

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

© *Е.И. Радованова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 мая 1995 г. Принята к печати 31 мая 1995 г.)

Сообщается о применении электрохимических окисных пленок для: 1) идентификации полярных (0001) и (000 $\bar{1}$) граней кристаллов карбида кремния, 2) выявления дефектов роста и неоднородностей легирования кристаллов и 3) декорирования механических нарушений от полировки. Для этих целей разработан простой способ формирования электрохимических окисных пленок на поверхности кристаллических пластинок. Его преимущество по сравнению с термическим окислением состоит в том, что не требуются длительные выдержки при высокой температуре и применение агрессивных реактивов, а получаемая информация, как правило, более детальна.

Кроме того, электрохимическое окисление применяется в финишной обработке поверхности. Мы разработали способ электро-химико-механического полирования кристаллов SiC.

1. Введение

Термическое окисление и электрохимическое травление в настоящее время достаточно широко применяется в технологии карбида кремния [1-6]. Однако о формировании окисных пленок на поверхности SiC с помощью электрохимического окисления, насколько нам известно, сообщалось только в [7]. В этой работе было предложено идентифицировать полярные (0001) и (000 $\bar{1}$) грани SiC по различию в толщине окисла, получаемого с помощью электрохимического окисления. В качестве электролита использовали состав, состоящий из водных растворов KNO_3 , P_2O_5 и этиленгликоля. Наша работа показала, что не только идентификация полярных граней, но и такие технологические операции, как выявление дефектов роста кристаллов и неоднородностей их легирования, а также декорирование механических нарушений гораздо легче и эффективнее могут быть осуществлены с помощью электрохимического окисления, чем с помощью термического окисления, по крайней мере на легированных образцах.

Неожиданным явился тот результат, что, несмотря на известную весьма высокую химическую устойчивость карбида кремния, для его электрохимического окисления вовсе не обязательно применять сильные окислители. Можно использовать в качестве электролита растворы солей, слабых кислот и даже обычную воду [8]. Это обстоятельство позволило применить электрохимическое окисление в способе финишной обработки поверхности SiC — мы разработали способ электро-химико-механического полирования и экспрессного контроля качества поверхности в процессе полирования [9].

2. Описание эксперимента

2.1. *Идентификация полярных граней.* Процесс получения электрохимических пленок на поверхности SiC значительно упрощается, если его проводить «бесконтактным» способом (см. рис. 1,а). В этом случае окисляемая пластинка SiC (1) помещается в электролит между двумя плоскими электродами (2) параллельно им, без непосредственного контакта с ними. Электрический контакт как катода, так и анода с пластинкой SiC осуществляется через раствор электролита. Если к электродам приложить напряжение, достаточное для того чтобы через электролит и пластинку SiC протекал ток, на поверхности образца образуется окисная пленка. При этом, когда к электродам приложено постоянное напряжение, окисная пленка образуется на одной грани — той, что обращена к катоду. Если приложить переменное напряжение (например, с частотой 50 Гц от сети), то в один полупериод тока будет окисляться одна грань, в другой — вторая, т.е. обе грани будут окисляться в одном процессе. Ввиду полярности (0001) и (000 $\bar{1}$) граней, «углеродная» (000 $\bar{1}$) грань окисляется быстрее, чем «кремниевая». Это позволяет идентифицировать полярные грани по различию в толщине окисной пленки. Для идентификации необходимо, чтобы при окислении обе грани находились в одинаковых внешних условиях. Поэтому и оставляются зазоры между электродами и обеими гранями пластинки для поступления электролита к окисляемым поверхностям (рис. 1,а). Толщина зазоров у нас составляла 0.5–1 мм. В случае, если требуется окислить одну грань, то зазор с анодом не нужен, и образец можно просто класть на нижний электрод, к которому подводится положительный потенциал (см. рис. 1,б). В обоих случаях необходимо позаботиться о том, чтобы образующиеся в результате реакции окисления пузырьки газа не накапливались у окисляемой поверхности, затрудняя протекание реакции.

В качестве электродов мы использовали графитовые или платиновые пластины. В качестве электролита — водный раствор лимонной

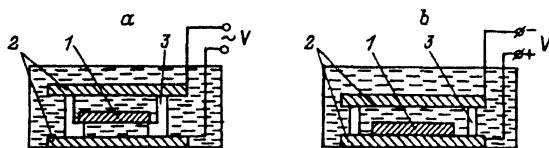


Рис. 1. Схема устройства для бесконтактного электрохимического окисления: а — для окисления обеих граней пластинки, б — для окисления одной грани. 1 — образец, 2 — плоские электроды, 3 — изолирующие держатели.

кислоты, перекисисводорода, KNO_3 или других солей. Даже обычная вода может быть использована для наших целей.

Удельное сопротивление электролита можно изменять в довольно широких пределах, наиболее удобно, если оно близко к удельному сопротивлению окисляемых образцов.

Окисляемыми образцами были полированные кристаллические пластинки политипов $6H$ - и $15R$ -SiC n -типа, выращенные методом Лелли, с концентрацией $(N_D - N_A) \sim (10^{17} - 5 \cdot 10^{18}) \text{ см}^{-3}$ или эпитаксиальные пленки на них.

При приложении к электродам напряжения барьер между электролитом и окисляемой поверхностью в образцах n -типа смещается в обратном направлении. Поэтому заметный темновой ток через образцы n -типа будет протекать в том случае, если напряженность на барьере не ниже, чем напряжение туннельного пробоя (V_b) барьера n -SiC — электролит. Поскольку V_b зависит от концентрации легирующей примеси в образце, зависит от нее и напряжение, которое требуется прикладывать к электродам для образования окисной пленки (оно тем выше, чем ниже концентрация в образце). На практике при окислении концентрацию в образце знать не обязательно. Ввиду того, что образующаяся окисная пленка хорошо заметна по интерференционной окраске, напряжение легко определяется опытным путем. Для этого следует начинать с небольших напряжений и, если напряжение недостаточно и пленка не образовалась, следует повторить процесс при более высоком напряжении на электродах. Для наших образцов напряжение, прикладываемое к электродам, было в диапазоне 20–150 В (некоторая часть этого напряжения падала на электролите, находящемся в зазоре между образцом и электродами).

Время окисления обычно составляло 0.5–5 мин (иногда, особенно при низких уровнях легирования и низких приложенных напряжениях, требовались выдержки до 10–20 мин).

При правильно подобранном режиме окисления у бездефектных образцов вырастает однородная пленка, которая с увеличением времени окисления изменяет цвет: серый, коричневый, синий, желтый и т.д. Толщину пленки можно приблизительно определить по цвету с помощью таблицы [10]. Если толщина окисла на C -границе достигла величины $\sim 2000 \text{ \AA}$, то дальнейшее окисление проводить не следует, так как различие в толщине окисла на полярных гранях SiC наиболее выражено на начальных стадиях окисления. Нужно отметить, что изредка (менее 5% от общего количества образцов) нам встречались образцы, у которых не удавалось идентифицировать полярные грани по толщине электрохимического окисла. Как правило, это были сильно легированные образцы или образцы с резко выраженной неоднородностью легирования (в основном среди образцов политипа $15R$). Это качественно согласуется с результатами работы [11] по термическому окислению, где показано, что различие в скоростях роста окисла на полярных гранях уменьшается с увеличением уровня легирования.

2.2. Выявление неоднородностей легирования и дефектов роста кристаллов. Декорирование дефектов роста и неоднородностей легирования можно проводить как на C -, так и на Si -границе. Для этого к электродам прикладывается постоянное напряжение и образец располагается так, чтобы окисляемая грань была обращена к катоду. Режимы окисления аналогичных описаны в разд. 2.1. Для лучшего выявления

неоднородностей полезно сначала рассмотреть картину, которая получается при минимальном напряжении и с небольшими выдержками, когда цвет пленки еще коричневый или синий, так как некоторые тонкие детали могут замываться при больших толщинах окисла. Затем можно повторить процесс при бóльшем напряжении. Цвет пленки становится при этом, как правило, более ярким, однако, когда толщина окисла достигнет величины $d \sim 2000-3000 \text{ \AA}$, дальнейшее окисление лучше не проводить, так как при слишком длительных выдержках окисел может стать неровным.

При необходимости окисел легко удаляется помещением образца в раствор HF. После многократных длительных окислений и травлений окисла поверхность образца становится матовой.

У значительной части из окисленных нами нескольких сотен пластинок карбида кремния окисная пленка не была абсолютно однородной по цвету, т.е. окисление выявляло в них те или иные дефекты. Чаще всего выявлялись неоднородности в распределении основной легирующей примеси, реже — границы двойникования, включения других политипов, а также политипные прослойки (заметные на пластинках, вырезанных параллельно оси C_6). Примеры выявления таких неоднородностей показаны на рис. 2.

На рис. 2,а видна неравномерность легирования (чередующиеся разноцветные полосы, параллельные граням огранки кристалла). Здесь плоскость пластинки перпендикулярна оси ~ 6 -го порядка. На рис. 2,б плоскость пластинки параллельна оси 6-го порядка. Здесь можно видеть неравномерность в распределении основной легирующей примеси — волнообразные линии в верхней части пластинки и политипные прослойки — тонкие линии, параллельные базовой плоскости, в нижней части пластинки.

На рис. 2,с выявлена граница двойникования (помечена стрелками).

2.3. Электро-химико-механическое полирование и декорирование механических нарушений. Если на отполированной алмазными порошками поверхности карбида кремния вырастить тонкий ($\sim 200-500 \text{ \AA}$) слой окисла, то в микроскоп на отражение хорошо видна сеть паралин от механической обработки [2]. Известно, что этот нарушенный слой со стороны C-грани можно удалить травлением в расплаве щелочи при $T > 400^\circ\text{C}$. Такое травление в расплаве щелочи является полирующим только для C-грани, в то же время на Si-грани происходит растравливание паралин и дислокаций. С помощью разработанного способа электро-химико-механического полирования можно удалить нарушенный слой как с C-, так и с Si-грани. Способ состоит в следующем. Поскольку твердость образующегося на поверхности SiC окисла (H_o) существенно ниже твердости кристаллов карбида кремния (H_{SiC}), можно подобрать абразив с твердостью H_a , лежащей в диапазоне $H_o < H_a < H_{\text{SiC}}$. Окисляя поверхность и одновременно удаляя окисел полированием на тонком абразиве с твердостью H_a , можно удалить поверхностный нарушенный слой, не внося новых существенных искажений в решетку SiC. Для этого скорость роста окисной пленки (V_o) и скорость ее удаления (V_r) должны быть сравнимы, но так, чтобы $V_o < V_r$.

При полировании полупроводниковой пластины необходимо не только удалять поверхностный нарушенный слой, но и обеспечивать плоскостность пластины, а для этого скорость обработки должна быть

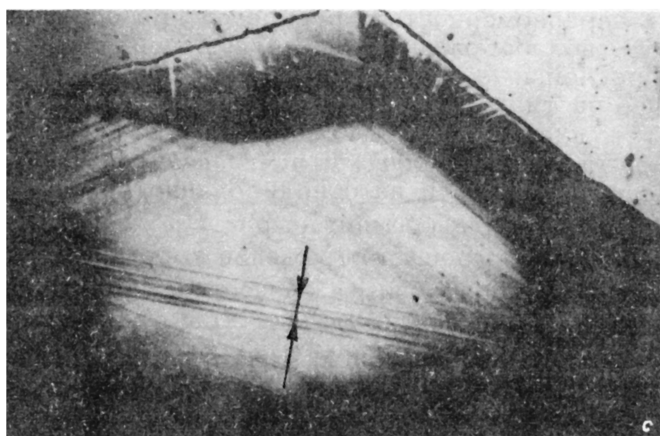
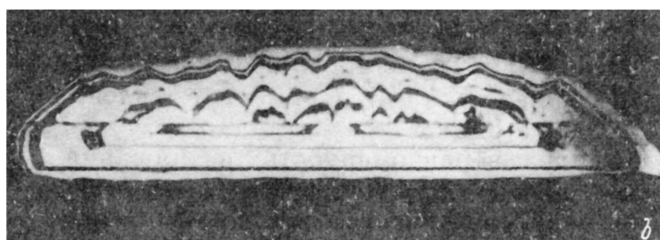
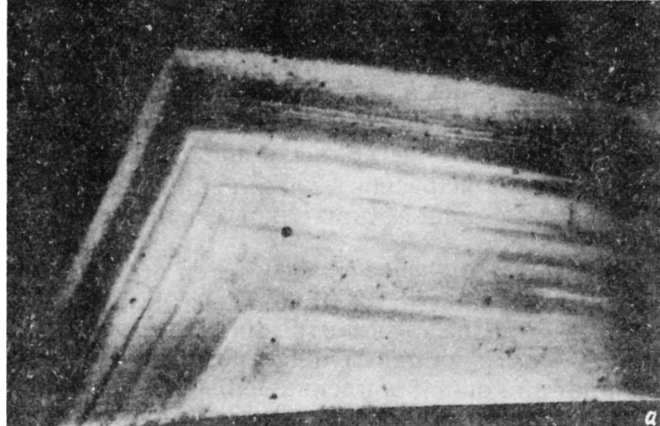


Рис. 2. Примеры декорирования дефектов роста и неоднородностей легирования с помощью электрохимического окисления:

a — неравномерность легирования (плоскость образца перпендикулярна оси 6-го порядка);
b — неравномерность легирования и политипные прослойки (плоскость образца параллельна оси 6-го порядка); *c* — граница двойникования (отмечена стрелками).

достаточно высокой. При электрохимическом окислении и одновременном удалении окисла полированием скорость окисления можно поддерживать достаточно высокой, регулируя величину плотности тока. Скорость удаления окисла определяется режимом полирования. Средняя скорость обработки у нас составляла примерно 0.5 мкм/мин.

Благодаря тому, что реакция окисления может идти без применения химически агрессивных веществ, предлагаемый способ полирования может быть осуществлен на обычном полировальном оборудова-

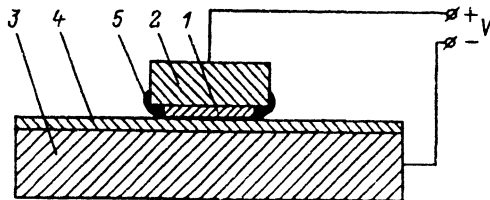


Рис. 3. Схема устройства для электро-химико-механического полирования
 1 — образец, 2 — оправка, 3 — планшайба, 4 — ткань для полирования, 5 — изолирующее покрытие.

нии. Схема устройства для полировки показана на рис. 3. Образец (1) приклеен к оправке (2), через которую на него во время полирования подается положительный потенциал. Отрицательный потенциал подается на полировальник (3). Поверхность полировальника обтянута тканью (4), на которую поступает суспензия, состоящая из электролита и упомянутого тонкого абразива с твердостью H_A . Периметр образца и свободная часть оправки закрываются изолирующим лаком (5).

Если нужно в процессе полирования осуществить контроль за качеством поверхности, то производят декорирование царапин. Для этого на чистую ткань полировальника подается электролит без абразива. При полировании без абразива в течении $t \sim 0.5$ мин при плотности тока $J \sim 5-10$ мА/см² образуется слой окисла толщиной $d \sim 200-500$ Å. Такая толщина окисла наиболее удобна для декорирования сети царапин. Окисленная поверхность образца рассматривается в микроскоп на отражение. Обработку прекращают после того, как сеть царапин от механической полировки перестает декорироваться с помощью электрохимического окисления. На обработанной таким способом поверхности травление в расплаве щелочи не выявляет сети царапин как на С-, так и на Si-границы.

При необходимости после полировки можно выявить имеющиеся в образце дефекты роста и неоднородности легирования — для этого здесь же выращивается более толстый (как в случае, описанном в разд.2.2) слой окисла путем увеличения времени окисления.

С помощью такой полировки Si-границы мы готовили структуры для просвечивающей электронной микроскопии [12].

В заключение следует отметить, что чем выше концентрация носителей в образцах, тем более успешно можно применять описанный способ электро-химико-механического полирования. Мы обрабатывали образцы с концентрациями $(N_D - N_A) \sim (1 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18})$ см⁻³. Обработка слабо легированных образцов сопряжена с трудностями, особенно, если образцы неоднородны по концентрации носителей, так как необходимое для обработки повышение напряжения приводит к увеличению неконтролируемых утечек тока через изоляцию (5) (см. рис. 3). В этом случае процесс полирования замедляется или приостанавливается. Эти трудности, по-видимому, не возникнут, если необходимые для окисления на аноде дырки создавать не за счет повышения напряжения, а с помощью облучения ультрафиолетовым светом. Идея применять ультрафиолетовое облучение при электрохимическом травлении карбида кремния *n*-типа высказывалась давно [13], а недавно в работе [14] при облучении сканирующим светом от ультрафиолетового лазера были получены высокие скорости травления канавок на поверхности

SiC при низких анодных напряжениях. Возможно, что при необходимости обрабатывать с помощью электро-химико-механического полирования высокоомные неоднородные образцы выход следует искать в сочетании его с ультрафиолетовым облучением.

Список литературы

- [1] W. von Munch, I. Pfaffeneder. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 642 (1975).
- [2] J.A. Powell, J.B. Petit, J.N. Edgar, I.G. Jenkins, L.J. Matus, W.J. Choyke, L. Clemen, M. Yoganathan, J.W. Yang, P.Pirouz. *Appl. Phys.*, **59**, 183 (1991).
- [3] I.A. Powell, J.B. Petit, J.H. Edgar, I.G. Jenkins, L.J. Matus. *Appl. Phys.*, **59**, 333 (1991).
- [4] T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futagi, H. Mimura. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 226 (1994).
- [5] J.S. Shor, J. Grimberg, B.-Z. Weiss, A.D. Kurtz. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2836 (1993).
- [6] A. Takazawa, T. Tamura, M. Yamada. *Japan J. Appl. Phys.*, **32**, 3148 (1993).
- [7] М.И. Абаев, А.А. Вольфссон, М.И. Карклина, А.Г. Остроумов, В.В. Семенов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **15**, 2232 (1979).
- [8] Ю.А. Водаков, Б.С. Вчерашний, Е.И. Радованова. *А.с. № 1353226* (1985).
- [9] Ю.А. Водаков, Б.С. Вчерашний, А.О. Константинов, Е.И. Радованова. *А.с. № 1679914* (1989).
- [10] H.C. Evitts, H.W. Cooper, S.S. Flaschen. *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 688 (1964).
- [11] Ю. Лаухе, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **17**, 254 (1981).
- [12] A.A. Sitnikova, E.N. Mokhov, E.I. Radovanova. *Phys. St. Sol. (a)*, **135**, K45 (1993).
- [13] V.J. Jennings. In: *Silicon Carbide-1968*. Proc. Int. Conf. on SiC, ed. by H.K. Henisch, R. Roy (University Park, Pennsylvania, 1968) p. 199. [Рус. пер.: *Карбид кремния*, под ред. С.Н. Горина (М., Мир, 1972) с. 285].
- [14] J.S. Shor, X.G. Zhang, M.N. Ruberto, R.M. Osgood. *Springer Proc. in Physics*, v. 56. *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide III*, ed. by G.L. Harris, M.G. Spenser, C.Y. Yang, p. 191.

Редактор В.В. Чалдышев

Application of electrochemical oxide films to technology of semiconducting silicon carbide

E.I. Radovanova

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

We used electrochemical oxide films for: 1) identification of polar (0001) and (000 $\bar{1}$) faces of silicon carbide crystals; 2) decorating crystal growth defects and impurity inhomogeneities and 3) decorating polishing damages. For these purposes, a simple method of electrochemical oxide film formation has been developed. This method has the following advantage over the thermal oxidation: high temperatures and aggressive reagents are not required, while the information obtained is, as a rule, more comprehensive. Furthermore, electrochemical oxidation is used during the final polishing. In this way we have developed a method for electro-chemical-mechanical polishing SiC-crystals.