

Взаимодействие карбида кремния с расплавом кремния, образующимся в условиях прямого сращивания эпитаксиальных структур 3C-SiC/Si с пластинами 6H-SiC

© М.Г. Мынбаева, С.П. Лебедев, А.В. Мясоедов, С.Ю. Приображенский, Д.Г. Амелчук

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

E-mail: mgm@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 12 июля 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Приводятся результаты исследования процессов, протекающих на межфазных границах в условиях переноса эпитаксиальных слоев кубического политипа 3C-SiC с подложек Si на пластины 6H-SiC методом прямого сращивания. Показано, что сращивание обеспечивается за счет формирования промежуточного слоя кремниевого расплава, источником которого служит кремниевая подложка, входящая в состав структур 3C-SiC/Si. Выявлены эффекты взаимодействия SiC с расплавом Si, с учетом которых определены требования к свойствам исходных материалов с конечной целью получения структур 3C-SiC/6H-SiC, которые могут быть использованы в качестве подложек для проведения гомополитипной эпитаксии 3C-SiC сублимационным методом.

Ключевые слова: карбид кремния, политипизм, 3C-SiC, расплав Si, прямое сращивание.

1. Введение

Кубический политип карбида кремния 3C-SiC является перспективным для создания на его основе эффективных полупроводниковых приборов с высокой подвижностью электронов [1]. Однако ввиду отсутствия промышленных технологий получения монокристаллических гомополитипных подложек проведение качественной эпитаксии 3C-SiC представляет собой технологическую проблему. Для эпитаксиального роста 3C-SiC используют гетероподложки из монокристаллического кремния. Существующие рассогласования параметров кристаллической решетки 3C-SiC и Si (20%) и коэффициентов теплового расширения (8%) являются причиной образования структурных дефектов, изгиба и растрескивания эпитаксиальных структур вследствие возникающих термических напряжений [2]. Решением указанной проблемы может быть создание композитной подложки (темплейта) методом согласованного замещения атомов [3] или, как было показано нами ранее, перенос гетероэпитаксиальных слоев 3C-SiC с кремниевой подложки на монокристаллические пластины 6H-SiC методом прямого сращивания при температуре выше температуры плавления кремния [4]. В последней цитируемой работе было высказано предположение, что ключевым моментом процесса сращивания является формирование жидкой фазы кремниевого расплава, источником которой является Si-подложка, входящая в состав структур 3C-SiC/Si. Как известно, несмотря на высокую химическую стойкость SiC в агрессивных средах, наблюдается его взаимодействие с расплавами различного состава. В ходе такого взаимодействия одновременно протекают процессы объемного растворения SiC и твердофазные процессы на его поверхности, процессы поверхностной

и объемной диффузии, приводящие к формированию новых фаз [5,6]. Поэтому цель представленной работы заключается в выявлении процессов, происходящих с участием расплава кремния в условиях, используемых при проведении прямого сращивания эпитаксиальных слоев 3C-SiC с пластинами 6H-SiC.

2. Образцы и методика эксперимента

В работе были использованы пластины 6H-SiC, образцы Si электронного качества и структуры 3C-SiC/Si с эпитаксиальными слоями, выращенными методом химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ, англ. CVD), толщиной 10 мкм. Эксперименты проводились в установке с высокочастотным нагревом в условиях вакуума 10^{-3} Торр при температурах выше температуры плавления кремния (1414°C). Микроструктура поверхности экспериментальных образцов исследовалась методами оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изучение структуры и химического состава образцов было проведено методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оже-электронной спектроскопии (ОЭС).

3. Обсуждение результатов

Далее приводятся результаты исследований взаимодействия SiC с расплавом Si, в рамках которых для получения расплава на поверхности пластин SiC были использованы образцы кремния без эпитаксиального слоя 3C-SiC. После стандартной отмывки на поверхности пластин 6H-SiC (с размерами 1.1×1.1 см) размещались образцы Si (с размерами $\sim 5 \times 5$ мм). Далее

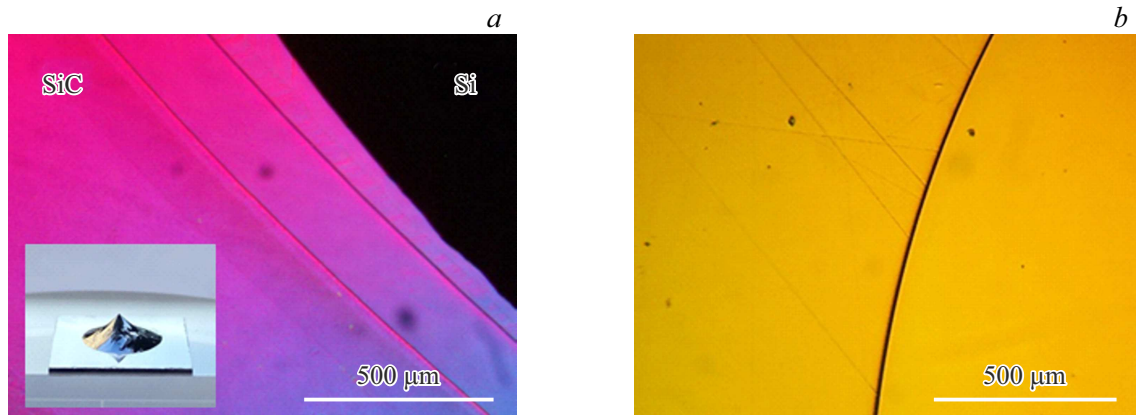


Рис. 1. Микрофотографии поверхности подложки 6H-SiC: *a* — вблизи капли отвердевшего расплава, полученной методом ДИК-микроскопии (на вставке вид капли); *b* — после травления Si. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

образцы помещались в вакуумную камеру и поэтапно нагревались до температуры 1200–1500°C в течение 1.5–2 ч с выдержкой при максимальной температуре в течение получаса. После охлаждения до комнатной температуры структуры извлекались из камеры отжига. Затвердевший в виде капли расплав кремния удалялся в смеси азотной (HNO₃) и плавиковой (HF) кислот. На рис. 1, *a, b* приведены микрофотографии поверхности подложки SiC до и после удаления капли расплава кремния соответствующую

На рис. 2, *a–d* представлены АСМ-изображения поверхности подложки после удаления расплава. На рис. 2, *a* можно видеть, что на поверхности SiC по периферии капли образуется структура в виде гребня высотой ~ 250 нм. Помимо этого, был обнаружен эффект изменения положения фронта капли Si, который сопровождается формированием концентрических „следов“ на подложке (рис. 1, *a*). Эффекты образования гребней (англ. ridging effect) в области тройного стыка „твердое тело-жидкость-пар“ хорошо изучены. Показано, что они проявляются в условиях высокотемпературного растекания расплава в результате поверхностной диффузии атомов контактирующих материалов под действием поверхностного натяжения. Движение фронта расплава является следствием реакционного взаимодействия, в результате которого происходит растворение поверхности подложки [7,8]. Анализ состава различных областей структуры подложка-капля проводился с использованием ОЭС. Установлено, что верхний объем капли образован кремнием с содержанием углерода на уровне единиц процентов (Si = 94%, C = 6%). Нижний объем капли обогащен углеродом.

Также было установлено, что в области контакта SiC с расплавом формируется слой толщиной ~ 600 нм, где содержание основных компонентов составляло: Si = 36%, C = 54%. Как показано на рис. 1, *a*, капли отвердевшего расплава Si имеют конусообразную форму с широким основанием и узкой вершиной. С учетом результатов ОЭС, можно предположить, что верхний

объем капель, который составляет чистый кремний, активно испаряется в процессе отжига. Нижний объем, обогащенный углеродом, проявляет устойчивость к испарению и соответствует „диффузионной зоне“, сформировавшейся в процессе перехода углерода из подложки в расплав. Таким образом, форма отвердевшей капли отражает наличие реакционного взаимодействия SiC с жидкой фазой Si и обусловлена вертикальным градиентом концентрации углерода.

На рис. 2, *c, d* представлены АСМ-изображения Si-границы пластины SiC в области контакта с расплавом и за ее пределами. Можно видеть, что на поверхности вне капли сформировались атомарно-гладкие упорядоченные ступени с шириной террас ~ 500 нм, что является типичным следствием высокотемпературного отжига SiC в вакууме [8]. В то же время структура поверхности, которая находилась в контакте с расплавом, имеет существенные отличия. Эффекты реконструкции поверхности SiC на границе с расплавами описаны в ряде теоретических и экспериментальных работ. Показано, что твердофазный процесс микроструктурирования поверхности подложки сопровождается процесс ее растворения в жидкой фазе [9]. В условиях наших экспериментов растворение SiC происходит на глубину, как минимум, равную толщине нарушенного слоя. Это следует из рис. 1, *b*, где можно видеть, что на поверхности SiC вне зоны расположения расплава сохраняются следы механохимической полировки, а на поверхности, контактировавшей с расплавом, следов обработки не наблюдается. Также были проведены эксперименты с использованием пластины 6H-SiC с различной разориентацией. В рамках этих экспериментов наблюдался „макроскопический“ эффект изменения положения капли Si, более выраженный в случае подложек с большими вихральными углами.

Далее приводятся результаты прямого сращивания ХОПФ-структур 3C-SiC/Si с монокристаллическими подложками SiC (схему экспериментов см. в работе [4]). Проведенные ПЭМ-исследования показали, что в тех

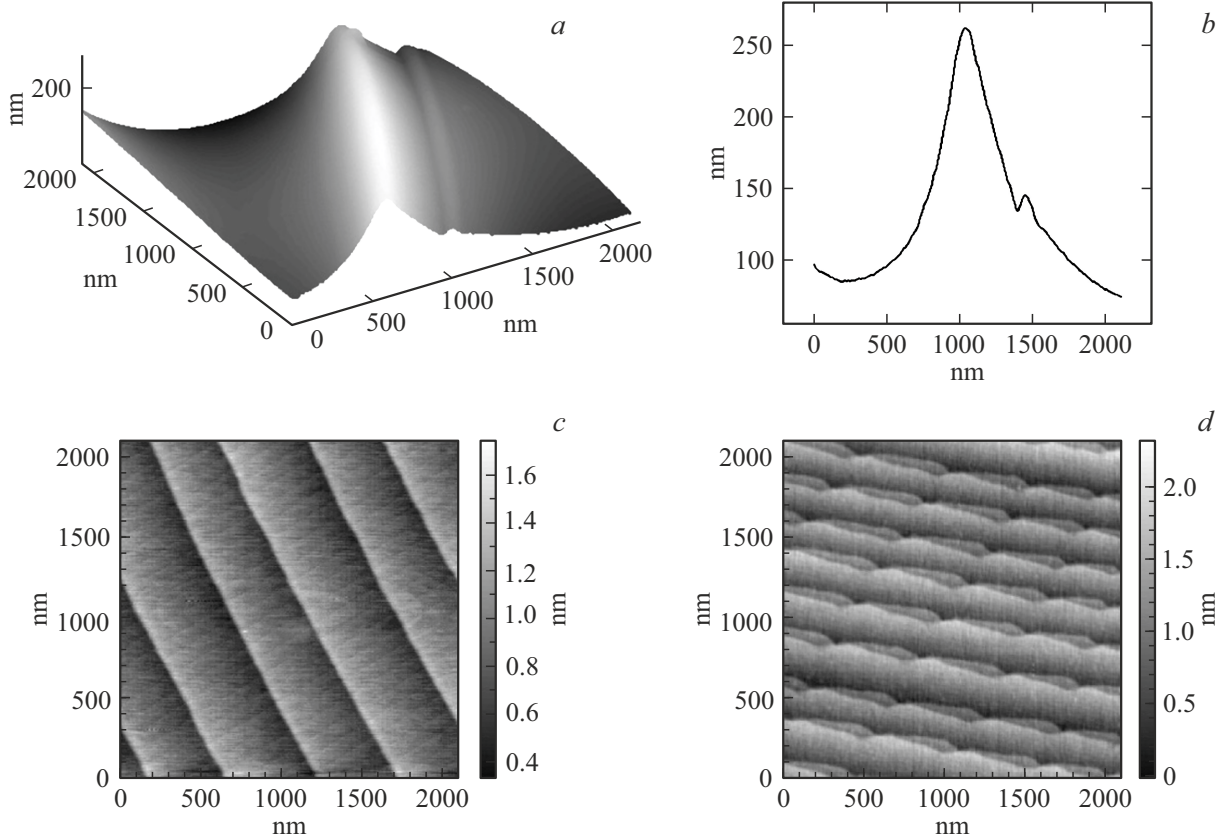


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности подложки 6H-SiC: *a* — область границы расплава и *b* — соответствующий АСМ-профиль; *c* — ступени на поверхности, вне зоны расплава; *d* — ступени, сформированные в зоне контакта расплав-SiC.

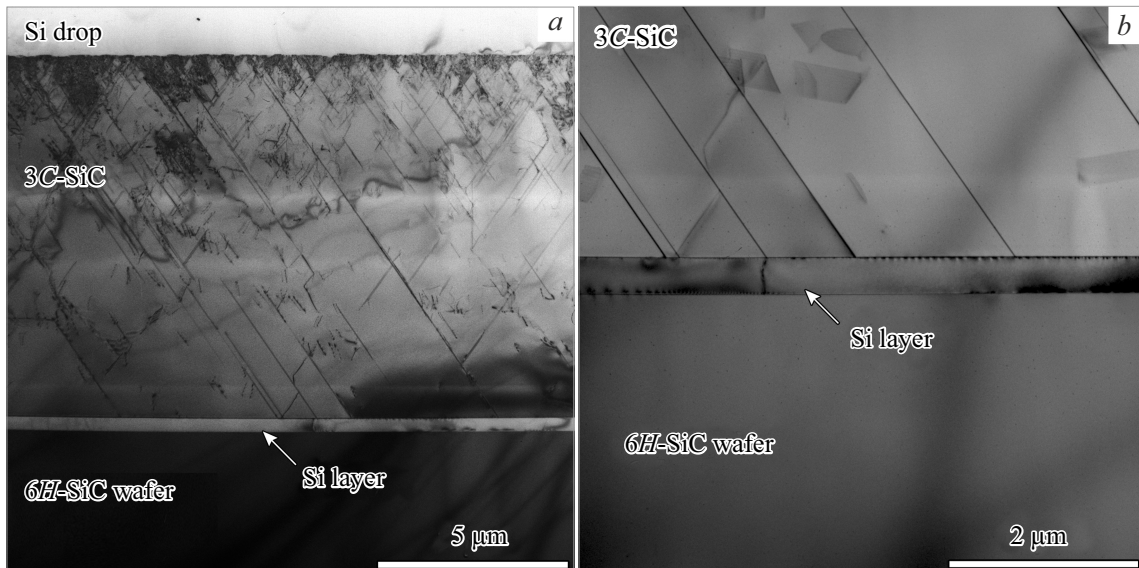


Рис. 3. ПЭМ-изображения: *a* — структуры 3C-SiC/6H-SiC, *b* — изображение интерфейса.

случаях, когда наблюдается установление прочного механического контакта между слоями 3C-SiC и подложки 6H-SiC, в области гетерограницы присутствуют промежуточные слои кремния, которые сохраняются после

удаления капли расплава с поверхности сращиваемых структур (см. рис. 3). На рисунке представлен вид поперечных срезов полученной структуры 3C-SiC/6H-SiC: обзорный снимок, где можно видеть дефектную структуру

перенесенного ХОПФ-слоя со множественными дефектами упаковки (рис. 3, *a*), и снимок области интерфейса, где хорошо виден слой отвердевшего расплава кремния (рис. 3, *b*). Также методом ПЭМ было установлено, что реакционное взаимодействие с расплавом имеет более выраженный характер в случае 3C-SiC. В результате толщина перенесенных слоев уменьшалась с 10 мкм до 7–8 мкм.

4. Заключение

На основании полученных в работе результатов можно сделать следующие основные выводы. Прямое сращивание эпитаксиальных слоев 3C-SiC с пластинами 6H-SiC возможно при условии формирования промежуточного слоя расплава кремния. В качестве источника расплава могут быть использованы Si-подложки, на которых были выращены переносимые слои. Взаимодействие карбида кремния с расплавом кремния сопровождается твердофазными процессами микроструктурирования поверхности и формированием обогащенного углеродом слоя в области контакта расплава с поверхностью SiC. С учетом наблюдаемого эффекта движения жидкой фазы расплава по вицинальным поверхностям, сделан вывод о том, что предпочтительным является использование пластин SiC с минимальными углами разориентации поверхности. С учетом установленного реакционного взаимодействия SiC с расплавом предпочтительным является использование переносимых слоев 3C-SiC с толщинами, превышающими 3 мкм.

Таким образом, получены экспериментальные подтверждения ранее высказанного в работе [4] предположения, что прямое сращивание эпитаксиальных слоев 3C-SiC с пластинами 6H-SiC в условиях высокотемпературного индукционного нагрева в вакууме происходит с участием жидкой фазы кремниевого расплава. Определены эффекты взаимодействия SiC с расплавом, которые могут определять свойства композитных подложек 3C-SiC/6H-SiC. Сформулированы начальные требования к свойствам исходных слоев 3C-SiC и пластин 6H-SiC.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 24-22-00232.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Schöner, M. Krieger, G. Pensl, M. Abe, H. Nagasawa. *Chem. Vapor Deposition*, **12** (8–9), 523 (2006). DOI: 10.1002/cvde.200606467
- [2] M. Zimbone, A. Sarikov, C. Bongiorno, A. Marzegalli, C. Scuderi, L. Calabretta, L. Miglio. *Acta Materialia*, **213** (1), 16915 (2021). DOI: 0.1016/j.actamat.2021.116915
- [3] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **24** (4), 407 (2022).
- [4] М.Г. Мынбаева, Д.Г. Амелчук, А.Н. Смирнов, И.П. Никитина, С.П. Лебедев, В.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев. *ФТП*, **56** (11), 1094 (2022). [M.G. Mynbaeva, D.N. Amelchuk, A.N. Smirnov, I.P. Nikitina, S.P. Lebedev, V.Yu. Davydov, A.A. Lebedev. *Semiconductors*, **56**, 872 (2022)]. DOI: 10.21883/SC.2022.11.54965.9953
- [5] P. Nikolopoulos, S. Agathohoulos, G.N. Angelopoulos, A. Naoumidis, H. Grübmeier. *J. Mater. Sci.*, **27** (1), 139 (1992). DOI: 10.1007/bf00553849
- [6] W.P. Minnear. *J. Electrochem. Soc.*, **126** (4), 634 (1979). DOI: 10.1149/1.2129099
- [7] E. Saiz, A.P. Tomsia, R.M. Cannon. *Acta Materialia*, **46** (7), 2349 (1998). DOI: 10.1016/s1359-6454(98)80016-5
- [8] М.С. Дунаевский, К.В. Макаренко, В.Н. Петров, А.А. Лебедев, С.П. Лебедев, А.Н. Титков. *Письма ЖТФ*, **35** (1), 98 (2009). [M.S. Dunaevskii, I.V. Makarenko, V.N. Petrov, A.A. Lebedev, S.P. Lebedev, A.N. Titkov. *Tech. Phys. Lett.*, **35** (1), 47 (2009)]. ISSN 1063-7850
- [9] X. Xing, T. Yoshikawa, O. Budenkova, D. Chaussende. *J. Mater. Sci.*, **57** (2), 972 (2002). DOI: 10.1007/s10853-021-06816-y

Редактор Г.А. Оганесян

Interaction of silicon carbide with silicon melt formed under conditions of direct bonding of epitaxial structures of 3C-SiC/Si and 6H-SiC wafers

M.G. Mynbaeva, S.P. Lebedev, A.V. Myasoedov, S.Iu. Priobrazhenskii, D.G. Amelchuk

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The article presents the results of a study of the processes occurring at the interphase boundaries under conditions of the transfer of 3C-SiC epitaxial layers from Si substrates to 6H-SiC wafers by the direct bonding method. It is shown that the bonding is ensured by the formation of an intermediate layer of silicon melt. The source of the melt is the silicon substrate of the starting 3C-SiC/Si structures. The effects of the interaction of SiC with the Si melt are studied. The requirements for the properties of the initial materials are determined with the ultimate goal of obtaining of 3C-SiC/6H-SiC templates for homo polytype growth of 3C-SiC by sublimation method.