

Влияние химической подготовки поверхности кремния на качество и структуру эпитаксиальных пленок карбида кремния, синтезированных методом замещения атомов

© И.П. Калинин¹, С.А. Кукушкин^{2,3,4}, А.В. Осипов^{2,3}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
190013 Санкт-Петербург, Россия

² Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

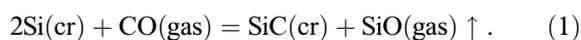
(Получена 31 октября 2017 г. Принята к печати 7 ноября 2017 г.)

Описаны технологические основы нового способа очистки и пассивирования гидридными группами поверхности пластин кремния (Si) ориентаций (111), (110) и (100), позволяющего обеспечить высокую чистоту и гладкость поверхности на наноуровне при длительном хранении пластин при комнатной температуре на воздухе. Для создания длительной защиты поверхности Si от окисления был разработан новый состав пассивирующего раствора. Предлагаемый раствор пригоден для длительного хранения и многократного пассивирования пластин кремния. Приводится описание состава пассивирующего раствора и условий пассивирования в нем пластин Si. На подготовленных данным способом пластинах Si можно выращивать эпитаксиальные полупроводниковые пленки и различные наноструктуры. Показано, что лишь на подготовленных данным способом поверхностях Si можно выращивать эпитаксиальные пленки SiC на Si методом замещения атомов. Приводятся экспериментальные данные по зависимости структуры пленок SiC и GaN, выращенных на Si, от условий травления поверхности Si. Разработанный способ очистки и пассивирования Si пригоден как для работы в лабораторных условиях, так и может быть легко масштабирован для промышленного производства пластин Si с защитным от окисления покрытием поверхности.

DOI: 10.21883/FTP.2018.06.45932.8758

1. Введение

В работах [1–5] был разработан новый метод выращивания наномасштабных эпитаксиальных пленок карбида кремния (SiC) на кремнии (Si). Метод базируется на идее замещения половины атомов Si внутри кристалла (cr) Si на атомы углерода (C) при помощи химической реакции



В работах [2–4] было доказано, что реакция (1) протекает в две стадии. На первой стадии образуется промежуточное соединение — активированный комплекс „кремниевая вакансия–атом углерода–матрица кремния“. Атомы углерода на этой стадии располагаются в межузельных позициях кремниевой матрицы. На втором этапе реакции активированный комплекс переходит в карбид кремния, а освободившиеся вакансии сливаются в поры, образующиеся под слоем карбида кремния. Метод позволяет синтезировать наномасштабные пленки SiC на подложках различной кристаллографической ориентации и с разным типом проводимости. Кристаллическая структура пленок SiC на Si, выращенных по методу замещения атомов, была

исследована различными методами, в частности методом фотолюминесценции, рамановской спектроскопией, эллипсометрией, методом высокоразрешающей микроскопии, электронографией на просвет. Эти исследования обобщены в обзорах [4,5]. Оказалось, что именно на первой стадии протекания реакции (1) при формировании промежуточного соединения „кремниевая вакансия–атом углерода–матрица кремния“ закладывается будущая кристаллическая структура пленки SiC. Кремниевая вакансия и атом углерода в межузельной позиции кремния взаимодействуют друг с другом посредством упругой механической энергии [2–4]. При этом вдоль одних кристаллографических направлений Si они притягиваются друг к другу, а вдоль других отталкиваются. Вдоль направления [111] Si кремниевая вакансия и атом углерода притягиваются друг к другу, образуя единый объект, состоящий из пары точечных дефектов. По аналогии с электрическим диполем в работах [2–4] эти объекты были названы дилатационным диполем. Оказалось, что именно образование ансамбля дилатационных диполей и приводит к формированию монокристаллической пленки SiC на Si. Если бы подобное взаимодействие отсутствовало, пленки были бы поликристаллическими.

Поэтому для получения высокого качества монокристаллического слоя SiC методом замещения атомов [1–7] крайне важно, чтобы поверхность кремниевой пластины, на которой будет выращиваться пленка SiC, не только не содержала посторонних примесей органики, металлов и анионов, но была гладкой на наноуровне и даже не содержала супертонкого, на уровне долей нм, слоя диоксида кремния (SiO_2), который, как правило, образуется при водных химических травлениях и при последующем хранении на воздухе. В противном случае химическая реакция между CO и Si, на поверхности которого находится SiO_2 , будет протекать иначе, чем реакция, описываемая уравнением (1). Дилатационные диполи при этом образовываться не будут, а пленка SiC будет расти поликристаллической. Таким образом, для получения эпитаксиального слоя SiC перед проведением реакции (1) необходимо подготовить поверхность Si к росту SiC, а именно получить гладкую (ровную) на атомном уровне поверхность и удалить даже нанослой диоксида кремния с поверхности пластины-подложки кремния. Операция удаления SiO_2 должна удовлетворять следующим условиям.

— Поверхность Si после удаления оксида должна обладать совершенной кристаллической структурой, а плотно упакованная поверхность Si (111) должна быть атомарно-гладкой.

— Не должны возникать ямки травления на месте выходов дислокаций. Ямки травления могут начать активно развиваться и прорасти сквозь пленку SiC, образуя сквозные каналы, идущие от кремния на поверхность пленки SiC. Процесс прорастания дислокаций и их объединение с образованием нанотруб приводит к нарушению структуры поверхностного слоя SiC. Сквозь эти нанотрубы выходит газообразный продукт реакции SiO, образуя на поверхности пленки SiC структуры, напоминающие вулканы на поверхности Земли [4,5]. Оказывается [8,9], что, даже если нанотрубы не выходят непосредственно на поверхность пленки SiC, а находятся вблизи нее, все равно упругая энергия, возникающая при этом, оказывает существенное влияние на начальные стадии зарождения пленок нитридов алюминия (AlN) и галлия (GaN). Дислокационные нанотрубы приводят к образованию так называемых V-дефектов на поверхности пленок AlN и GaN [8,9].

— Важным условием подготовки поверхности Si к росту SiC является отсутствие на поверхности Si примесных частиц различной природы, в частности примесей металлов. Особенно это касается органических загрязнений, поскольку последние могут участвовать в паразитных реакциях при синтезе SiC.

— Важным моментом процесса подготовки поверхности Si к росту SiC является создание такой методики ее подготовки, которая позволила бы обеспечить возможность длительного хранения пластин на воздухе без их окисления.

— Наконец, методика должна быть достаточно проста, доступна и дешева для ее реализации в исследователь-

ских лабораториях с одновременной возможностью ее переноса на промышленные масштабы.

Итак, цель настоящего исследования состояла в разработке и создании единой методики химической подготовки поверхности пластин, пригодной не только для синтеза SiC на Si, но также для выращивания пленок SiC стандартным методом CVD (chemical vapor deposition), пленок AlN, GaN, ZnO и других полупроводниковых соединений, а именно для выращивания наноструктур и нитевидных нанокристаллов на Si. Как будет видно из дальнейшего, изложенная в данной работе методика может оказаться перспективной при производстве полупроводниковых приборов различного назначения на кремниевой подложке.

Для этого необходимо было разработать метод, который решал бы следующие задачи:

1) очистку поверхности пластин от загрязнений органикой, от посторонних микрочастиц и ионов металлов и анионов, которые неминуемо приводят к структурным дефектам в растущих пленках, что препятствует созданию кристаллически совершенных и требуемого состава эпитаксиальных структур;

2) создание атомарно-гладкой поверхности пластин кремния и их пассивирование (покрытие) водородом, предохраняющим от быстрого окисления при хранении и транспортировке;

3) легкое и полное удаление поверхностного слоя водорода в вакуумных установках при температурах $\sim 550^\circ\text{C}$, т. е. близких к обычным температурам синтеза большинства полупроводников (температура 550°C является температурой начала подачи реагентов реактор при синтезе SiC методом замещения атомов в [1–5]).

2. Метод химической очистки поверхности Si

Вопрос о химической очистке и подготовке поверхности Si сразу же встал с момента начала активного использования Si при производстве приборов для микро-, оптоэлектроники. Результаты подготовки подложек оказывают решающее влияние на получение различных структур и микроэлектронных изделий на их основе [10–14]. В зависимости от сложности получаемых изделий операции очистки поверхности подложек занимают до трети общего количества всех технологических этапов изготовления полупроводниковых изделий. Степень очистки оказывает непосредственное влияние на качество продукции, поэтому все больше микроэлектронных компаний прилагают усилия в этом направлении. Методы очистки поверхности разделяются на „жидкостные“ и „сухие“ в зависимости от агрегатного состояния среды [15]. „Жидкостные“ методы включают обработку в жидкостях и парах [10,16]. Если пластина обрабатывается в газовой среде или в вакууме, то очистка называется „сухой“. Среди разнообразных методов наиболее экономичными и доступными были

и остаются методы влажной („жидкостные“ методы) химической очистки благодаря относительной простоте технологического оформления и разработанным технологиям получения особо чистых химических реагентов, на основе которых приготавливают растворы для травления и очистки поверхности пластин кремния. Проблемам разработки методов влажной химической очистки посвящены сотни публикаций. Особенно активно вопросами очистки исследователи занимались во второй половине 1980-х годов и первой половине 1990-х. Результаты работ по данной проблематике обобщены в книгах [10,11] и обзорах [13,14]. Наиболее продвинулась в этом направлении американская фирма RCA в лице основного автора разработки стандартной методики химической очистки и пассивирования Si В. Керна. Метод очистки, разработанный этой фирмой, называется „RCA Standard Clean“. Результаты работ сотрудников фирмы RCA, создавших метод „RCA Standard Clean“, обобщены в обзорах [10,13,14]. Все эти методы предполагают, что с участка химической подготовки пластины сразу поступают на технологическую линейку по формированию различных вариантов интегральных схем; при этом во многих случаях на пластинах дополнительно специально наращивался слой диоксида кремния толщиной 100–200 нм по требованиям дальнейшей технологии создания микроэлектронных схем.

Несмотря на большое разнообразие опубликованных способов (методик), оптимальный выбор исходных химических составов, условий очистки, их корректировка и модифицирование в приложении к конкретным задачам по-прежнему остаются актуальными.

Для решения задачи 1) в качестве исходного способа травления нами была выбрана одна из наиболее исследованных и популярных в микроэлектронике за рубежом схем фирмы RCA [10,13–15], в которой использованы легко получаемые в промышленности особо чистые химические компоненты: соляная (хлористоводородная) кислота (HCl), водный раствор аммиака (NH₄OH), нестабилизированный пероксид водорода (H₂O₂) и деионизированная вода (DI H₂O).

Оригинальная разработка RCA состоит из двух последовательных операций химической очистки пластин кремния двумя водными растворами травления.

Операция № 1 заключается в травлении стандартным „очистителем“ 1 (Standard Clean 1, или SC-1), представляющим собой пероксидно-аммиачный раствор (ПАР). ПАР состоит из 5 объемов H₂O, 1 объема H₂O₂ (30%) и 1 объема NH₄OH (29%). Травление проводится при температуре 70–80°С с последующей промывкой пластин в деионизированной воде (DI H₂O).

Операция № 2 заключается в травлении стандартным „очистителем“ 2 (Standard Clean 2, или SC-2), представляющим собой пероксидно-солянокислый раствор (ПСР). Данный ПСР состоит из 6 объемов H₂O, 1 объема H₂O₂ (30%) и 1 объема HCl (37%). Травление проводится при температуре 75–80°С с последующей промывкой пластин в DI H₂O.

Наш вариант метода очистки и травления Si состоит из двух основных ступеней.

I. Первая ступень метода

I-1. Отмывка в трихлорэтилене поверхности пластин от следов органических веществ и промывка пластин в ультрачистой деионизированной воде (DI H₂O); деионизированная вода в электронной промышленности — это глубоко обессоленная, сверхчистая вода с удельным сопротивлением, близким к 18 МОм · см.

I-2. Очистка в растворе ПАР, состоящем из смеси DI H₂O, пероксида водорода (H₂O₂) с массовой долей 30% и гидроксида аммония (NH₄OH) с массовой долей аммиака 29% в пропорциях от 5:1:1 до 7:2:1 (преимущественно 5:1:1). Травление проводилось в интервале температур раствора 74–78°С с последующей трехкратной промывкой пластин в DI H₂O при комнатной температуре.

На этом этапе происходит окисление и удаление поверхностных органических пленок, десорбция с поверхности следов металлов (Au, Ag, Cu, Ni, Cd, Zn, Co, Cr), медленное растворение собственно гидратированной оксидной пленки и образование новой оксидной пленки за счет окисления поверхности. При удалении старой оксидной пленки и образовании новой происходит ее самоочищение. При указанном выше соотношении компонентов сам кремний медленно травится, в результате чего поверхность оказывается шероховатой на атомном уровне. Этот процесс является следствием неоднородного, локального травления в разных точках поверхности. Скорость травления в ПАР (SC-1) при составе DI H₂O : H₂O₂ : NH₄OH = 5 : 1 : 1 зависит от типа оксидной пленки и может изменяться в широких пределах. Согласно [15], средняя скорость травления составляет 0.05 нм/мин при 80–85°С, 0.09–0.4 нм/мин при 80°С, 0.5 нм/мин при 75°С и 0.8 нм/мин при 85°С [16]. Было найдено, что при температуре 80°С шероховатость поверхности по сравнению с исходной увеличивается вдвое. Если травление пластин осуществляется при температуре 85°С, как показали исследования, чем выше концентрация NH₄OH, тем выше шероховатость поверхности пластины. С другой стороны, чем выше концентрация NH₄OH, тем более эффективно происходит удаление примесей с поверхности. Исследования кинетики травления поверхности (100)Si с удельным сопротивлением $R = 10–15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при использовании ПАР [14] показали, что полупериод его действия при 70°С составляет 16 мин, а при 80°С 9.3 мин.

II. Вторая ступень метода

Травление в растворе ПСР, состоящем из смеси DI H₂O : H₂O₂ : HCl. Массовые доли компонентов раствора следующие: 30% H₂O₂, 37% соляной кислоты HCl. Обычно мы использовали следующий состав раствора в объемных долях: DI H₂O : H₂O₂ : HCl = 6 : 1 : 1. Наши

исследования показали, что можно использовать и раствор состава $\text{DIH}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl} = 8:2:1$. Травление мы проводили в интервале температур $74\text{--}78^\circ\text{C}$ с последующей трехкратной промывкой пластин в DIH_2O при комнатной температуре.

На этом этапе травления происходит удаление ионов щелочных металлов и растворение гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, десорбция остаточных следов металлов (таких как Cu , Au) за счет комплексообразования и покрытие защитной пассивирующей пленкой гидратированного оксида. Очистка должна осуществляться в аппаратуре из тефлона (фторопласта) или в посуде из плавленого кварца. Температура растворов ПАР и ПСР по разным данным может колебаться от 70°C , при которой H_2O_2 начинает заметно разлагаться, до 80°C . При превышении температуры 80°C наблюдается быстрое разложение H_2O_2 и потеря летучего аммиака из травителя. Предпочтительный температурный интервал $75\text{--}80^\circ\text{C}$, время обработки $5\text{--}10$ мин. Иногда очистку проводят в каждой из смесей при $75\text{--}85^\circ\text{C}$ в течение $10\text{--}20$ мин с последующим охлаждением, промывкой в проточной DIH_2O , сушкой и переносом в закрытые емкости с очищенным инертным газом.

Отметим, что раствор ПСР не растравливает поверхность кремния, не стравливает пленку собственного оксида кремния, он термически более устойчив по сравнению с ПАР. Поэтому не требуется жесткого контроля температуры при обработке пластин кремния раствором ПСР и соблюдение точного соотношения его компонентов менее критично, чем соблюдение соотношения компонентов раствора ПАР. Последним этапом обработки пластин является стадия сушки. Эта стадия весьма важна для получения чистой поверхности пластин. Как правило, либо сушку осуществляют методом центрифугирования, либо сушат платины в парах изопропилового спирта.

3. Метод химического пассивирования и создания атомарно-гладкой поверхности Si

После 2-ступенчатой обработки по методу RCA поверхность становится рыхлой на атомном уровне, Si покрывается слоем „собственного“, т.е. образовавшегося в процессе травления и очистки, гидратированного оксида кремния толщиной от 0.6 до 1.6 нм, который способен легко захватывать посторонние примеси. Для многих производственных целей вполне достаточно использовать только метод RCA для модифицирования поверхности Si, но только не для выращивания карбида кремния методом замещения атомов. Оксид кремния, даже столь малой толщины, при синтезе SiC методом замещения атомов будет препятствовать образованию дилатационных диполей, которые ответственны за упорядочение и за эпитаксиальное ориентирование пленки SiC. В результате в приповерхностном слое

SiC будут образовываться двойники, что резко ухудшит структуру пленки. Более того, как было отмечено выше, для получения монокристаллических пленок SiC исходная поверхность Si должна быть гладкой на атомном уровне. Для лабораторных исследований желательно, чтобы в течение определенного и достаточно длительного времени (в течение нескольких дней) очищенная поверхность Si не подвергалась воздействию кислорода воздуха при комнатной температуре. Создание подобной поверхности весьма важная задача не только для выращивания SiC методом замещения атомов. Решение этой задачи важно для роста различных эпитаксиальных пленок, наноструктур и квантовых точек на кремнии.

Основной путь к ее решению заключается в управляемом травлении поверхности Si в буферных растворах на основе $\text{NH}_4\text{F}:\text{NH}_4\text{OH}$ (буферный раствор — это раствор, сохраняющий в определенных пределах постоянное значение концентрации ионов водорода) определенной концентрации, при определенной температуре и в течение определенного времени пассивирования. Сложность решения этой задачи, как будет видно из дальнейшего, заключается в том, что даже небольшие флуктуации состава буферных растворов, их температуры оказывают существенное влияние на структуру поверхности. Следует учитывать также и факт влияния ориентации подложки, типа ее проводимости и уровня легирования. Отметим, что для роста широкозонных полупроводников на Si необходимо иметь эпитаксиальный слой SiC не только на поверхности (111) Si. Например, для роста полуполярных слоев GaN [6] требуется вырастить слой SiC на вицинальных гранях плоскости (100), отклоненных от этой ориентации на 4 и 7° .

Для решения задачи пассивирования поверхности Si обычно используют водные буферные растворы смеси $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ с различным значением pH ($\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$, где C_{H^+} — концентрация ионов водорода в растворе), которые создаются либо дополнительным добавлением водного раствора аммиака (в интервале $\text{pH} = 5\text{--}10$), либо водного раствора соляной кислоты (в интервале $\text{pH} = 0\text{--}5$). Исследования по подбору состава растворов активно ведутся уже многие годы [10,17–20]. Однако конкретные рецептуры составов буферных растворов, данные о методиках приготовления буферных растворов и тем более о буферных емкостях получаемых растворов, их влиянии на поверхностные свойства пластин для выращивания конкретных эпитаксиальных структур в литературе отсутствуют. Нет конкретных сведений о длительности (многократности) работоспособности растворов и глубины (интенсивности) химического взаимодействия буферного раствора с поверхностью пластин кремния разной ориентации. Для удаления с поверхности пластин „собственного“ оксида Si в схеме RCA между обработками растворами ПАР и ПСР было предложено проводить обработку в водных растворах плавиковой кислоты с разведением концентрированной кислоты в отношениях $1:50$, $1:100$, при $\text{pH} = 1$ (5% HF), $\text{pH} = 2$

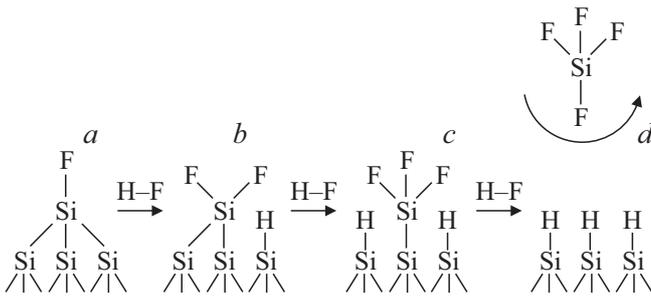


Рис. 1. Схематическое изображение механизма пассивирования водородом поверхности кремния при взаимодействии HF с Si [17] или с буферным раствором NH_4F и NH_4OH . *a, b, c, d* — последовательные стадии пассивирования.

(1% HF) или использовать водный буферный раствор с $\text{pH} \approx 4.5$ с соотношением смеси растворов NH_4F (с массовой долей NH_4F 40%):HF (с массовой долей HF 49%) = 7:1, называемый ВНФ или ВОЕ (дословно — „забуференный“ оксидный травитель). Эти растворы воздействуют на поверхности Si (100) и Si (111) таким образом, что с поверхности Si стравливается только поверхностный оксидный слой. При этом сам кремний не взаимодействует с данными растворами и остается неповрежденным. При этом поверхности Si (100) и Si (111) на атомном уровне становятся шероховатыми и покрываются не SiF_4 , как следовало бы ожидать, а пассивируются моногидридными группами водорода вида Si–H (Si (111):H и Si (100):H), (=SiH–SiH=), дигидратов (=SiH₂) и тригидридов (–SiH₃) кремния, образуя „качающиеся“ связи с кремнием (silicon dangling bonds). Химический механизм образования пассивирующего покрытия на Si [8,17] схематически изображен на рис. 1.

Следует отметить, что, согласно данным работы [10,19], степень гладкости поверхности Si существенно зависит от величины pH травящего раствора. Так, если кислотность раствора соответствует $\text{pH} < 3$, то покрытая гидридными группами поверхность Si будет шероховата на атомном уровне, ступени будут покрыты изломами, а на террасах будут присутствовать поверхностные вакансии и адсорбированные группы. При pH из области $\text{pH} = 5–6$ террасы будут гладкими, но ступени, что особенно важно, если необходимо протравить vicinalные поверхности Si, будут покрыты изломами. При $\text{pH} > 6.6$ ступени практически не содержат изломов. Следует отметить, что время травления и температура раствора играют не меньшую роль в создании гладкой на атомарном уровне поверхности, чем pH раствора. Для выращивания SiC методом замещения атомов определение этих параметров крайне важно. Далее мы покажем, что даже изменение температуры раствора на 1–2° может привести к кардинальным изменениям структуры не только пленки SiC, но и пленки GaN, выращенной на ее поверхности.

На основании данных [10,18,20] нами был разработан пассивирующий Si гидридными группами раствор [21], отличающийся по составу от аналогичных растворов, предложенных в [10,18,20]. Кроме того, мы определили оптимальную температуру и оптимальное время пассивирования для поверхностей Si (100), (110) и (111). Первоначально, до процесса пассивирования, мы удаляли образовавшийся на первых этапах травления и очистки гидратированный оксид кремния толщиной от 0.6 до 1.6 нм. Для этого, как и в [10,18,20], мы использовали раствор HF, с объемной долей HF 5%. Время травления составляло 1–2 мин. Температура травления была комнатная. После этой операции мы пассивировали поверхность Si, используя буферные растворы двух составов, БР-1 или БР-2, со строго установленным нами значением pH. Эти растворы приготавливались следующим способом.

БР-1 — буферный раствор смеси NH_4OH и NH_4F с $\text{pH} = 7.6–7.8$. Для приготовления 100 мл этого буферного раствора с указанным значением pH берут

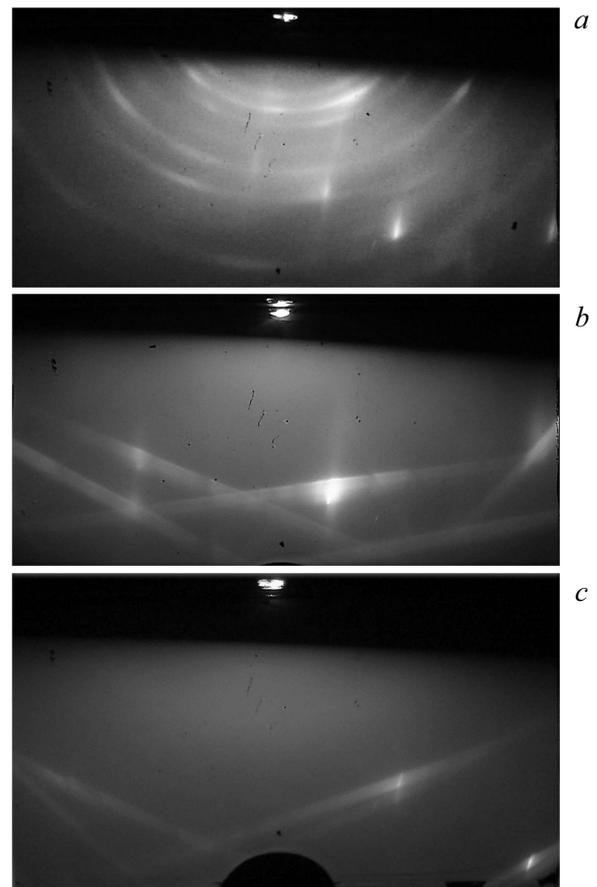


Рис. 2. Электронограммы, снятые от поверхности Si, отклоненной на 4° от плоскости (111). *a* — исходная поверхность Si до травления; *b* — поверхность Si после стадии травления и пассивирования в БР-1; *c* — тот же образец, что и на рисунке, *b*, но после трех недель хранения на открытом воздухе при комнатной температуре.

14.8 г NH_4F и добавляют 0.125 М раствор NH_4OH так, чтобы общий объем раствора составлял 100 мл. Приготовление растворов осуществляют в полипропиленовой посуде. Время выдержки пластин Si ориентаций (100) и (111) в данном растворе составляет не более 40–60 с. Пассивирование осуществляется при комнатной температуре, 25°C.

БР-2 — также буферный раствор, приготовленный на основе смеси NH_4OH и NH_4F , причем рН второго травящего раствора совпадает с рН БР-1, т. е. рН = 7.6–7.7. Отличие БР-2 от БР-1 заключается в концентрациях компонентов NH_4OH и NH_4F . Так, для приготовления 100 мл БР-2 с указанным значением рН необходимо к 3.7 г NH_4F добавить 0.025 М раствор NH_4OH до 100 мл.

После выдержки либо в БР-1, либо в БР-2 пластины Si ступенчато дважды промываются в деионизированной воде, по 15–20 с на каждой ступени, и сушатся на воздухе. Поверхность пластин Si при этом становится гидрофобной. После этого пластины готовы к использованию и могут храниться на открытом воздухе при температуре 25°C в течение 7 дней без заметной потери своих свойств. Отметим, что мы исследовали воздействие данного метода очистки и пассивирования не только на пластины Si ориентаций (111) и (100), но и на пластины Si ориентации (110), а также на вицинальные поверхности (111) с отклонением на 2, 4, 6 и 8° от базовой плоскости (111) и вицинальные поверхности (100) с отклонением на 2, 4 и 7° от базовой плоскости (100) к росту эпитаксиальных пленок. Все эти поверхности дали однозначно хорошее гидрофобное покрытие гидридными группами, и в дальнейшем на их поверхности выращивались монокристаллические пленки SiC, AlN и GaN [4–6].

На рис. 2 приведены электронограммы, снятые с поверхности Si (111), отклоненной на 4° от плоскости (111), до травления (рис. 2, *a*), при травлении и пассивирования в растворе ПАР и БР-1 (рис. 2, *b*); на рис. 2, *c* приведена электронограмма, снятая с образца после трех недель хранения на открытом воздухе при комнатной температуре. Как следует из сравнения рис. 2, *b* и *c*, линии Кикучи на электронограмме рис. 2, *c* указывают на то, что монокристаллический верхний слой Si сохранился и практически не затронут окислением. Он лишь незначительно „потускнел“, что говорит о постепенном удалении защитного слоя водорода.

4. Влияние травления и пассивирования Si на структуру слоев SiC, выращенных методом замещения атомов

Для исследования качества травления и пассивирования пластин Si мы выращивали на их поверхности методом замещения атомов [1–5] пленки SiC на не протравленной, не пассивированной поверхности Si и на пассивированной в БР-1 поверхности Si. На рис. 3

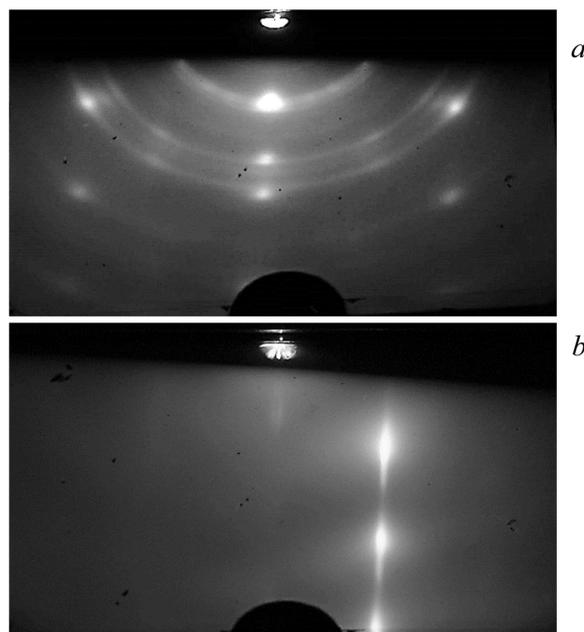


Рис. 3. Электронограммы от плоскости (111) образцов SiC, выращенных на Si (электронограф ЭПМ-100, ускоряющее напряжение 50 кэВ). *a* — плоскость (111) образцов SiC, выращенных на не протравленной и не пассивированной водородом поверхности Si; *b* — плоскость (111) образцов SiC, выращенных на поверхности Si, протравленной и пассивированной водородом в буферном растворе БР-1.

приведены электронограммы слоев SiC, выращенных на исходной поверхности Si, не протравленной и не пассивированной водородом (рис. 3, *a*), и на поверхности Si, протравленной и пассивированной водородом по изложенному выше способу (рис. 3, *b*). Из этого рисунка хорошо видно принципиальное различие роста SiC на покрытом слоем SiO_2 кремнии и на хорошо подготовленной к росту пассивированной водородом поверхности Si. В первом случае (рис. 3, *a*) образовалась поликристаллическая фаза смеси SiC и различных оксидов кремния (на электронограмме присутствуют круги), а во втором (рис. 3, *b*) — монокристаллическая пленка SiC (дифракционная картина соответствует эпитаксиальной структуре).

5. Воздействие температуры травящего раствора на морфологию поверхности пленок GaN, выращенных на Si с буферным слоем AlN/SiC

Процесс образования SiC из Si по реакции (1) является процессом замещения атомов и поэтому он весьма чувствителен к наличию различного рода дефектов в кремнии и, что особенно важно, к плотности дислокаций. При протекании реакции (1) один из атомов Si

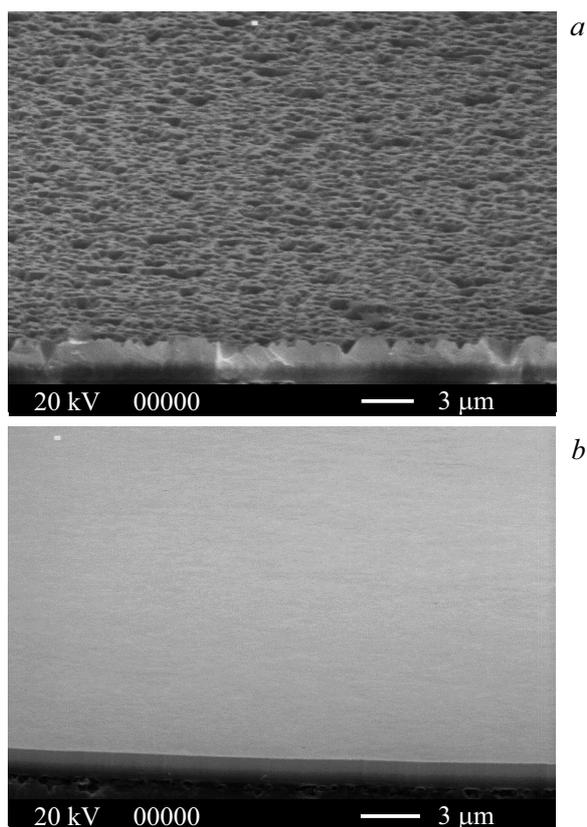


Рис. 4. РЭМ-микрофотографии поверхности гетероструктур GaN/AlN/SiC/Si, выращенных на поверхностях (111) Si, протравленных вначале раствором ПСР при температурах 78 (а) и 76°С (b), а затем пассивированных водородом при комнатной температуре.

удаляется из подложки. По сути дела происходит процесс, аналогичный травлению пластин Si. В области ядра дислокации связи атомов Si отличаются от аналогичных связей в бездефектной области, поэтому скорость реакции в этих областях будет выше, чем в бездефектной зоне. Если при химической обработке Si в процессе его очистки происходит „перетравливание“, то дополнительное воздействие газа CO на подобную поверхность только ведет к усилению данного воздействия. Как было отмечено выше, упругая энергия, возникающая от дислокации в Si, лежащей вблизи поверхности тонкого слоя SiC, оказывает существенное влияние на механизм зарождения пленок AlN и GaN, приводя к образованию так называемых V-дефектов на их поверхности [9,10]. Наши исследования однозначно показали, что температура раствора ПАР на этапе операции I-2, т.е. операции, на которой происходит медленное растворение собственной гидратированной оксидной пленки и образование нового за счет окисления поверхности оксидного слоя, оказывает весьма сильное воздействие на плотность V-дефектов на поверхности пленок AlN и GaN, выращенных на поверхности слоя SiC, который в свою очередь был выращен на протравленном и пассивиро-

ванном Si. Отметим, что при этом на исходной, до роста SiC, поверхности Si изменения плотности дислокаций не наблюдалось. На рис. 4, а и b приведены микрофотографии, снятые при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) с поверхности слоя GaN, выращенного на слое AlN, который в свою очередь выращен на слое SiC на Si. Для роста SiC использовался кремний марки КДБ-10. Рост SiC осуществлялся на плоскости (111) Si. Пластины Si были отмыты и пассивированы водородом по методике, изложенной выше. Все операции были стандартны, за исключением температуры раствора ПАР на стадии операции I-2. Подложка Si, на которой была выращена методом металлоорганической газофазной эпитаксии гетероструктура GaN/AlN/SiC/Si, представленная на рис. 4, а, обрабатывалась раствором ПАР при температуре 78°С, а подложка Si, на которой была выращена гетероструктура GaN/AlN/SiC/Si, представленная на рис. 4, b, обрабатывалась раствором ПАР при температуре 76°С. Далее на этих пластинах методом [1–5] при полностью одинаковых условиях были выращены пленки SiC, на поверхность которых при одинаковых условиях осаждались слои AlN и GaN. Как видно из рис. 4, морфология поверхности выращенных гетероструктур оказалась принципиально различной. На первой подложке вся поверхность пленки GaN покрыта V-дефектами, а на второй подложке поверхность GaN гладкая, пригодная для создания приборных структур.

6. Заключение

Таким образом, разработан метод очистки и пассивирования поверхностей Si(111), (100) и (110), а также вицинальных поверхностей с отклонением от (111) на 2, 4, 6, 8° от базовой плоскости (111) и вицинальных поверхностей (100) с отклонением на 2, 4, 7° от базовой плоскости (100). Метод включает в себя следующие операции: обезжиривание поверхности пластин в трихлорэтилене при температуре кипения, время обезжиривания 10 мин, затем трехкратная промывка в деионизированной воде при комнатной температуре; травление в растворе, состоящем из смеси H₂O:H₂O₂:NH₄OH в объемных долях 5:1:1, температура травления 76°, время травления 10 мин, затем трехкратная промывка в деионизированной воде при комнатной температуре; травление в растворе, состоящем из смеси H₂O:H₂O₂:HCl в объемных долях 6:1:1, температура травления 76–77°С, время травления 10 мин, затем трехкратная промывка в деионизированной воде при комнатной температуре; травление в 5%-м растворе HF, время травления 1–2 мин, температура травления комнатная, затем промывка в деионизированной воде при комнатной температуре; травление в буферном растворе БР-1 или буферном растворе БР-2 с pH = 7.6–7.8, время травления 1 мин, температура травления комнатная, затем двукратная промывка в деионизированной

воде при комнатной температуре 20–30 с, высушивание на воздухе. В результате травления и пассивирования поверхности пластин Si (111), (110) и (100), а также вицинальные поверхности (111) с отклонением на 2, 4, 6, 8° от базовой плоскости (111) и вицинальные поверхности (100) с отклонением на 2, 4, 7° от базовой плоскости (100) покрываются гидридными группами и становятся гидрофобными. При этом поверхности (111) и (100), не имеющие отклонения от базового направления, являются атомарно-гладкими. В результате поверхность пластин Si различной ориентации становится пригодной для роста широкого класса полупроводниковых пленок и в частности роста пленок SiC при использовании метода замещения атомов. Пластины Si, очищенные и пассивированные изложенным выше способом, как показали наши исследования, сохраняют свои свойства при хранении на открытом воздухе при комнатной температуре в течение 7 дней. Перед синтезом пленок необходимо удалить защитный слой водорода с поверхности Si. Для этого пластины с базовыми поверхностями (111) и (100) достаточно отжечь в вакууме при температуре 550°C в течение 1 мин. Для удаления водорода с вицинальных поверхностей (111) и (100) и с поверхности (110), как показали наши исследования, пластины нужно отжигать в вакууме при температуре 580–600°C в течение 1 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-12-01102). Работа выполнена при использовании оборудования Уникального стенда (УНО) „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН.

Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ, **50** (7), 1188 (2008).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ДАН, **444** (3), 266 (2012).
- [3] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Appl. Phys., **113** (2), 4909 (2013).
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D: Appl. Phys., **47**, 313001 (2014).
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ, **56**, 1457 (2014).
- [6] T.S. Perova, J. Wasyluk, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov, S.A. Grudinkin. Nanoscale Res. Lett., **5** (9), 1507 (2010).
- [7] Л.М. Сорокин, Н.В. Веселов, М.П. Щеглов, А.Е. Калмыков, А.А. Ситникова, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. Письма ЖТФ, **34** (19), 46 (2008).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, М.М. Рожавская, А.В. Мясецов, С.И. Трошков, В.В. Лундин, Л.М. Сорокин, А.Ф. Цацульников. ФТТ, **57** (9), 1850 (2014).
- [9] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, A.V. Zubkova, A.V. Osipov, T.A. Orlova, S.N. Rodin, S.A. Kukushkin. Mater. Phys. Mech., **21**, 266 (2014).
- [10] *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology (Science, Technology, and Applications)*, ed. by W. Kern (Noyes Publications, New Jersey, USA, 1993).
- [11] Ю.Г. Полтавцев, А.С. Князев. *Технология обработки поверхностей в микроэлектронике* (Киев, Техника, 1990).
- [12] W. Kern. J. Electrochem. Soc., **137** (6), 1887 (1990).
- [13] W. Kern, D. Puotinen. RCA Rev., **31**, 187 (1970).
- [14] W. Kern. RCA Rev., **31**, 207 (1970).
- [15] E.A. Braun. Semiconductor International, **22** (12), 64 (1999).
- [16] M. Grudner. Solid State Techn., **34** (2) 69 (1991).
- [17] S. Kawado, T. Tanigaki, T. Maruyama. *Semiconductor Silicon 1986, Proc. Fifth Intern. Symp. on Silicon Mater. Sci. Technol.*, ed by H.R. Huff, T. Abe, and B. Kolbesen (Electrochem. Soc., Pennington, N. Y., 1986) p. 989.
- [18] T. Ohmi, M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka, I. Kawanabe. IEEE Trans. Electron Dev., **39** (3) 537 (1992).
- [19] G.W. Trucks, K. Raghavachari, G.S. Higashi, Y.J. Chabal. Phys. Rev. Lett., **65** (4), 504 (1990).
- [20] P. Dumas, Y.J. Chabal, P. Jacob. Surf. Sci., **269/270**, 867 (1992).
- [21] И.П. Калинин, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Патент РФ № 2323503, заявка 05.06.2006, публ. 27.04.2008.

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of chemical preparation of a silicon surface on quality and structure of epitaxial silicon carbide films synthesized by the atoms substitution method

I.P. Kalinkin¹, S.A. Kukushkin^{2,3,4}, A.V. Osipov^{2,3}

¹ Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
190013 St. Petersburg, Russia

² Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,
199178 St. Petersburg, Russia

³ ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

⁴ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Technological foundations of a new technique of cleaning and passivation by hydride groups of a silicon (Si) surface with (111), (110) or (100) orientation, which provides high purity and smoothness of the surface at the nano-level during long-term storage of the wafers at the room temperature in the air, are described. To create the long-term protection of a Si surface from oxidation, a new composition of the passivation solution was developed. The proposed solution is suitable for long-term storage and frequent passivation of silicon wafers. The description of the passivation solution composition and the passivation conditions is given. It is possible to grow epitaxial semiconductor films and various nanostructures on the Si wafers prepared by this technique. It is shown that only on the Si surfaces prepared by this technique is it possible to grow epitaxial SiC films on Si by the atoms substitution method. Experimental data are presented on the structure of SiC and GaN films grown on Si depending on the conditions of the Si surface etching. The developed technique of Si cleaning and passivation is suitable both for work in laboratory conditions and can be easily scaled up for industrial production of Si wafers with an oxidation-resistant surface coating.