

**Проект РФФИ № 18-29-11023 "Плазмохимический синтез микро- и нанокристаллических композитов алмаз-карбид кремния с высокой теплопроводностью для применений в электронике" (2018-2021 гг)**

Проект нацелен на исследование нового метода получения высокотеплопроводных керамических композиционных материалов состава алмаз-карбид кремния, перспективных для применений в качестве материала теплоотводящих диэлектрических корпусов в приборах микроэлектроники. Работы по проекту выполняются на базе Лаборатории алмазных материалов ЦЕНИ. Руководитель проекта В.Г. Ральченко.

Разрабатываемый способ синтеза керамических слоев "алмаз-SiC" основан на со-осаждении алмаза и SiC в СВЧ плазме (частота 2,45 ГГц) в газовых смесях «метан-водород-силан» ( $H_2$ - $CH_4$ - $SiH_4$ ), что позволяет управлять структурой керамики в широких пределах, а также получать слоистые системы на подложках большого диаметра. Таким образом, керамика состоит из двух широкозонных полупроводников, алмаза и SiC, занимающих первое и третье место, соответственно, в иерархии самых теплопроводных объемных материалов при комнатной температуре. Полученная теплопроводная керамика с коэффициентом теплового расширения выше, чем у чистого алмаза, позволит облегчить ее интеграцию с кристаллами полупроводниковых приборов. План работ включает комплексное исследование процессов синтеза, структуры и свойств полученных материалов, включая теплопроводность. Исследования по проекту носят междисциплинарный характер, и включают химический синтез, физику твердого тела, материаловедение, физику плазмы, оптическую спектроскопию, механику (обработку сверхтвердых материалов), электрофизику. Разрабатываемый метод является альтернативой композитам алмаз-SiC ограниченного размера, получаемым методами спекания. Результаты исследования будут способствовать введению в практику нового материала в виде слоистых структур типа «алмаз/SiC/алмаз/...» и теплоотводящих подложек для решения актуальных проблем диссипации тепла в мощных приборах электроники.

За 1-й год реализации проекта (2018-2019) получены следующие важные научные результаты.

(1). Экспериментально определена область параметров процесса осаждения в СВЧ плазме в смесях варьируемого состава  $H_2$ - $CH_4$ - $SiH_4$ , приводящих к получению чистых компонент (фаз) алмаза и SiC, и композитных структур алмаз-SiC на подложках кремния с ориентацией (100). Найдено, что необходимым условием получения композитов алмаз-SiC является выравнивание, за счет выбора условий синтеза, скоростей роста каждой из двух фаз. Одним из реализованных вариантов процедуры выращивания композита является внесение наночастиц алмаза размером около 50 нм на поверхность подложки Si с последующим со-осаждением алмаза и SiC (Рис. 1). Типичные параметры процесса роста композита: СВЧ мощность 4,0 кВт, давление 72 Торр, температура подложки 775 °С, концентрация метана  $CH_4/H_2 = 4\%$ , концентрация силана  $[SiH_4]/[CH_4]=20\%$ . В другом варианте на подложке сначала выращивали пленку алмаза в смеси  $H_2$ - $CH_4$ , а затем добавляли в камеру силан для формирования композита в верхнем слое структуры (Рис. 2). В этом случае алмазная компонента в композите продолжала расти эпитаксиально на промежуточной (первичной) чисто алмазной пленке.

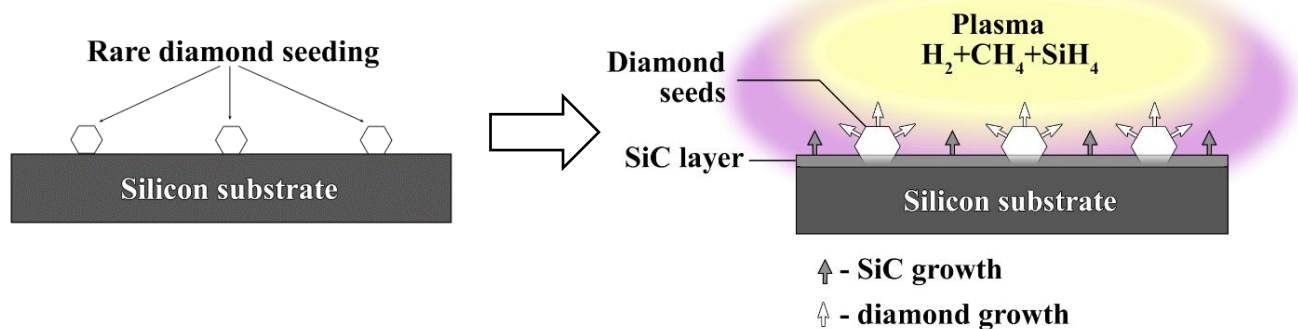


Рис. 1. Схема выращивания композита алмаз-SiC на подложке (100) Si в СВЧ плазме в смеси метан-водород-силан.

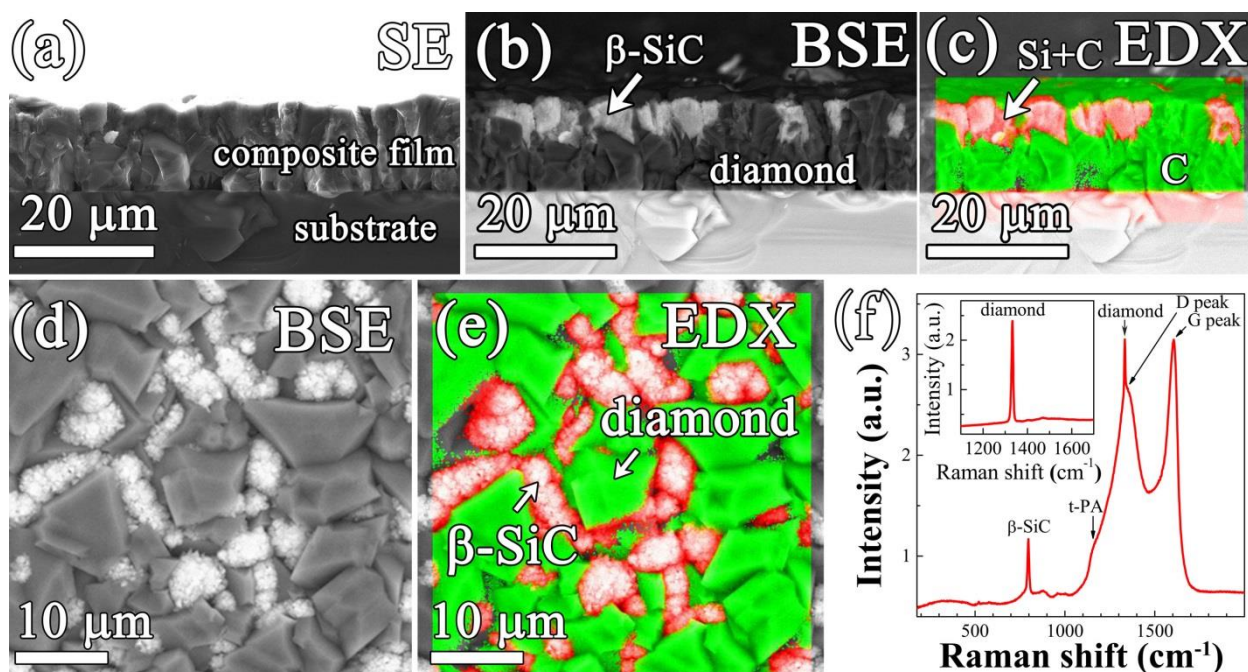


Рис. 2. Изображения в РЭМ композитной пленки с подслоем алмаза (структура Si/алмаз/SiC-алмаз) в поперечном сечении (a,b,c) и в плоскости пленки (d,e). Кристаллиты алмаз раскрашены зеленым цветом, SiC - красным цветом. Спектр КР (f) выявляет линии от SiC и алмаза.

Осаждение композитов SiC-алмаз в СВЧ плазме с использованием силана в качестве прекурсора кремния реализовано впервые. Преимущество использования нами двух независимых прекурсоров  $\text{CH}_4$  и  $\text{SiH}_4$  вместо ранее применявшегося тетраметилсилана (TMS), в котором соотношение Si/C фиксировано, позволяет варьировать величину Si/C в очень широких пределах, и легче подстраивать условия синтеза пленок алмаза, SiC или композитов SiC-алмаз. Также возможно получать пленки кристаллического чистого кремния в смесях  $\text{H}_2$ -  $\text{SiH}_4$ , и алмаза в смесях  $\text{H}_2$ - $\text{CH}_4$ .

(2) С применением спектроскопии КР, спектроскопии фотолюминесценции, РЭМ, атомно-силовой микроскопии, рентгено-дифракционного анализа получены экспериментальные данные о

структуре образцов. Показано, что SiC состоит преимущественно из политипа кубической структуры 3C-SiC. Наглядные картины пространственного распределения фаз алмаза и SiC на поверхности пленок и в поперечном сечении получены при картировании интенсивностей пиков КР на  $1332\text{ см}^{-1}$  и  $796\text{ см}^{-1}$ , являющихся «отпечатком пальцев» каждой из фаз. Карты интенсивностей с шагом  $1\text{ мкм}$  (всего 2500 пикселей на одно изображение размером  $50\times 50\text{ мкм}$ ) показали, что компонента SiC составляет около 20% состава композитной пленки (Рис. 3).

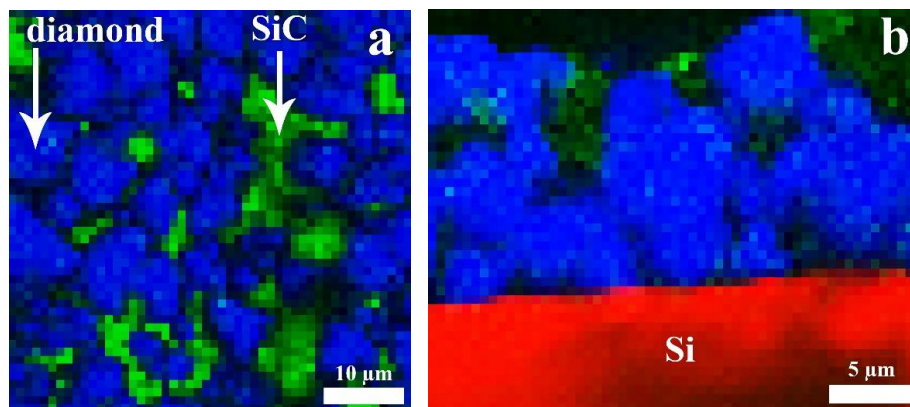


Рис. 3. Пространственные распределения зерен алмаза и SiC на поверхности (а) и в поперечном сечении (б) пленок композита алмаз-SiC, полученные при картировании интенсивностей пиков КР на  $1332\text{ см}^{-1}$  (алмаз) и  $796\text{ см}^{-1}$  (SiC). Размер пиксела  $1\times 1\text{ мкм}^2$ . Обозначения фаз: синий - алмаз, зеленый - SiC, красный - Si (подложка).

(3). Отлажена методика оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) для анализа плазмы в смесях  $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-SiH}_4$  в процессе синтеза композитных пленок. Известны исследования с помощью ОЭС осаждения пленок аморфного и кристаллического кремния, а также нанопорошков кремния в ВЧ плазме  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$  при низких давлениях (несколько мТорр), однако метод ОЭС в смесях  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$  и  $\text{SiH}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  в СВЧ плазме ранее не применялся. Выявлены закономерности от концентрации силана в плазме интенсивности свечения линий (а) переходов в атоме Si в УФ области на длинах волн 288, 263 и 391 нм, а также (б) переходов возбужденных атомов водорода (серию Бальмера). Анализ тонкой вращательной структуры в спектрах ОЭС переходов в димере  $\text{C}_2$  (полосы Свана) позволил оценить температуру газа в смесях  $\text{SiH}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ , которая составила около  $3200^\circ\text{C}$ .

(4). В диапазоне температур 300 - 460К измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) и определена электропроводность пленок, синтезированных в различных режимах. Удельное сопротивление пленок лежало в диапазоне  $6\times 10^{-2} - 2\times 10^{-1}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ , на 2-3 порядка ниже, чем для чистого монокристаллического SiC, и на 10-14 порядков ниже, чем для нелегированного алмаза. Все образцы продемонстрировали полупроводниковый тип проводимости, при котором удельное сопротивление падает с ростом температуры, энергия активации проводимости составила 0,20-0,25 эВ. Предполагается, что проводимость осуществляется через связанную систему зерен SiC.

Полученные оригинальные результаты исследований заложили необходимое основание для продолжения работы по синтезу композитных пленок и изучению их структуры и свойств.