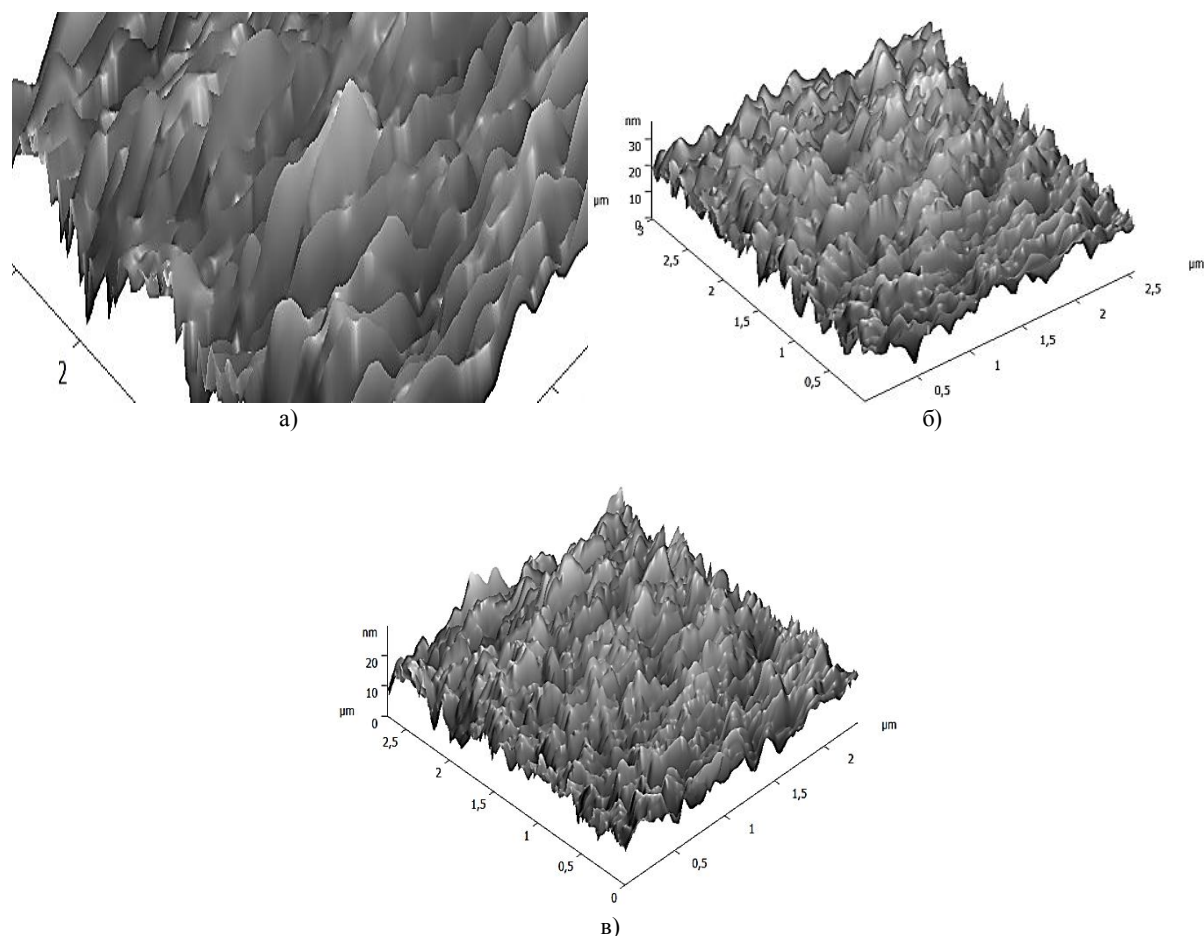


Рисунок 4 – АСМ изображения поверхностей пластин кремния после различных длительностей высокоанизотропного плазмохимического травления в хладоне-14: а) 10 мин., б) 20 мин., в) 30 мин.

На рисунке 5 приведены кинетические зависимости параметров наноморфологии поверхностей кремниевых пластин после их высокоанизотропного травления с использованием в качестве масочных 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 рисунка 5а видно, что при кратковременных осаждениях углеродного покрытия на кремний (100) после распыления ионами аргона его естественного оксидного покрытия, поверхностная плотность выступов уменьшается, а их высоты увеличиваются примерно во столько же раз. Так, максимальная высота выступов при длительности осаждения углерода 5 с и последующем плазмохимическом травлении 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. Так, изменение высот выступов при изменении длительностей осаждения от 6 до 7 с (на одну секунду) 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 (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 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. 5а). 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 два 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, од-

новременно 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.

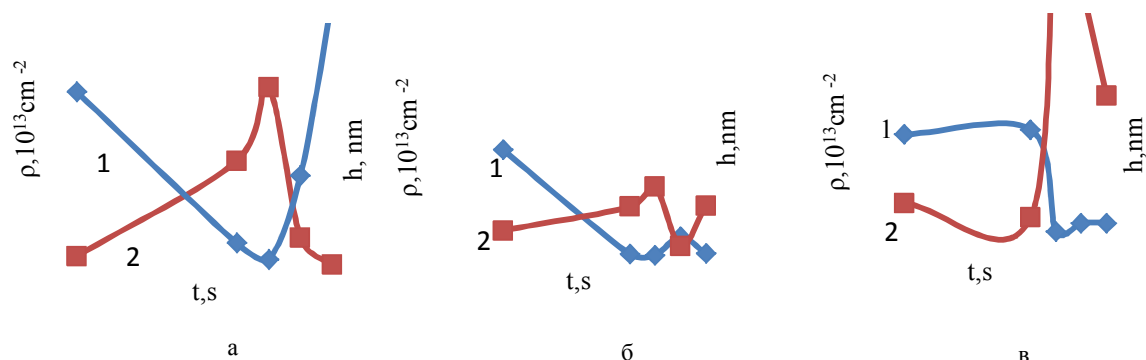


Рисунок 5 – АСМ-зависимости поверхностных плотностей (1) и высот (2) микровыступов от длительностей осаждения углеродных пленок на кремниевые пластины (100) p-типа после их травления в СВЧ плазме аргона (а), хладона-14 (б) и в отсутствие травления (с естественным оксидным покрытием) (в)

При кратковременных осаждениях углерода на кремний с естественным оксидным покрытием поверхностная плотность и высота микровыступов, в отличие от предыдущих случаев, практически не изменяются по сравнению с наноморфологией исходной поверхности (рис. 5в). Однако при длительностях осаждения больше 5 с наблюдается резкое увеличение высот выступов с одновременным уменьшением их поверхностной плотности. Высота выступов в экстремуме достигает 17 нм. Это больше 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 рисунке 6 приведены СЭМ зависимости концентраций (1), латеральных размеров (2) и высот выступов (3) кремниевых микровыступов от длительности осаждения углерода на Si (100) с естественным оксидным покрытием при температуре 100 °С, полученных после высокоанизотропного травления пластины кремния с использованием углеродных островков в качестве маскового покрытия. Видно, что при длительностях осаждения углерода больше 5 с концентрация и высота кремниевых выступов, также как на рис.5в, синхронно и резко изменяются с выходом после 6 с осаждения на насыщение. При этом концентрация выступов стабилизируется на уровне $(1,0-2,0) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, их латеральный размер составляет около 200 нм, а высота изменяется в интервале от 40 до 80 нм.

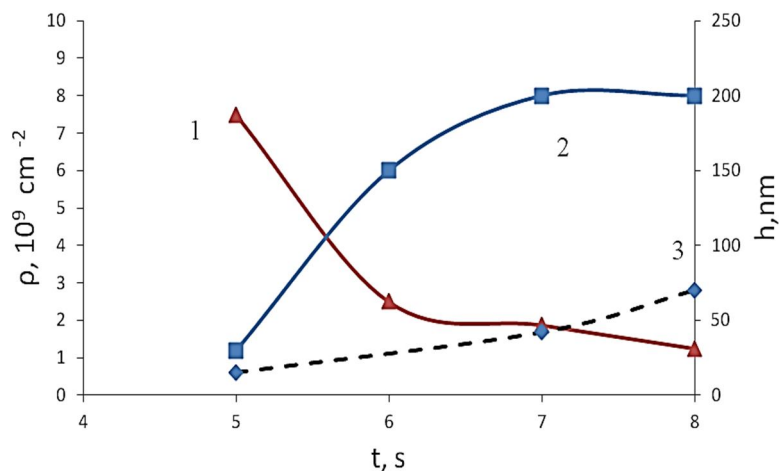


Рисунок 6 – СЭМ-зависимости концентраций (1), латеральных размеров (2) и высот выступов (3) после травления кремния через углеродное масковое покрытие от длительности его осаждения на Si (100) с естественным оксидным покрытием

Обсуждение полученных результатов. Уменьшение поверхностных плотностей выступов и увеличение их высот в начальные моменты осаждения после плазменного удаления естественного оксида кремния в среде аргона и хладона-14 (рис. 5а, б), в отличие от осаждения углерода на кремний с естественным оксидным покрытием (рис. 5в), свидетельствует о темплатном механизме конденсации, при котором за счет выигрыша свободной энергии хемосорбция углерода с образованием Si-C≡ комплексов осуществляется преимущественно в углублениях рельефа поверхности кремния. На образованных Si-C≡ комплексах, 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. Наиболее интенсивно эти процессы происходят на пластинах кремния с предварительной плазменной обработкой в среде аргона и на пластинах с естественным оксидным покрытием и очень слабо при предварительной плазменной обработке в среде хладона-14. Так, высота выступов после осаждения углерода на пластины кремния без предварительной плазменной обработки и после травления ионами аргона составляет, соответственно, 17 и 14 нм, а после плазменной обработки в среде хладона-14 всего 3 нм. Согласно [12] это обусловлено различным составом поверхностных фаз, образующихся на поверхностях кремния после удаления естественного оксидного покрытия с использованием плазменного травления в различных химически активных плазмообразующих средах. Так, 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 способствуют восстановлению и удалению в виде CO естественного оксида на кремнии. После его удаления они хемосорбируются на кремнии с образованием Si-C комплексов, которые имеют сильную энергию химической связи (4,55 эВ) и препятствуют процессу травления кремния, замедляя его скорость [13]. Дальнейшее удаление атомов кремния происходит в результате протеканий реакций с образованием соединений Si-F:



где R – кристаллическая решетка 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 [12] следующие: (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 [12]. Однако если при последующем ионно-плазменном осаждении из паров этанола атомы и ионы углерода активно взаимодействуют с Si-C≡ комплексами и обеспечивают рост выступов, как в случае травления кремния в плазме аргона, то при их попадании в Si-F комплексы этого не происходит. Причиной является то, что энергия разрыва химической связи в Si-F комплексах существенно выше, чем в Si-C≡ комплексах. Поэтому в процессе плазменной обработки в хладоне-14 за счет статистического распределения ионов фтора по энергиям его атомы постепенно замещают хемосорбированный на кремнии углерод или пассивируют связь самого углерода с образованием цепочечной связи Si-C-F. Это приводит к пассивации поверхности кремния фтором и, в конечном счете, к более равномерному по поверхности кремния росту углеродного покрытия.

Увеличение высоты выступов при кратковременных длительностях осаждения 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 [12]. В результате осуществляется самоорганизация отдельных столбчатых углеродных выступов в монослойные кремний-углеродные домены, а свободная энергия модифицированной поверхности кремний-углеродного покрытия значительно уменьшается. На рисунке 5 моментам фазовой перестройки предшествует экстремумы поверхностных плотностей и высот выступов, которые реализуются одновременно при длительностях осаждения 6 с. При больших длительностях процессов осаждения углерода

осуществляется на кремний-углеродный подслои по классическому механизму образования зародышей и роста пленок, который характеризуется малой разновысотностью выступов и увеличением их поверхностных плотностей, характерных для данных режимов осаждения из плазменных сред паров этанола. При длительностях осаждения больше 8–10 с углеродное покрытие становится практически однородным по толщине. Это не позволяет применять его в качестве маскового покрытия для получения с использованием высокоанизотропного плазмохимического травления столбчатых наносистем на кремнии (100).

Образующийся небольшой перепад высот выступов при осаждении углерода на кремний с предварительной плазмохимической обработкой в хладоне-14 (рис. 5б) также не позволяет получать достаточно протяженные по высоте столбчатые наносистемы, которые позволяли бы использовать такие покрытия в качестве масковых для последующего высокоанизотропного плазмохимического травления матрицы кремния (100).

Как следует из рисунка 5в, при кратковременных осаждениях углерода на кремний с естественным оксидным покрытием поверхностная плотность и высоты выступов, в отличие от травления кремния в аргоне и хладоне-14 практически не изменяются. Это обусловлено тем, что атомарный углерод при кратковременных осаждениях из плазмы паров этанола восстанавливает естественный оксид кремния, также как это происходит при травлении кремния с естественным оксидным покрытием в хладоне-14. При этом травление оксидного покрытия является практически конгруэнтным. Это обусловлено высоким коэффициентом прилипания бомбардирующих поверхность углеродных атомов и радикалов; их низкой поверхностной подвижностью на поверхности кремния при $T = 100$ °С. При этом сам углерод на кремнии не осаждается, а улетучивается в виде оксидов углерода в результате его взаимодействия с кислородом оксидного покрытия. Длительность этого процесса составляет около 5 с (см. рис. 5в). Затем следует резкое и синхронное уменьшение концентрации выступов и увеличение их высоты после удаления оксидного покрытия. Это, как и в предыдущих случаях, обусловлено темплатным осаждением углерода в углубления микрорельефа поверхности кремния и быстрым нарастанием углеродных выступов на возникающих Si-C≡ комплексах. При длительностях осаждения больше 6 с наблюдается резкое уменьшение высот выступов с одновременным ростом их поверхностной плотности, что, согласно [12], интерпретируется как поверхностный фазовый переход, связанный с образованием монослойных SiC доменов на поверхности кремния (100).

Исследования с использованием СЭМ показали (рис. 6), что в отличие от обработки в плазме хладона-14, при длительностях осаждения углеродного покрытия 7 и 8 с на пластины кремния после распыления его естественного оксидного покрытия ионами аргона и в отсутствие предварительной плазменной обработки латеральные размеры образовавшихся островков-доменов стабилизируются на уровне 200 нм. Высоты выступов, полученных с использованием высокоанизотропного плазмохимического травления кремния через полученные масковые углеродные покрытия, находятся в интервале от 40 до 80 нм.

Аспектное отношение поверхностно наноструктурированных кристаллов кремния определяли обработкой их АСМ изображений с помощью функции Threshold программного обеспечения Image Analysis 2.2. Обработка заключалась в определении параметров морфологии поверхностей после проведения секущей плоскости параллельно основанию скана, таким образом, чтобы ее положение соответствовало максимальному числу выступов на поверхности (рис. 7). Такое сечение позволяет определить высоту кремниевых выступов (h) превышающих положение секущей плоскости, а также их латеральный размер (L) на уровне секущей плоскости [13].

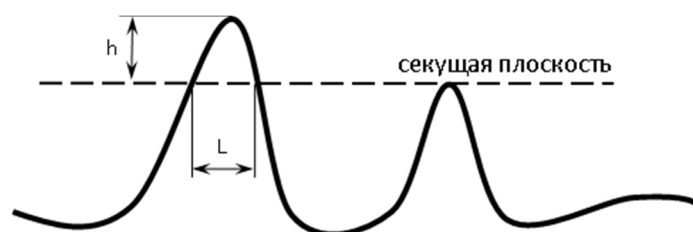


Рисунок 7 – Схема положения секущей плоскости для расчета аспектного отношения эмиссионных выступов на кристаллах кремния

Для кристаллов кремния с удаленным в плазме аргона естественным оксидным покрытием оптимальное значение аспектного отношения, которое рассчитывается как отношение h к L и реализуется при длительности высокоанизотропного травления матрицы через островковую углеродную маску 30 мин., составило 0,04. При этом среднее расстояние между выступами высотой около 18 нм составляет 133 нм.

Разработанные технологии получения и характеристики нанобъектов могут быть использованы, например, при создании специализированных устройств записи и считывания информации, TVS диодов с несимметричной прямой и обратной ветвями ВАХ, других приборов и устройств наносистемной техники.

Библиографический список

1. Абдуллин И.Ш. Неравновесная низкотемпературная плазма в процессах модификации поверхностей изделий / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин // Тез. докл. Междунар. конф. "Физика и техника плазмы". Минск.- 1994. – С. 161-164.
2. Берлин Е. Вакуумная технология / Е. Берлин, С. Двинин, Л. Сейдман М.: Техносфера, 2007.
3. Гальперин В.А. Процессы плазменного травления в микро- и нанотехнологиях : учебное пособие / В.А. Гальперин. М., БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010, с.283.
4. Данилин В.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / В.С. Данилин М.: Энергоатомиздат, 1989. - 328 с.
5. Карасев П.А. Влияние ионной бомбардировки на фазовый состав и механические свойства алмазоподобных пленок / П.А. Карасев, О.А. Подсвилов, А.И. Титов и др. // Поверхность. – 2014. – №1. – С. 49-53.
6. Королев М.А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем: учеб. Пособие / М.А. Королев, Т.Ю. Крупкина, М.Г. Путря, В.И. Шевяков / Под общ. ред. Ю.А. Чаплыгина. В 2 ч. Ч. 2. Элементы и маршруты изготовления кремниевых ИС и методы их математического моделирования. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 429 с.
7. Леденцов Н.Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. Обзор / Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин и др. // ФТП, 32 (4), 385 (1998).
8. Оура К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, и др. М.: Наука. 2006. 490 с.
9. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев – М.: Ком Книга, 2006. 592 с.
10. Шаныгин В.Я. Формирование углеродных субнаноразмерных масочных покрытий на кремнии (100) в СВЧ-плазме низкого давления / В.Я. Шаныгин, Р.К. Яфаров // ПЖТФ. 2014. Т. 40. В. 7. С. 8-15.
11. Яфаров Р. К. Неравновесная СВЧ плазма низкого давления в научных исследованиях и разработках микро- и нанoeлектроники / Р.К. Яфаров // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2015. Вып.2. С. 16-31.
12. Яфаров Р.К. Прекурсорная самоорганизация при СВЧ вакуумно-плазменном осаждении субмонослойных углеродных покрытий на кристаллах кремния (100) / Р.К. Яфаров // ФТП. 2015. Т. 49. В. 3. С.329-335.
13. Яфаров Р. К. Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий / Р. К. Яфаров. М.: Физматлит, 2009. 216 с.
14. Яфаров Р.К. Структурирование поверхности монокристаллического кремния после вакуумно-плазменного травления через островковую углеродную пленку/ Р.К. Яфаров, Д.В. Нефедов, В.Я. Шаныгин и др. // Материалы междунар. научно-технической конференции "АПЭП-2016". Т. 2. СГТУ. Саратов. С.469-472.
15. Abdullin I. Theoretical and experimental investigations of low-pressure RF plasmas / I. Abdullin, V. Jeltoukhine // Proc. of Int. Conf. on Thermal Plasma Processes (TPP-7). — Strasbourg, France.- 2002, 18-21 June. P. 544 -549.
16. Schaepekens M. High density flourcarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma: Mechanism of etching through a thick steady state flourcarbon layer / M. Schaepekens, N.R. Rueger, G. S. Oehrlein, etc. // J. Vac. Sci. Technol, 1998, A 16(1), p. 239- 249
17. Wolf S. Silicon Processing for the VLSI Era / S. Wolf, R. N. Tauber // V.1, Prosess Technology, Lattice Press, New York, 2000, 890 p.
18. Xuming W., Changhe Z., Peng X., Enven D., Huayi R., Liren L. Etching quartz width inductively coupled plasma etching equipment / W. Xuming, Z. Changhe, X. Peng, etc. // Proc. Of SPIE Vol. 5183 2003. P. 192-198.

References

1. Abdullin I.Sh., Zheltukhin V.S. Neravnovesnaya nizkotemperaturnaya plazma v presessakh modifikatsii poverkhnostey izdeliy [Nonequilibrium low-temperature plasma in processes of modification of surfaces of products] / I.Sh. Abdullin, // Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy konferentsii «Fizika plazmy» [Report international conference «Physics and equipment of plasma»]. Minsk. - 1994. — P. 161-164.
2. Berlin E., Dvinin S., Seidman L. Vakuurnye tekhnologii [Vacuum technology]. M.: Technosphere, 2007.
3. Galperin V. A. Protsessy plazmennogo travleniya v micro i nanotekhnologiaykh: uchebnoe posobie [Processes of plasma etching in micro and nanotechnologies: manual]. M, BINOM. Laboratoriay znaniy, 2010, p. 283.
4. Danilin B.C. Primenenie nizkotemperaturnoy plazmy dlya naneseniay tonkikh plenok [Use of low-temperature plasma for drawing thin films]. M.: Energoatomizdat, 1989. - 328 p.

5. Karasyov P.A., Podsvirov O.A., Titov A.I. I dr. Vliyanie ionnoy bombardirovki na fazovyi sostav i mekhanicheskie svoystvaalmazopodobnykh plenok [Influence of an ionic bombardment on phase structure and mechanical properties of diamondlike films] // Poverkhnost [Surface]. – 2014. – No. 1. – P. 49-53.
6. Korolev M.A., Krupkina T.Yu., Putr M.G., Shevyakov V.I. Tekhnologiya, konstruksii i metody modelirovaniya kremnievykh integralnykh mikroskhem: uchebnoe posobie [Technology, designs and methods of modeling of silicon integrated chips: studies] / Pod obshey redaktsiey Chaplygin Yu.A. V 2 chastyakh. Chast 2. Elementy i marshruty izgotovleniya kremnievykh IS i metody ikh matematicheskogo modelirovaniya [Elements and routes of production of silicon IS and methods of their mathematical modeling]. - M.: BINOM. Laboratoriay znaniy, 2012. - 429 p.
7. Ledentsov N.N., Ustinov V.M., Schukin V.A. I dr. Geterostrukturi s kvantovimi tochkami: poluchenie, svoystva, lazeri. Obzor [Heterostructures with quantum points: receiving, properties, lasers. Review] // FTP [Semiconductors]. 32 (4), 385 (1998).
8. Oura K., Liphshiz V.G., Saranin A.A. i dr. Vvedenie v fiziku poverkhnosti [Introduction to surface physics]. M.: Nauka, 2006. 490 p.
9. Suzdalev I. P. Nanotekhnologiya: fizika-khimiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Nanotechnology: physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials]. M.: Kom Kniga, 2006. 592 p.
10. Shanygin V.Ya., Yafarov R.K. Formirovanie uglerodnykh subnanorazmernykh maskovykh pokrytiy ni kremnii (100) v SVCH-plazme nizkogo davleniya [Formation of carbon subnanodimensional mask coverings on silicon (100) in microwave plasma of low pressure] // PZHTF [Applied Physics Letters]. 2014. V. 40. Is. 7. P. 8-15.
11. Yafarov R.K. Neravnovesnaya SVCH plazma nizkogo davleniya v nauchnykh issledovaniyakh i razrabotkakh mikro i nanoelektroniki [The nonequilibrium microwave plasma of low pressure in research and development micro and a nanoelectronics] // Izvestiy Saratovskogo Universiteta. Novaya seriya. Seriya Fizika [News of the Saratov university. New series. Physics series]. 2015. Is.2. P. 16-31.
12. Yafarov R.K. Prekursornaya samoorganizatsiya pri SVCH vakuumno-plazmennom osazhdenii submonosloynykh uglerjdnykh pokrytiy na kristallakh kremniya (100) [Precursory self-organization at the microwave plasma vacuum and plasma sedimentation of submonolayer carbon coverings on crystals of silicon (100)] // FTP [Semiconductors]. 2015. V. 49. Is. 3. P. 329-335.
13. Yafarov R.K. Fizika SVCH vakuumno-plazmennykh tekhnologiy [Physics of the microwave plasma of vacuum and plasma nanotechnologies]. M.: Fizmatlit, 2009. 216 p.
14. Yafarov R.K., Shanygin V.Ya., Nefedov D.V. Strukturirovanie poverkhnosti monokristallicheskogo kremniya posle vakuumno-plazmennogo travleniya cherez ostrovkovuyu uglerodnyuyu plenku [Structuring a surface of single-crystal silicon after vacuum and plasma etching through an insular carbon film] // Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii APEP-2016 [Materials of the international scientific and technical APEP-2016 conference]. V. 2. SGTU. Saratov. P. 469-472.
15. Abdullin I. Theoretical and experimental investigations of low-pressure RF plasmas / I. Abdullin, V. Jeltoukhine // Proc. of Int. Conf. on Thermal Plasma Processes (TPP-7). — Strasbourg, France.- 2002, 18-21 June. P. 544 -549.
16. Schaepekens M. High density flourcarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma: Mechanism of etching through a thick steady state flourcarbon layer / M. Schaepekens, N.R. Rueger, G. S. Oehrlein, etc. // J. Vac. Sci. Technol, 1998, A 16(1), p. 239- 249
17. Wolf S. Silicon Processing for the VLSI Era / S. Wolf, R. N. Tauber // V.1, Prosess Technology, Lattice Press, New York, 2000, 890 p.
18. Xuming W., Changhe Z., Peng X., Enven D., Huayi R., Liren L. Etching quartz width inductively coupled plasma etching equipment / W. Xuming, Z. Changhe, X. Peng, etc. // Proc. Of SPIE Vol. 5183 2003. P. 192-198.