

HYDROGENATED AMORPHOUS SILICON CARBIDE FILMS AS PERSPECTIVE TRIBOLOGICAL COATINGS AND SEMICONDUCTOR LAYERS

V.I. Ivashchenko*, O.K. Porada, L.A. Ivashchenko, G.V. Rusakov, S.M. Dub and V.M. Popov
Institute for Problems of Material Science, NAS of Ukraine,
Krzhyzhanovsky str. 3, 03680 Kyiv-142, Ukraine

Many researchers in the field of Physical Vapor Deposition (PVD), Chemical Vapor Deposition (CVD) and Plasma Enhanced CVD (PECVD) set as their goal the pursuit of high hardness, believing that this will provide the ultimate level of wear resistance of coatings [1,2]. The view [1] is also that coatings need to have the ability to absorb deformation, i.e. they have to combine an adequate degree of “elasticity” with adequate hardness to fulfill the needs of the tribological contact conditions. In this work we show that wear resistance and high hardness cannot correlate in amorphous hydrogenated silicon carbide (a-SiC:H). Although a-SiC:H films show low hardness, their tribological properties make them suitable as wear-resistant coatings (WRC).

On the other hand, a-SiC:H films prepared under definite conditions can serve as active layers in semiconductor devices [3]. In this work we shortly characterize PECVD a-SiC:H films as wear-resistant coatings and semiconductor layers suitable for semiconductor applications.

The films were produced on silicon crystalline wafers by r.f. (40.68 MHz) PECVD by using methyltrichlorosilane (MTCS) as a main precursor. The substrate temperature ranged from 200 to 600 °C, applied bias and H₂:MTCS+H₂ ratio were –200 V and 5, respectively. Total pressure was up to 1 Torr. The thin coatings (0.2-0.5 µm) were deposited during 60-90 min.

The morphology of the surface and fracture of the coatings was observed by SEM, as shown in Fig. 1. It is seen that both the film surface and fracture are homogenous. The coating cross-section points to good adhesion.

Chemical composition was determined by secondary ion mass spectroscopy (SIMS). Fig. 2 shows the typical SIMS sputter depth profiles for a-SiC:H films. Since the SIMS elemental distributions cannot be presented in the absolute scale, we evaluated the C/Si ratio taking into account the etalon

β-SiC sample. The C/Si ratio varies around 0.6-0.67 depending on deposition parameters. These findings are consistent with the results of the Auger measurements, which show that a-SiC:H films contain about 60-65 at % of Si, up to 25, 8 and 0.8 at % of C, O and Cl, respectively. The anomalous behaviour of the elemental distribution was expected to be observed at the coating surface and coating-substrate region. In other regions, the elements are distributed more or less uniformly.

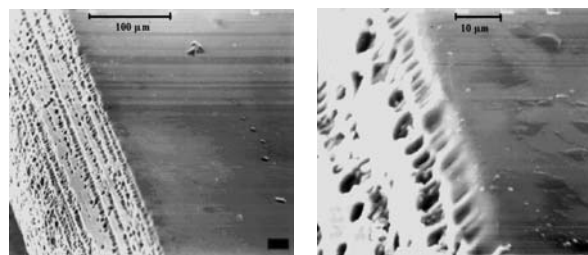


Fig.1 SEM images of a-SiC:H films. The lengths correspond to 100 µm (upper panel) and 10 µm (lower panel)

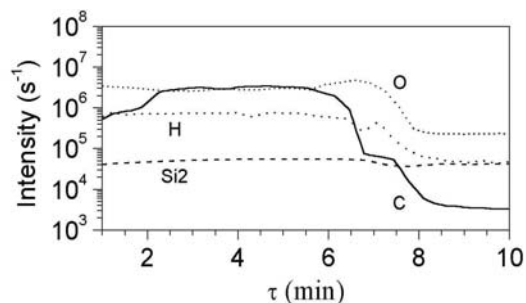


Fig. 2 Typical SIMS sputter depth profiles. The substrate-coating interface is reached after sputtering during 7 min. Si2 is double ionized silicon ions.

The presence of different complexes in the films can be revealed from the infrared absorption spectra measurements. The results of such measurements are presented in Fig. 3. We single out the range of

* Fax: 38 (044) 4242131 E-Mail: ivash@materials.kiev.ua

wavenumbers of 400-1200 cm^{-1} . In this branch Si-C (650-750 cm^{-1}), Si-C, Si-CH₃ (780-800 cm^{-1}), SiCH₂, Si-O, CH_n (900-1100 cm^{-1}) oscillations are concentrated [3]. The availability of the CH₃ fragments indicated the presence of micro-voids, which promotes a high film oxidation. What oxygen is present in our coatings, it follows from the dip around 1000 cm^{-1} caused by together with the Si-CH₂, CH_n vibrations also by the Si-O modes [3].

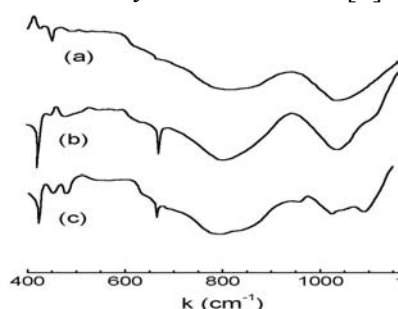


Fig. 3 Infrared transmission spectra of the coatings deposited at 200 (a), 250 (b) and 300 °C (c)

We have carried out nanoindentation tests of the obtained films. Before testing, two sets of the a-SiC:H samples (M1 and M2, prepared at 200 and 300 °C, respectively) were annealed in a vacuum at 450 °C and 600 °C during 60 minutes. The results of the nanoindentations are summarized in Fig. 4. One can see that the films obtained under high temperature conditions have higher hardness (H) and elastic modulus (E) than the coatings prepared at low temperatures. From the nanoindentation at 1 mN it follows that the coatings show on average H and E up to 10 GPa and 118 GPa, respectively, which is higher the analogous characteristics obtained in Ref. [4] (4-6 GPa and 60-80 GPa, respectively).

The thickness and wear coefficient of the coatings were determined by the ball-cratering method (calowear test), using a suspension of 0.1 μm diamond. The diamond particles have the developed surface with the pin-like structure. To determine the wear coefficient (k), the appropriate procedure of measurements was developed. It is based on measuring the crater diameters on the clean and covered substrates. The wear coefficients of silicon crystalline substrates and a-SiC:H coatings on these substrates vary on average around $7.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$ and $1.0\text{-}1.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$, respectively, depending on deposition conditions. In particular, k decreases as the substrate and annealing temperature rise. It follows that the wear resistance of a-SiC:H coatings 1.5-4 times higher than silicon crystalline wafers.

Measured nanoindentation hardness and Young's modulus of the coatings show values low than those of crystalline silicon substrates ($H \sim 13.4 \text{ GPa}$ and $E \sim 168 \text{ GPa}$). However, the wear resistance of the films is unexpected high as compared to silicon wafers. So, the PECVD silicon-rich a-SiC:H films exhibiting the excellent wear resistance as well as good adhesion can be recommended as perspective WRC.

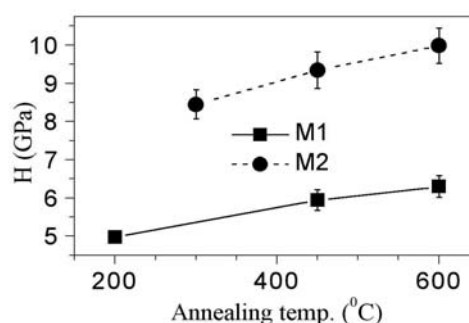


Fig. 4 Nanohardness of the M1 and M2 samples as a function of annealing temperature

The a-SiC:H films obtained at 250-300 °C and chamber pressures of 0.1-0.3 Torr on silicon crystalline wafers exhibit a dark conductivity of $10^{-9} - 10^{-11} \text{ S/cm}$ (un-doped) and $10^{-5} - 10^{-8} \text{ S/cm}$ (nitrogen or boron doped). The optical band gap changes in the region of 1.9-2.3 eV. The samples have different sizes, which change from 2x2 cm to 10x10 cm. The thickness and conductivity of a-SiC:H films appreciably change only near the sample edges. So, the a-SiC:H samples are comparatively homogeneous in the most part of their area and have appropriate dark conductivity, which makes them suitable as the active layers in hybrid large-scale solar cells.

The work was partly supported by STCU Contracts No. 1591 and 1590-C.

REFERENCES

1. Matthews A. and Leyland A. Developments in Vapour Deposited Ceramic Coatings for Tribological Applications. Key Engineering Materials, 2000;206-213:459-463.
2. Veprék S. The Search for Novel Superhard Materials. J. Vacuum Science Technology, 1999;A17:2401-2420.
3. Bullot J. and Schmidt M. P. Physics of Amorphous Silicon-Carbide Alloys. Physica Status Solidi (b) 1987;143:345-418.
4. Esteve J., Lousa A., Martinez E., Huck H., Halac E. B. and Reinoso M. Amorphous Si_xC_x films: an example of materials presenting low indentation hardness and high wear resistance. Diamond & Related Materials, 2001;10:1053-1057.

ПЛЕНКИ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АМОРФНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СЛОИ

Ивашенко В.И.*, Порада А.К., Иващенко Л.А., Русаков Г.В., Дуб С.Н., Попов В.М.

Институт проблем материаловедения, НАН Украины,
Кржижановского 3, 03680 Киев-142, Украина

Многие исследователи в области физических методов осаждения (PVD), химических методов осаждения (CVD) и плазмоусиленных методов газофазового осаждения (PECVD) преследуют цель получить как можно выше твердость, которая должна обеспечить максимальный уровень износостойкости покрытий [1,2]. В обзоре [1] также утверждается, что покрытия должны противостоять деформации, то есть сочетать упругость и твердость. В этой работе мы показываем, что износостойкость и высокая твердость не сочетаются в случае покрытий из аморфного гидрогенизированного карбида кремния ($a\text{-SiC:H}$). Хотя пленки показывают низкую твердость, их трибологические свойства позволяют рекомендовать пленки в качестве износостойких покрытий (WRC).

С другой стороны, пленки $a\text{-SiC:H}$, приготовленные в определенных условиях, могут служить как активные слои в полупроводниковых приборах [3]. В данной работе мы кратко охарактеризуем PECVD $a\text{-SiC:H}$ пленки как WRC и полупроводниковые слои.

Пленки были приготовлены на подложках из монокристаллического кремния методом PECVD ($r.f.=40.68$ MHz) при использовании метилтрихлорсилана (MTCS). Температура подложки изменялась от 200 до 600 °C, приложенный потенциал смещения на подложке и соотношение $\text{H}_2:\text{MTCS}+\text{H}_2$ были -200 V и 5, соответственно. Общее давление составляло до 1 Torr. Тонкие покрытия (0.2-0.5 μm) осаждались в течение 60-90 мин.

Морфология поверхности и излом покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM T-20 (Рис. 1). Видно, что поверхность пленки и излом однородны. Картина поперечного излома демонстрирует хорошую адгезию покрытия к подложке.

Химический состав определялся методом ВТО-ричной ионной масс-спектропии (SIMS). На

Рис. 2 представлены типичные SIMS профили пленок. Несмотря на то, что SIMS распределение по элементам не может быть представлено в абсолютных величинах, мы смогли оценить соотношение C/Si, беря в расчет эталонный образец $\beta\text{-SiC}$. Отношение C/Si изменяется в пределах 0.6-0.67 и зависит от параметров осаждения. Полученные данные согласуются с результатами Оже-спектроскопии, которые показывают, что пленки $a\text{-SiC:H}$ содержат около 60-65 at % Si, до 25, 8 и 0.8 at % C, O и Cl, соответственно. Аномальное поведение элементного распределения, как и ожидалось, наблюдается на поверхности покрытия и в зоне покрытие - подложка.

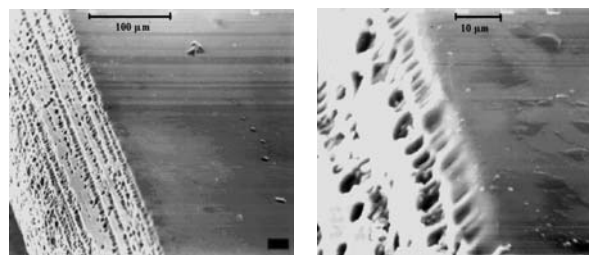


Рис. 1. SEM фотографии пленок $a\text{-SiC:H}$. Метки соответствуют 100 μm (слева) и 10 μm (справа)

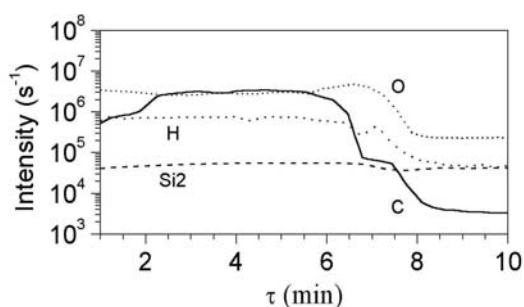


Рис. 2. Типичные профили SIMS. Переходная зона подложка-покрытие достигалась после распыления в течение 7 мин. Si2 – дважды ионизированные ионы кремния.

* Fax: 38 (044) 4242131 E-Mail: ivash@materials.kiev.ua

Присутствие различных комплексов в пленке может быть обнаружено из инфракрасных спектров поглощения (Рис. 3). Мы выделяем диапазон длин волн $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. В этой области сконцентрированы колебания: Si-C ($650\text{--}750\text{ см}^{-1}$), Si-C, Si-CH₃ ($780\text{--}800\text{ см}^{-1}$), SiCH₂, Si-O, CH_n ($900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) [3]. Наличие фрагментов CH₃ указывает на присутствие пор, которые способствуют окислению пленок. На присутствие кислорода в наших покрытиях указывает провал в области 1000 см^{-1} , вызванный совместными модами Si-CH₂, CH_n и Si-O [3].

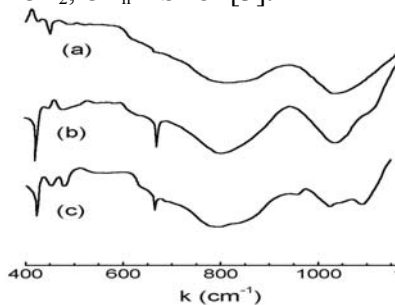


Рис. 3. Инфракрасные спектры пропускания покрытий, осажденных при 200 (а), 250 (b) и 300 °C (с)

Мы исследовали наномеханические свойства наших покрытий. Две партии образцов покрытий a-SiC:H, M1 и M2, приготовленные при 200 и 300 °C, соответственно, были отожжены в вакууме при 450 °C и 600 °C в течение 60 мин. Результаты nanoindentирования образцов представлены на Рис. 4. Видно, что пленки, отожженные при высоких температурах, имеют более высокую твердость (H) и модуль упругости (E), чем покрытия, приготовленные и отожженные при более низких температурах. Из nanoindentирования при 1 mN следует, что покрытия показывают H и E до 10 ГПа и 118 ГПа, соответственно, что выше аналогичных характеристик, полученных в [4] (4-6 ГПа и 60-80 ГПа, соответственно).

Толщину и коэффициент износа покрытий определяли при помощи шар-шлифа, используя суспензию из алмазного порошка ($0.1\text{ }\mu\text{m}$). Для определения коэффициента износа (k), была разработана специальная методика, которая основана на измерении кратеров на подложке и покрытии. Коэффициент k кремниевых подложек и покрытий на этих подложках изменялся около значений $7.5 \times 10^{-13}\text{ м}^2/\text{Н}$ и $1.0\text{--}1.8 \times 10^{-13}\text{ м}^2/\text{Н}$, соответственно. Из этого следует, что износостойкость покрытий из a-SiC:H в 1.5-4 раз выше кремниевых пластин.

Нанотвердость и Модуль Юнга покрытий ниже аналогичных характеристик кремниевых пластин ($H \sim 13.4\text{ ГПа}$ и $E \sim 168\text{ ГПа}$). Однако, износостойкость покрытий выше таковой кремниевых пластин. Таким образом, PECVD a-SiC:H пленки, демонстрирующие хорошие износостойкость и адгезию, можно рекомендовать как перспективные WRC.

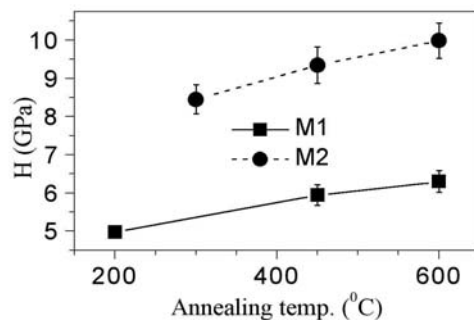


Рис. 4. Нанотвердость образцов M1 и M2 как функции температуры отжига.

Пленки a-SiC:H, полученные при 250-300 °C и давлении в камере 0.1-0.3 Торт на кремниевых пластинах, показывают темновую проводимость $10^{-9} - 10^{-11}\text{ S/cm}$ (нелегированные) и $10^{-5} - 10^{-8}\text{ S/cm}$ (легированные азотом и бором). Оптическая щель изменяется в области 1.9-2.3 эВ. Образцы имеют различные размеры, которые изменяются от $2 \times 2\text{ см}$ до $10 \times 10\text{ см}$. Толщина и проводимость пленок a-SiC:H заметно изменяются только на краю образцов. Образцы a-SiC:H сравнительно однородны и имеют высокую темневую проводимость, что дает возможность использовать их в качестве активных слоев в гибридных солнечных элементах больших размеров.

Работа имела финансовую поддержку благодаря контрактам НТЦУ № 1591 и 590-С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matthews A. and Leyland A. Developments in Vapour Deposited Ceramic Coatings for Tribological Applications. Key Engineering Materials, 2000;206-213:459-463.
2. Veprek S. The Search for Novel Superhard Materials. J. Vacuum Science Technology, 1999;A17:2401-2420.
3. Bullo J. and Schmidt M. P. Physics of Amorphous Silicon-Carbide Alloys. Physica Status Solidi (b) 1987;143:345-418.
4. Esteve J., Lousa A., Martinez E., Huck H., Halac E. B. and Reinoso M. Amorphous Si_xC_x films: an example of materials presenting low indentation hardness and high wear resistance. Diamond & Related Materials, 2001;10:1053-1057.