

Síntesis de capas de SiC en sustrato de Si mediante implantación iónica

A. PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ROMANO-RODRÍGUEZ, C. SERRE, L. CALVO-BARRIO, R. CABEZAS Y J.R. MORANTE
E.M.E., Dept. Física Aplicada i Electrónica, Universitat de Barcelona, Avda Diagonal 645-647, 08028 Barcelona, España

En este trabajo se investiga la síntesis de estructuras SiC/Si mediante implantación iónica de carbono en Si. Las implantaciones se han realizado a energías entre 25 y 300 keV y las dosis en el rango 10^{17} y 10^{18} cm⁻², manteniendo el sustrato a temperatura ambiente o 500°C. Algunas estructuras han sido recocidas a 1150°C. Los resultados indican que implantando a temperatura ambiente se forma una capa de SiC amorfa y de composición gradual, que recrystaliza formando precipitados de β-SiC con orientaciones aleatorias después del recocido. Además se forma una capa superficial rica en carbono, debida a la difusión del carbono hacia la superficie durante la implantación, y que desaparece con el recocido. Implantando a 500°C se forma directamente una capa con una muy alta densidad de precipitados de β-SiC orientados preferencialmente con la matriz de silicio. Dada la estabilidad térmica y química de dicha capa se han realizado membranas de SiC mediante técnicas fotolitográficas y ataque químico selectivo, cuya rugosidad superficial es inferior a 6 nm. Estas membranas muestran unos gradientes de tensiones residuales, que prácticamente desaparecen después del recocido. Los resultados confirman la potencialidad de la implantación iónica para la formación de estructuras micromecánicas de SiC sobre Si.

Palabras clave: implantación iónica, carburo de silicio, caracterización, microestructuras.

Ion beam synthesis of SiC layers on Si

In this work the synthesis of SiC/Si structures formed by ion implantation of carbon in silicon is investigated. The implantations have been performed at energies between 25 and 300 keV and doses in the range 10^{17} - 10^{18} cm⁻², keeping the substrate at room temperature or 500°C. These samples have been annealed at 1150°C. The results show that implanting at room temperature an amorphous SiC layer with gradual composition is formed, that changes into polycrystalline β-SiC after annealing. Furthermore a carbon-rich surface layer is formed, due to carbon diffusion toward the surface during the implantation, which disappears after annealing. Implanting at 500°C a high density of β-SiC precipitates is formed, which show a preferential orientation relationship with the silicon. Due to the thermal and chemical stabilities of this layer, SiC membranes have been formed using photolithographic techniques and preferential chemical etching, whose rugosity is below 6 nm. These membranes present residual strain gradients that almost vanish after annealing. These results prove the potentiality of ion implantation for the formation of micromechanical structures of SiC on Si.

Key words: ion beam synthesis, silicon carbide, characterization, microstructures.

1. INTRODUCCION

El SiC es un semiconductor de banda prohibida ancha que está recibiendo un interés especial en los últimos años gracias a sus excelentes propiedades electrónicas, mecánicas y químicas, que lo hacen especialmente adecuado para aplicaciones en circuitos electrónicos y sensores que deban trabajar a temperaturas elevadas, en ambientes químicamente agresivos y en condiciones de radiaciones ionizantes. El SiC cristaliza en diferentes politipos, siendo los más importantes el 6H y 4H (hexagonales) y el 3C (cúbico), también llamado β-SiC. Este último es el que presenta las propiedades electrónicas más interesantes de entre todos, debido a la mayor movilidad y velocidad de saturación. El inconveniente que presenta es que no puede ser obtenido como material masivo sino que sólo puede depositar-

se sobre sustratos de otros politipos u otros materiales (típicamente silicio, debido al tamaño de las obleas que son disponibles comercialmente). Entre las técnicas más utilizadas para realizar estos depósitos destacan el depósito químico en fase vapor (CVD) (1), la epitaxia por haces moleculares (MBE) (2) o la pulverización catódica (3), aunque estos procesos requieren tratamientos a alta temperatura y la calidad de las capas no son aún lo suficientemente buenas, debido a que la desadaptación entre las redes de Si y de β-SiC es de un 20%.

El β-SiC también ha sido sintetizado por implantación iónica de carbono en silicio (4-7). Implantando altas dosis de carbono a temperatura ambiente da lugar a la formación de SiC_x amorfo, que recrystaliza en β-SiC policristalino después de un tratamiento térmico a alta temperatura. Por otro lado implantando a alta temperatura, superior a unos 400°C, se consigue

la síntesis directa de precipitados de β -SiC de tamaño nanométrico, que presentan una orientación preferencial respecto al silicio.

Dentro de este contexto, en este trabajo se presenta una caracterización detallada de procesos de implantación iónica para la síntesis de estructuras SiC/Si, y su posible aplicación en tecnologías micromecánicas. Para ello se han realizado estructuras de test en capas sintetizadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las obleas de Si utilizadas para realizar las implantaciones son obleas comerciales de alta calidad, orientadas según la dirección $\langle 100 \rangle$, crecidas mediante el método de Czochralski, dopadas con boro y cuya resistividad es de entre 16 y 24 Ωcm . Las implantaciones de carbono se han realizado a temperatura ambiente y a 500°C y las dosis empleadas, entre 10^{17} y 10^{18} iones/ cm^2 . De acuerdo con la temperatura de implantación se han designado las muestras como:

a) Muestras implantadas a temperatura ambiente, 150 keV, dosis 10^{17} y 10^{18} cm^2 , designadas como RT.

b) Muestras implantadas manteniendo el sustrato a 500°C, energía entre 25 y 300 keV, dosis entre 10^{17} y 10^{18} cm^2 , designadas como HT.

Las implantaciones se han realizado con un ángulo de 7° para minimizar los efectos de acanalamiento de los iones. Trozos de las muestras han sido recocidos a temperaturas de 1150°C durante 10 horas en atmósfera de nitrógeno en un horno convencional. Antes de realizar el recocido se ha eliminado el óxido nativo de las muestras mediante un ataque en ácido fluorhídrico y se han protegido mediante una capa de óxido de silicio de 1 micra, depositado mediante PECVD.

La caracterización de las muestras se ha realizado mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Estas técnicas han permitido determinar la distribución de los iones implantados, las diferentes fases formadas después de la implantación y recocido, la estructura microscópica de las diferentes regiones que constituyen las muestras, así como la distribución de tensiones en cada muestra.

Para estudiar las características de resistencia al ataque químico de las capas sintetizadas se ha utilizado el hidróxido de tetrametilo de amonio (TMAH), en una disolución al 25% en peso y a una temperatura de 80°C, realizando el ataque hasta 1 hora. Antes de realizar estos experimentos se han grabado las muestras hasta una profundidad de unos 20 nm mediante ataque por plasma reactivo (RIE) para evitar que cualquier contaminación superficial debida al procesado de las muestras pudiese alterar el comportamiento frente al ataque químico. Para estudiar la resistencia al ataque químico cuando éste se realiza por la cara posterior de la oblea, ésta se ha soldado térmicamente a una oblea de sílice y se ha realizado el ataque de todo el sustrato de silicio. En ambos casos se ha utilizado AFM para determinar la rugosidad de la superficie atacada.

Finalmente se han fabricado microestructuras de test en las muestras implantadas a alta temperatura y a alta dosis de acuerdo con su comportamiento frente al ataque químico. Para ello, utilizando la solución descrita, se ha procedido a grabar la muestra, abriendo ventanas que atraviesan la capa enterrada,

de forma que durante el ataque con TMAH éste procediese por las partes superior e inferior a la capa enterrada.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Análisis estructural y químico

La muestra RT implantada a una dosis de 10^{18} cm^2 se caracteriza por tener una capa enterrada amorfa, que corresponde a la zona de máxima concentración de carbono introducido. Después del recocido dicha zona ha recristalizado de forma policristalina, tal como se muestra en la imagen de TEM de la figura 1. Esta zona policristalina es una mezcla de Si y de β -SiC, tal como indica el diagrama de difracción. En los límites superior e inferior de esta capa (franjas oscuras) se identifica la presencia de maclas, que coinciden con las interfaces de la zona

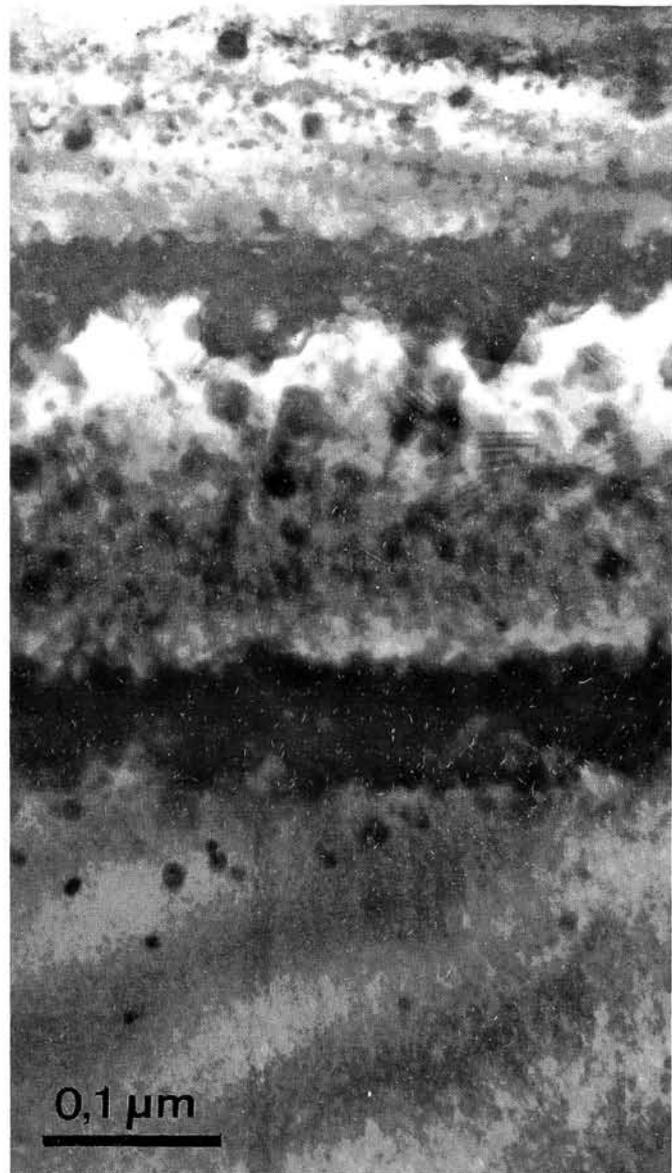


Fig. 1. Imagen de TEM de la muestra RT implantada a 150 keV, 10^{18} cm^2 y recocida. Se aprecia la capa enterrada, separada por dos regiones oscuras, que contienen maclas.

amorfizada. Además se observa la presencia de algunos precipitados de β -SiC en la zonas de silicio superior e inferior a la capa enterrada.

La figura 2 corresponde a la muestra HT implantada a una energía de 300 keV y una dosis de $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ después de implantar (figura 2a) y después del recocido (figura 2b). En ella se observa que la implantación no ha amorfizado el sustrato y que se ha formado una capa enterrada en la cual se observa la presencia de Si y de precipitados de β -SiC (del orden de unos 7 a 10 nm de diámetro). Esta capa parece no verse alterada por el tratamiento térmico utilizado, confirmando la alta estabilidad del β -SiC. Éste presenta una relación de orientación bien determinada respecto al sustrato y que es (7,8):

$$[001]_{\text{Si}} \parallel [001] \beta\text{-SiC} ; (110)_{\text{Si}} \parallel (110) \beta\text{-SiC}$$

En la muestra implantada se observa también la presencia de precipitados de β -SiC por encima y defectos extendidos por debajo de la zona implantada, que han sido identificados como aglomeraciones de intersticiales de silicio, que se sitúan en planos {113}. Estos últimos han sido observados en otras implantaciones a alta temperatura y alta dosis en sustratos de silicio. Después del recocido estos defectos desaparecen y en su lugar se han formado dislocaciones y precipitados de carburo de silicio. En la parte superior de la muestra también se aprecian defectos cristalográficos y precipitados después de implantar de β -SiC, los primeros de los cuales desaparecen con el recocido. En implantaciones a alta temperatura y energía baja, del orden de 25-40 keV, se observa que, a pesar de que la temperatura debería evitar la amorfización, ésta se produce, posiblemente consecuencia de la alta densidad de energía depositada en el espesor implantado.

El análisis por XRD de las muestras implantadas a alta temperatura muestra que, efectivamente, se ha sintetizado β -SiC y que éste presenta la relación de orientación indicada anteriormente. Medidas de "rocking curve" aportan, además, información sobre el grado de orientación del β -SiC respecto al sustrato de Si. Este dato viene dado por la anchura a media altura de los picos, que se ha medido para varios planos equivalentes de las muestras, y que dan un valor de $2,9^\circ$ y $2,4^\circ$ para las muestras implantada y recocida, respectivamente. De este resultado podría interpretarse que los precipitados están bien orientados respecto al silicio en $\pm 1,2^\circ$, uno de los mejores valores reportados en la literatura (8). Además, de medidas θ - 2θ es posible determinar las tensiones residuales en las muestras.

Los resultados indican que después de implantar existen unas tensiones residuales apreciables, que disminuyen e incluso pueden llegar a anularse después del tratamiento térmico. Los valores numéricos varían según las condiciones de implantación. Para las muestras de la figura 2, los valores medidos son del orden de un 0,9% después de implantar, reduciéndose a un 0,3% después del recocido (9).

En la figura 3 se presentan los espectros de infrarrojo de la muestra RT implantada con una dosis de 10^{18} cm^{-2} , implantada y recocida, y en figura 3b, los de la muestra HT implantada a $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, también implantada y recocida. Tal como se puede ver los espectros se caracterizan por la presencia de un pico centrado en torno a los $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$, identificado como debido a los enlaces Si-C. Para la muestra RT implantada el pico es ancho, centrado en torno de unos 700 cm^{-1} y está relacionado con la presencia de SiC amorfo en la capa implantada. La muestra recocida presenta un pico más estrecho y desplazado hacia números de onda más altos, aproximándose a los valo-

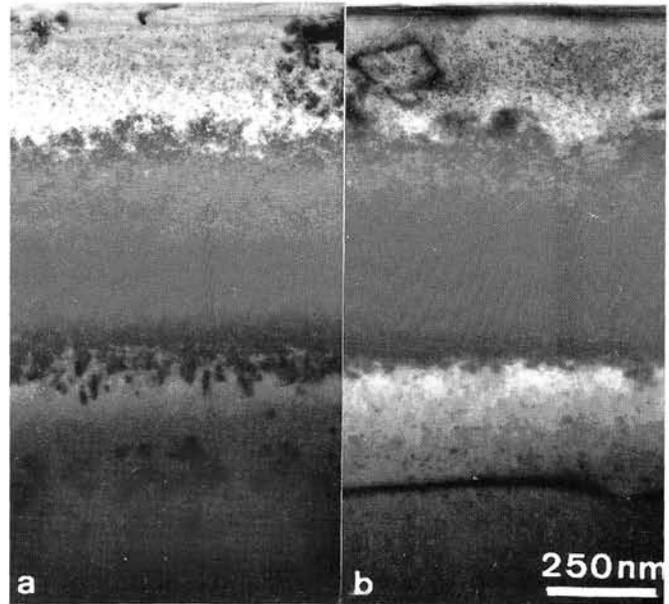


Fig. 2. a) Imágenes de TEM de las muestras HT implantadas a 300 keV, $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$: a) implantada, b) recocida.

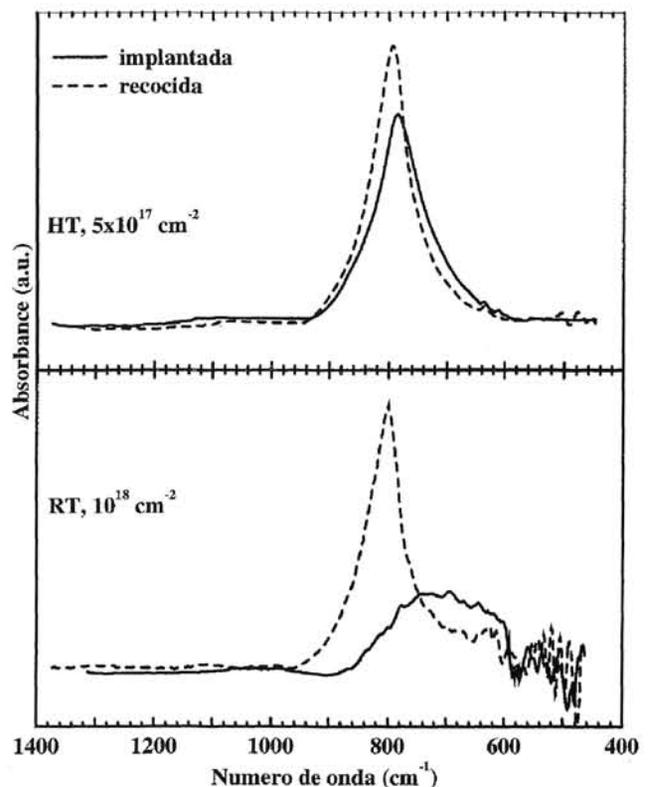


Fig. 3. Espectros de FTIR de las muestras HT (arriba) y RT (abajo).

res esperados para el SiC cristalino, confirmando la cristalización durante el recocido. Las muestras HT implantada y recocida muestran un espectro parecido entre sí, caracterizados por un pico a 785 cm^{-1} y con una anchura de 94 cm^{-1} la primera, desplazándose el pico hacia 794 cm^{-1} y haciéndose más estrecho para la segunda, siendo estos últimos valores coincidentes con el valor teórico del fonón TO del β -SiC. Este resultado indica que, implantando a 500°C se forma, directamente, β -SiC cristalino, y que la cristalinidad mejora con el recocido (7).

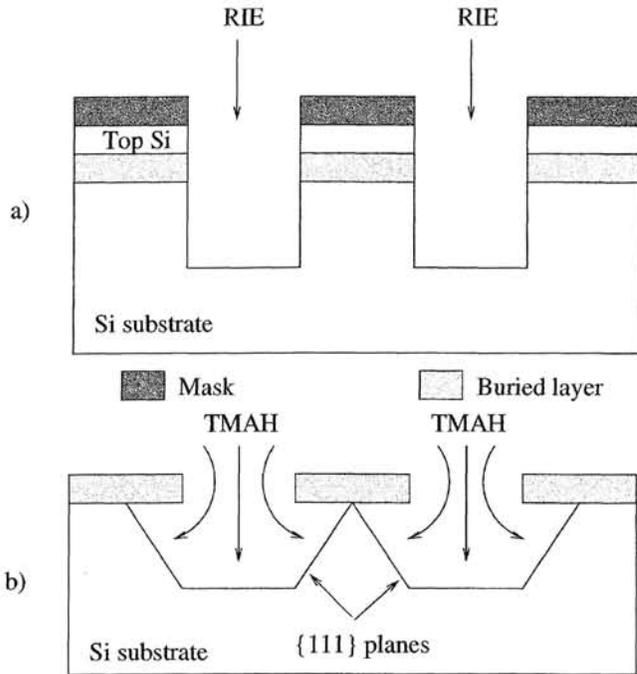


Fig. 4. Descripción del proceso tecnológico utilizado para la formación de las membranas.

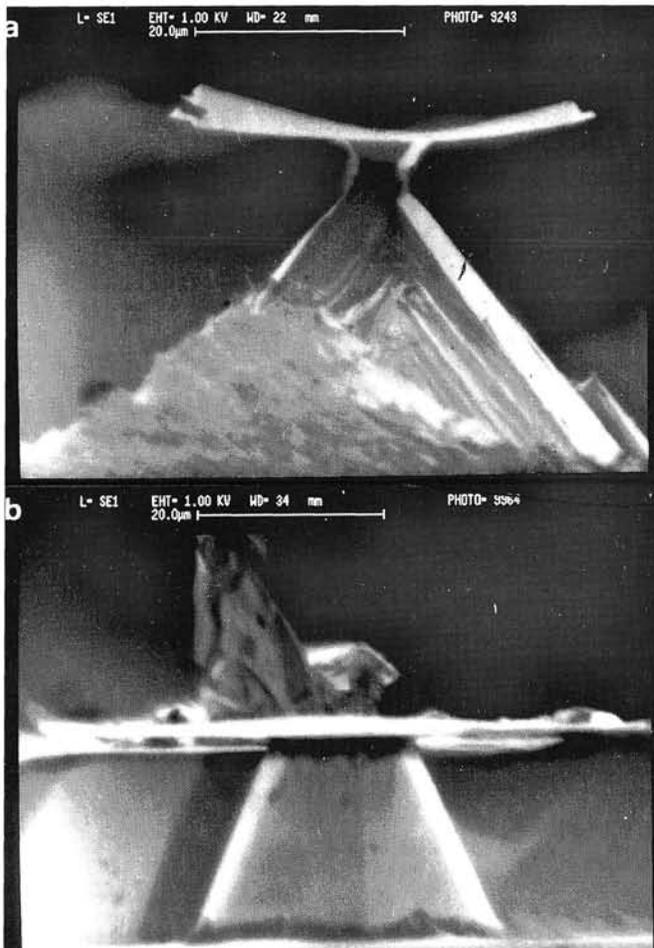


Fig. 5. Imágenes de SEM de las membranas fabricadas en las muestras HT: a) implantada, b) recocida.

El análisis por XPS de las muestras indica que, implantando a temperatura ambiente, la fase SiC presenta un máximo en la superficie, donde el 80% de los átomos de Si están enlazados al C, y, por tanto, corresponde a una zona superficial rica en carbono. Esto indica la existencia de una migración del C implantado hacia la superficie. En el máximo de la implantación 47% de los átomos de Si están enlazados a C, mientras que este valor aumenta al 52% después del recocido, observándose también la desaparición del pico superficial. Por tanto, a pesar de la alta dosis implantada, no se ha formado una capa continua de SiC, debido posiblemente a la migración del C.

Por contra la implantación a alta temperatura y dosis $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ es más eficiente en la formación de SiC, ya que en la muestra implantada y en la profundidad de máxima concentración de carbono se observa que el 63% de los átomos de Si están enlazados con C, valor que aumenta al 68% después del recocido. En estas muestras no se observa la formación de una capa superficial rica en carbono (7).

3.2. Ataque químico y microestructuras

Los resultados obtenidos de los experimentos de resistencia al ataque químico indican que las muestras implantadas a dosis más altas ($5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), resisten el ataque químico, independientemente del hecho de estar o no recocidas, mientras que para dosis de 10^{17} cm^{-2} las muestras son completamente atacadas. Por tanto la dosis mínima para que la capa enterrada resista el ataque químico está entre estos dos valores. A partir de medidas de SIMS de capas atacadas se estima la concentración mínima necesaria para obtener una capa resistente al ataque en $1,13 \cdot 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$, lo que corresponde a una dosis de implantación mínima de $1,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, para una energía de implantación de 300 keV (9).

Se ha utilizado AFM para caracterizar la rugosidad superficial tanto si la muestra se ha atacado por la cara superior o inferior, obteniéndose un valor de 6 nm en las muestras HT, siendo este valor peor en las muestras RT. Para la realización de membranas se ha utilizado el método mostrado en la figura 4, consistente en definir y abrir ventanas por la cara anterior mediante RIE. Estas ventanas tienen una profundidad de 15 y 20 μm , mayor que la capa enterrada, de forma que ésta hace el papel de "automáscara". A continuación se realiza el ataque en las mismas condiciones que para estudiar los mecanismos de ataque. En estas condiciones los planos {111}, que son los que se atacan más despacio, limitan la velocidad de ataque e intersectan debajo de la capa implantada, dando lugar a la formación de estructuras libres. Este proceso sólo se pudo realizar con las muestras HT, ya que las RT no soportaron el doble ataque (9).

La figura 5 muestra dos imágenes SEM de las muestras HT implantada (figura 5a) y recocida (figura 5b) después de realizar el mencionado ataque. En la figura 5a se observa que la membrana presenta una cierta curvatura, manifestación de la existencia de un gradiente de tensiones. En la muestra recocida la membrana es mucho más plana y, por tanto, dicho gradiente es mucho menor, coincidiendo los resultados con los de XRD. Otro aspecto importante que se observa en la muestra implantada pero no en la recocida es una pequeña pirámide invertida que une la membrana al sustrato. Esta pirámide está relacionada con una velocidad de ataque menor en la zona inferior a la capa enterrada que en el resto del sustrato, posiblemente debido a una zona con una alta densidad de defectos, tal como se observa en la figura 2a, donde hay unos defectos de tipo {113}(9).

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la caracterización estructural y química de muestras de Si implantadas con altas dosis de iones de C, estudiándose también la formación de estructuras micromecánicas a partir de estas muestras. Los resultados de la caracterización estructural indican que implantando a temperatura ambiente se amorfiza el sustrato y que éste recristaliza con un recocido térmico, formándose precipitados de SiC con orientaciones aleatorias.

Por contra, implantando a temperaturas altas, de 500°C, se consigue sintetizar directamente precipitados de SiC con una orientación cristalográfica preferencial respecto al sustrato. El recocido térmico de estas muestras no presenta variaciones apreciables, aunque se consigue mejorar la calidad cristalina y se reducen las tensiones residuales debidas a la diferencia de parámetro de red entre los dos materiales.

Se han estudiado también las propiedades de resistencia al ataque químico de estas muestras. Se ha observado que para dosis superiores a 10^{17} cm⁻² las muestras resisten el ataque químico, mientras que son completamente atacadas para dosis inferiores. Con las muestras que resisten estos ataques se han realizado membranas muy delgadas, de 500 nm de espesor, con una rugosidad superficial de unos 6 nm, demostrándose la posibilidad de fabricar microestructuras en estos materiales. ◆

BIBLIOGRAFIA

1. A.T.S. Wee, Z.C. Feng, H.H. Hng, K.L. Tan, C.C. Tin, R. Hu, R. Coston. "Surface chemical states on 3C-SiC/Si epilayers". *Appl. Surf. Sci.* **81**, 377-385 (1994).
2. A. Fissel, B. Schröter, J. Kräußlich, W. Richter. "Preparation of SiC films by solid state source evaporation". *Thin Sol. Films* **258** 64-66 (1995).
3. Q. Wahab, L. Hultman, J.-E. Sundgren, M. Willander. "Composition and structure of epitaxial β -SiC films grown by reactive magnetron sputtering on Si(100)". *Mater. Sci. Eng.* **B11**, 61-66 (1992).
4. P. Martin, B. Daudin, M. Dupuy, A. Ermolieff, M. Olivier, A.M. Papon, G. Rolland. "High temperature ion beam synthesis of cubic SiC". *J. Appl. Phys.* **67** 2908-2910 (1990).
5. K.J. Reeson, J. Stoemenos, P.L.F. Hemment. "Mechanism of buried β -SiC formation by implanted Carbon in Silicon". *Thin Solid Films* **191** 147-161 (1990).
6. J.K.N. Lindner, A. Fronwieser, B. Rauschenbach, B. Stritzker. "keV- and MeV-ion beam synthesis of buried SiC layers in silicon", pp. 877-882, en *Beam-Solid Interaction for Materials Synthesis and Characterization*. Materials Research Society, Pittsburgh (EEUU), 1994.
7. C. Serre, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, R. Kögler, W. Skorupa. "Spectroscopic characterization of high dose carbon ion implanted silicon". *J. Appl. Phys.* **77** (7) 2978-2984 (1995).
8. A. Romano-Rodríguez, C. Serre, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, R. Kögler, W. Skorupa. "Structural analysis of β -SiC formed by high dose carbon ion implantation into silicon". *Mater. Scien. and Eng.* **B 36** (1-3) 282-285 (1996).
9. C. Serre, A. Pérez-Rodríguez, L. Calvo-Barrio, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, J. Esteve, M.C. Acero, W. Skorupa, R. Kögler. "Synthesis of thin membranes in Si technology by carbon ion implantation", pp. 727-732, en *Ion-solid interactions for materials modifications and processing*. Mat.Res.Soc., Pittsburgh (EEUU), 1996.

