

Исследование морфологии поверхности карбида кремния 6H-SiC после высокотемпературного травления в восстановительной среде

В.А. Кондрашов, Р.Ю. Розанов, В.К. Неволин, К.А. Царик

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Разработана методика высокотемпературного травления карбида кремния 6H-SiC (0001) и установка для реализации данной методики. Образцы исследованы методами АСМ, спектроскопии комбинационного рассеяния света, фокусированного ионного пучка, рентгеновской дифрактометрии. Показано, что при определенных параметрах травления на поверхности 6H-SiC восстанавливаются ступени атомных плоскостей. Обнаружены образования в виде нанонитей и нанокристаллов с уникальными свойствами, а также предложены области применения данных материалов.

Ключевые слова: карбид кремния; травление в водороде; атомно-силовая микроскопия; рамановская спектроскопия; фокусированный ионный пучок.

Один из перспективных материалов электроники – графен, имеющий уникальные свойства, которые могут обеспечить заметное развитие СВЧ-электроники. Известны такие методы получения графена, как механическое расщепление [1], осаждение из газовой фазы на пленки различных металлов [2], эпитаксиальный рост на пластинах карбида кремния (SiC) [3]. У каждого из способов есть свои преимущества и недостатки. Однако наиболее совместимостью со стандартными процессами микро- и наноэлектроники у метода эпитаксиального роста графена на карбиде кремния [3], так как рост графена происходит по всей поверхности пластины и нет необходимости искать области для применения литографических процессов и использовать технологии переноса графена на готовые структуры [4]. Используя пластины карбида кремния различной проводимости, а листы графена как контактные области, можно создавать различные электронные приборы. С помощью непроводящих подложек карбида кремния можно создавать приборы с активным каналом из графенового листа. Такие приборы обладают очень высокой подвижностью носителя заряда в канале до $200\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [5].

Преимуществом карбида кремния является его высокая теплопроводность, которая обеспечивает лучший теплоотвод из известных материалов электронной техники [6]. Однако коммерчески доступный отечественный карбид кремния имеет существенные недостатки: высокую степень шероховатости поверхности пластин; наличие разнонаправленных царапин глубиной в десятки нанометров (рис.1), вызванных химико-механической полировкой алмазным абразивом, большое количество микроканалов [7].

Для роста графена, а также для выполнения эпитаксиального роста других материалов, таких как нитриды алюминия, галлия, необходима атомарно-гладкая поверхность или атомарно-гладкие ступени кристаллографических плоскостей при наличии разориентации поверхности карбида кремния от ориентации (0001) порядка $0,5^\circ$ [8]. Такую поверхность с атомарно-гладкими плоскостями можно получить после проведения хорошо оптимизированного высокотемпературного травления. Травление в водороде является медленным процессом. Скорость травления обычно колеблется в пределах $0,5\text{--}1\text{ мкм/ч}$ при температуре порядка $1500\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Цель настоящей работы – разработка методики высокотемпературного травления карбида кремния 6H-SiC для получения атомарно-гладких поверхностей. Известно, что подобная технология является коммерческой тайной компании NovaSiC, а в многочисленных зарубежных публикациях описаны аналогичные технологии, однако они оказались невоспроизводимыми по описанным параметрам.

Экспериментальная установка. Для разработки методики полировки карбида кремния разработана и создана установка, имеющая вертикальный индукционный реактор с возможностью нагрева до $1650\text{ }^\circ\text{C}$ с водяным охлаждением стенок (рис.2). Размеры реактора позволяют полировать стандартные пластины карбида кремния диаметром до $50,8\text{ мм}$ ($2''$).

Пластина карбида кремния в установке размещается на молибденовом столике 13, нагрев которого осуществляется бесконтактно за счет индукции. Мощность источника питания 12 кВт , частота индукционного тока $\approx 50\text{ кГц}$. Температура задается регулятором мощности источника питания индуктора, дополнительно укомплектованным механизмом плавного набора и уменьшения тока с возможностью регулировки скорости. Температура столика контролируется инфракрасным пирометром 12 сквозь кварцевое смотровое окно, расположенное над столиком. Калибровка пирометра производилась по температуре затвердевания чистого $99,99\%$ никеля и проверялась по температуре плавления чистого железа $99,9\%$. Материалы для калибровки получены от компании ЛАБ-3. Коэффициент излучения нагревателя равен $0,1$ для углерода и $0,049$ для молибдена.

Для экспериментов используется негорючая 10% -ная смесь водорода и аргона в баллонах 1, для продувки реактора 7 – аргон. Смесь аргона и водорода на входе в установку контролируется с помощью расходомера 5. На выходе контроль осуществляется датчиком давления 8 и регулятором скорости откачки 9, которую задает форвакуумный насос 10. Баланс необходимого давления и потока в камере

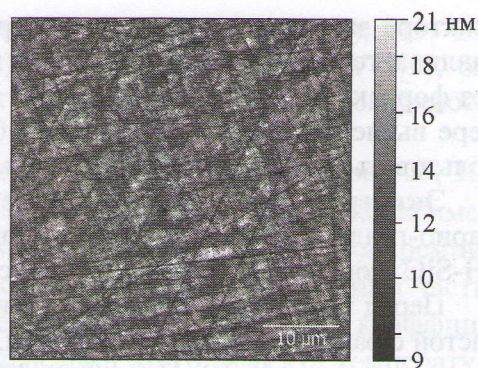


Рис.1. АСМ-изображение поверхности карбида кремния после химико-механической алмазной полировки

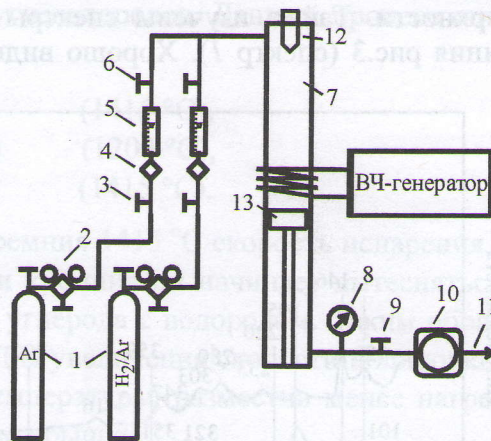


Рис.2. Схема установки высокотемпературного отжига: 1 – баллоны с газом Ar, H₂/Ar; 2 – понижающий редуктор до 1 МПа; 3 – запорный кран; 4 – понижающий редуктор до 0,1 МПа; 5 – расходомер; 6 – регулятор расхода газа; 7 – реактор; 8 – датчик давления; 9 – игольчатый натекатель; 10 – форвакуумный насос; 11 – вытяжка; 12 – ИК-пирометр; 13 – молибденовый столик

реактора задается регулятором скорости откачки. Игольчатыми натекателями б уст навливается необходимая скорость потока газа. Возможна схема включения реактор без форвакуумного насоса и работа с естественным удалением газа при давлении в к мере выше атмосферного. Для отработанной газовой смеси для этой схемы может и пользоваться специализированная вытяжка 11.

Эксперименты. Для экспериментов по разработке методики восстановления атомарно-гладкой поверхности применялись пластины высокоомного карбида кремния 6Н-SiC (компания «Нитридные Кристаллы», Санкт-Петербург).

Перед загрузкой в реактор пластины подвергались механической полировке алмазной пастой с размером зерна менее 3 мкм, очистке в кипящих органических растворителях, горячих растворах $H_2SO_4:H_2O_2$ (3:1), $HF:NH_4F:H_2O$ (1:1:2). Также перед высокотемпературными процессами пластины проходили стандартный метод очистки в микроэлектронном производстве RCA. Впоследствии методом магнетронного распыления мишени в установке Emitech K575X на обратную сторону пластины наносилось не менее 500 нм тугоплавкого металла – вольфрама или молибдена для ее лучшего ИК-нагрева. Обработанные пластины исследовались оптическими методами, АСМ-методами на микроскопе компании NT-MDT Solver Pro и посредством сравнения спектров комбинационного рассеяния, полученных на оборудовании Centaur U HR (компания NST), с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм. Также получены изображения во вторичных электронах от ионного пучка галлия с помощью оборудования NT-MDT, входящего в состав НТК Нанофаб 10. Рентгеновские рефлексы дифрактометрии получены на приборе РИКОР 8. Качество процесса определялось по шероховатости поверхности и наличию/отсутствию кристаллографических ступеней на АСМ-изображении и их высоте.

Результаты экспериментов. В процессе изучения технологии высокотемпературного травления варьировались различные параметры высокотемпературного отжига. Обнаружены четыре вида модификации поверхности.

Поверхность, характерная для карбида кремния после химико-механической полировки с разориентированными царапинами глубиной не более 20 нм, не проявляет ярко выраженной направленности границ плоскостей согласно кристаллографическим направлениям. Из чего следует вывод о необходимости восстановления атомарно-гладкой поверхности. Также изучены спектры комбинационного рассеяния чистого карбида кремния рис.3 (спектр 1). Хорошо видны характерные пики возбуждения комбинации

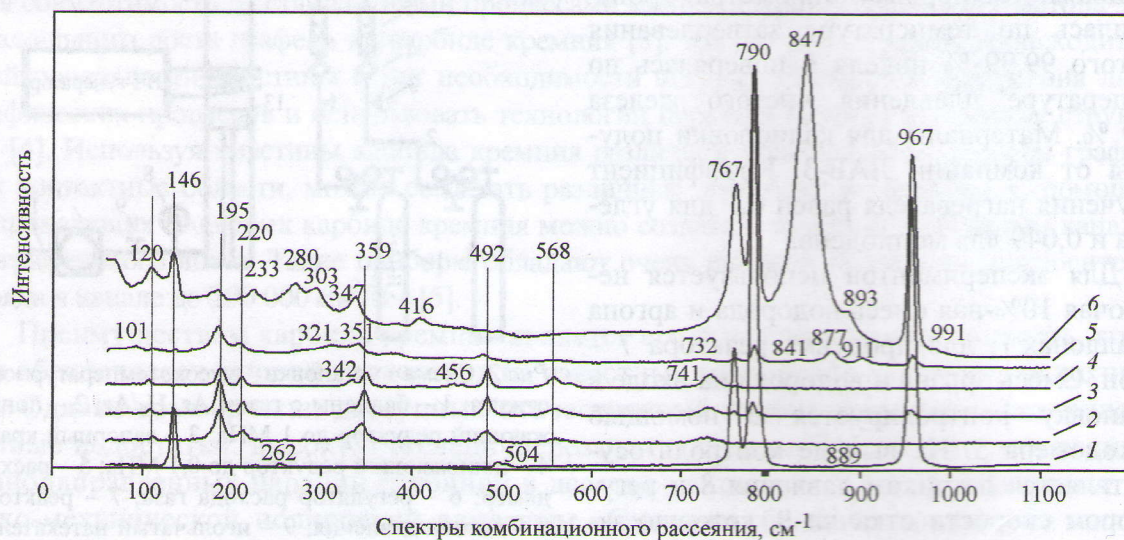


Рис.3. Спектры комбинационного рассеяния поверхностей карбида кремния после высокотемпературного травления: 1 – исходная пластина, образцы № 2 и № 4; 2 – образец № 1; 3 – образец № 1; 4 – молибденовый нагреватель; 5, 6 – образец № 1

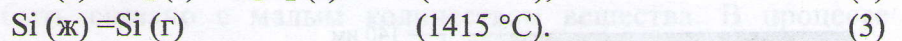
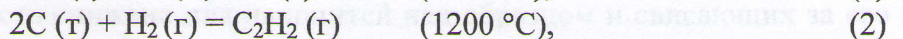
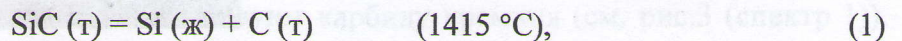
онного рассеяния для карбида кремния с длинами волн: 146 (FTA $x(1/3)$); 235; 262; 504 (FTA $x(2/3)$); 767 (FTO $x(1)$); 790 (FTO $x(1/3)$); 889 и 967 (FLO $x(0)$) см^{-1} [9], они также слабо выражены на кривых 3, 5 и 6, так как образцы выращены на поверхности карбида кремния.

Проведены четыре серии экспериментов с рабочими давлениями в камере 100, 300, 400 и 500 мбар. Скорость нагрева 100 °С/мин, охлаждения – 12 °С/мин. Экспериментально установлено, что скорость охлаждения прямо влияет на размер капель кремния, не испарившихся с поверхности. При скоростях охлаждения меньше 15 °С/мин частиц кремния на поверхности не выявлено. При увеличении давления возрастает коэффициент теплопередачи от столика к образцу. Для компенсации этого эффекта температура столика пропорционально уменьшена с учетом газового потока. Газовый поток необходим для удаления испарившегося материала с поверхности образца, чтобы предотвратить обратное осаждение. В таблице представлены ключевые данные технологических параметров четырех серий экспериментов.

Технологические параметры четырех серий экспериментов

Номер образца	Температура, °С	Время, ч	Давление, мбар	Поток H_2 , л/мин
1	1500	2	500	2
2	1535	8	400	1
3	1545	4	300	3
4	1617	1	100	2

Основным физическим механизмом высокотемпературной полировки карбида кремния в водороде является испарение кремния с поверхности. При нагреве выше 800 °С в водороде поверхность карбида кремния очищается от естественной оксидной пленки, вместе с пленкой при повышении температуры до 1200 °С начинает испаряться кремний, преимущественно из высокодефектных областей [10]. Также при достижении этой температуры начинается реакция между углеродом на поверхности карбида кремния и водородом с образованием простейших углеводородов. Данный процесс описывается тремя химическими реакциями:

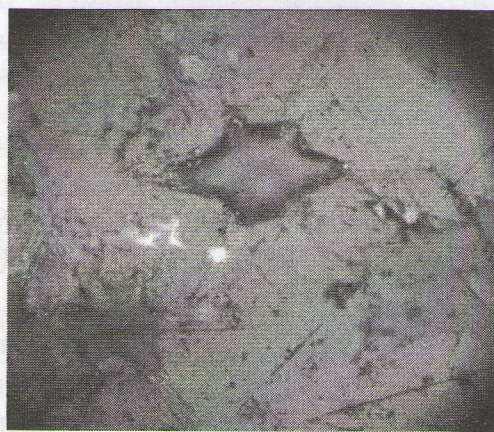


При достижении температуры плавления кремния 1415 °С скорость испарения резко возрастает, однако из-за меньшей плотности кремния он начинает вытесняться на поверхность и препятствовать взаимодействию углерода с водородом. Таким образом, реакция (3) ограничивает скорость полировки. Для увеличения скорости полировки необходимо создать дополнительный градиент температуры, разместив менее нагретую поверхность над образцом, например углеродную крышку.

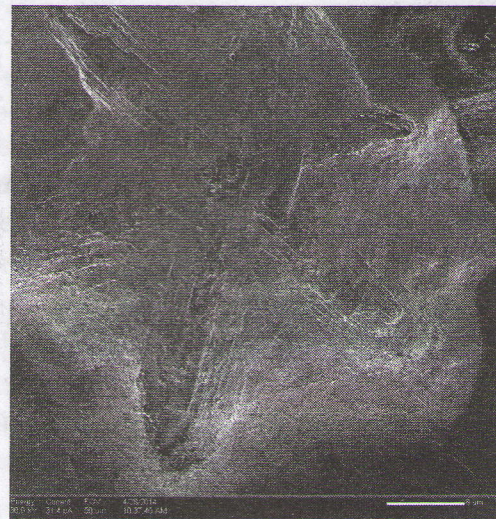
В работе [11] раскрыт механизм перестройки поверхности карбида кремния при выполнении эпитаксиального роста графена. Там указывается на образование неоднородности поверхности при высокой скорости удаления кремния из образца в вакууме и сглаживание поверхности при давлении, близком к атмосферному, что свидетельствует о влиянии скорости испарения кремния на качество поверхности.

Рассмотрим результаты, полученные в образцах №3 и №4. Спектры комбинационного рассеяния, как и следовало ожидать, полностью повторяют типичные для карбида

кремния спектры. На образце №4 отчетливо видна перестройка поверхности (рис. 4 см. 3-ю стр. обложки), атомно-силовая микроскопия указывает на наличие границ кристаллографических плоскостей, высота одной плоскости составляет 6 нм, также встречаются ступеньки меньшего размера (3 нм). Перестройка поверхности произошла равномерно по всей площади образца. Согласно работе [12] данная высота соответствует четырем полным кристаллическим решеткам 6H-SiC и двум соответственно при разориентации пластины менее $0,5^\circ$. На образце №3 отчетливо видны ямки травления с 6-конечными образованиями (рис.5). В работе [13] данные структуры определяют как EFT-дефекты, однако других литературных подтверждений этому найдено не было, также в этой работе изучался электрический пробой карбида кремния с образованием подобных структур, вызванных локальным перегревом. Такие дефекты характерны только для 6H-SiC ориентации (0001). Высота ступенек внутри луча дефекта составляет 10 нм. На поверхности присутствует слияние таких дефектов, но не по всей площади поверхности. В работе [13] предполагается наличие избыточного кремния в данной области в связи с перестройкой кристалла, однако полученные спектры комбинационного рассеяния это не подтверждают, они идентичны чистому карбиду кремния.



a



б



в

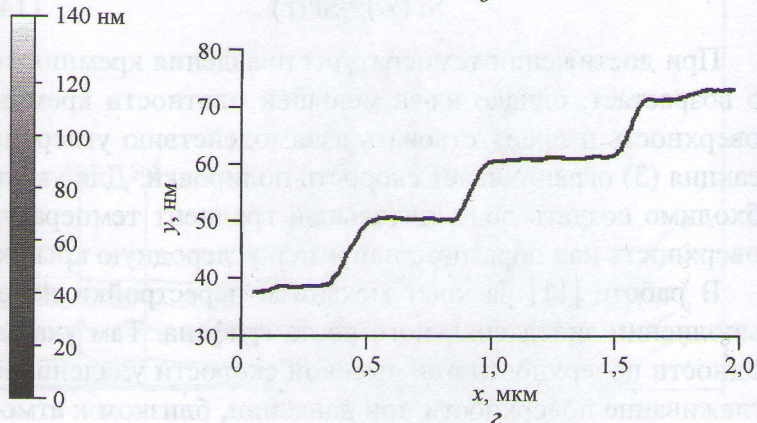


Рис.5. Образец №3: *a* – фотография, сделанная оптическим микроскопом; *б* – изображение, полученное во вторичных электронах ионного пучка; *в* – АСМ-изображение поверхности карбида кремния; *г* – сечение перпендикулярно ступенькам

Таким образом, на образцах №3 и №4 произошло частичное восстановление атомарно-гладкой поверхности. Такая поверхность не готова для эпитаксии. На образце №3 испарение кремния происходило не достаточно быстро, на образце №4 испарение шло избыточно быстро. Для качественного восстановления поверхности карбида кремния проведен эксперимент при давлении 200 мбар, температуре 1585 °С и потоке водорода 2 л/мин продолжительностью 2 ч. Результат эксперимента представлен на рис.6. Высота перепада плоскостей составляет 1,52–1,54 нм, что характерно для 6H-SiC направления (0001). Использование таких плоскостей в качестве калибровочных структур наноперемещений зонда показано в работе [14].

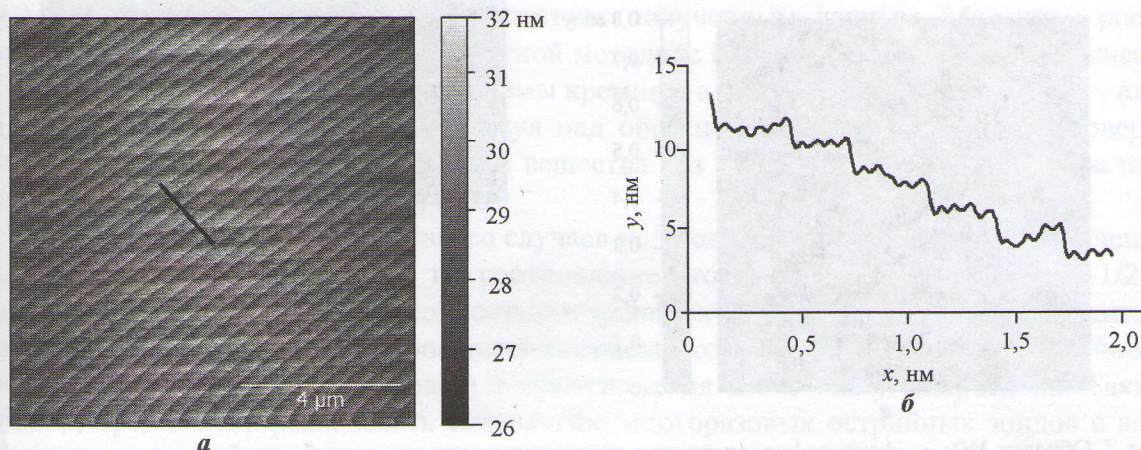


Рис.6. АСМ-изображение поверхности карбида кремния после высокотемпературного отжига (а) и сечение перпендикулярно ступенькам (б)

Образцы №2 и №1 представляют особый интерес для изучения. На образце №2 обнаружены нанонити (нитевидные кристаллы) диаметром от 80 до 700 нм протяженностью до единицы миллиметров в зависимости от времени роста согласно изображениям, полученным во вторичных электронах ионного пучка. Также с увеличением времени роста замечено, что нанонити становятся спиралевидными. Спектры комбинационного рассеяния соответствуют карбиду кремния (см. рис.3 (спектр 1)), однако их интенсивность снижена для нанонитей над образцом и свисающих за его пределы, что может быть связано с малым количеством вещества. В процессе изучения нанонитей (рис.7) с помощью оптического микроскопа замечено распространение лазерного излучения вдоль нанонитей, что характерно для совершенного кристалла карбида кремния. Проведение АСМ-исследований данного образца вызвало определенные трудности, так как нанонити не закреплены на поверхности подложки и имеют значительную упругость и гибкость. На полученном АСМ-изображении нанонить скручена, однако в начале исследования она была прямой. На данный момент образование таких нанонитей можно описать переосаждением атомов подложки [15].

Образец №1 демонстрирует рост монокристаллов. Спектры комбинационного рассеяния показывают материал, отличающийся от карбида кремния в этих кристаллах. Проведено несколько идентичных процессов роста, они соответствуют спектрам 2, 3, 4, 5, 6 на рис.3. Спектры 2, 3, 4 соответствуют кристаллам, изображенным на рис.8,б,в, спектры 5 и 6 – кристаллу на рис.8,а.

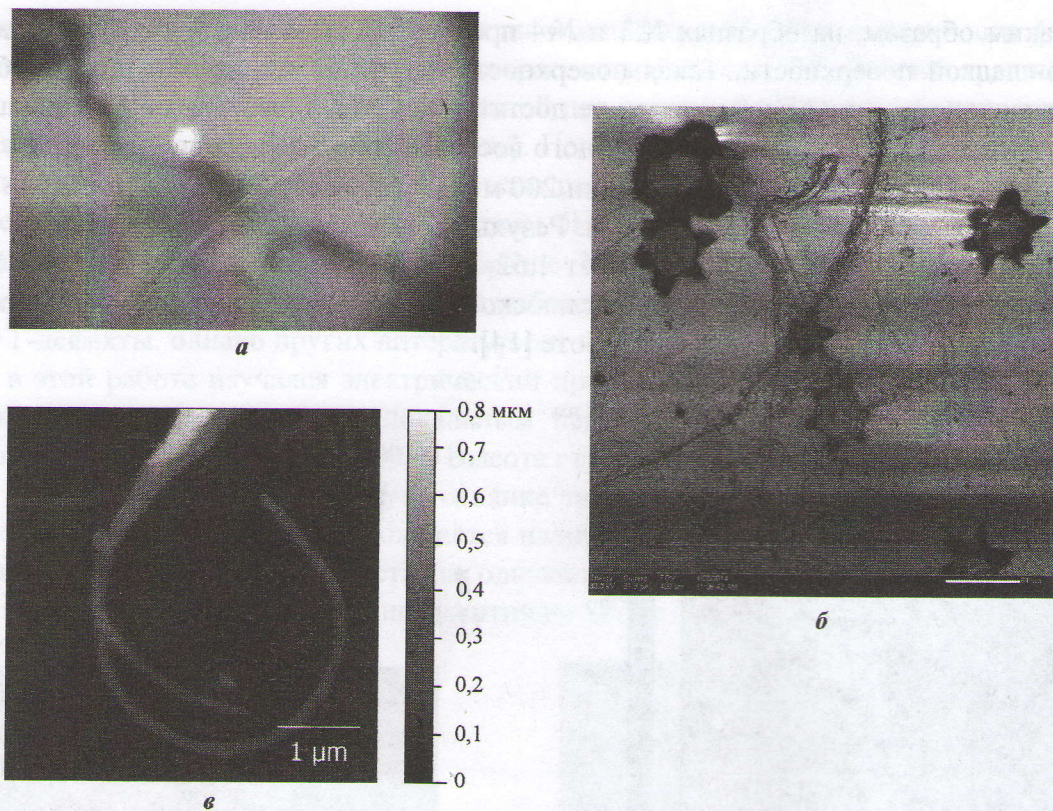


Рис.7. Образец №2: *а* – фотография, сделанная оптическим микроскопом; *б* – изображение, полученное во вторичных электронах ионного пучка; *в* – АСМ-изображение поверхности карбида кремния

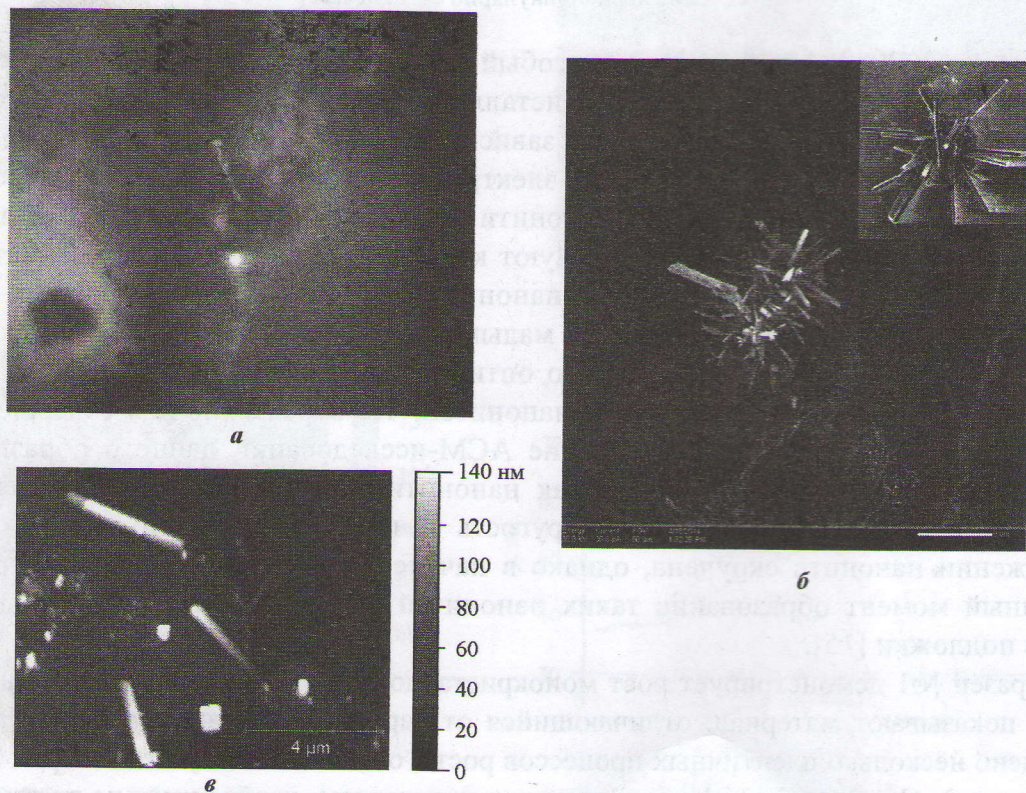


Рис.8. Образец №1: *а* – фотография, сделанная оптическим микроскопом; *б* – изображение, полученное во вторичных электронах ионного пучка; *в* – АСМ-изображение поверхности карбида кремния

Спектр 4 соответствует молибденовому нагревателю, покрытому силицидной пленкой, спектр 2 – свисающему кристаллу, а спектр 3 – кристаллу на поверхности SiC. На спектрах 2, 3 и 4 наблюдаются схожие пики возбуждения комбинационного рассеяния. Подтверждение наличия дисилицида молибдена по спектрам комбинационного рассеяния оказалось затруднительным ввиду отсутствия достоверных литературных данных. Однако спектры идентичны сульфиду молибдена, имеющему подобную кристаллическую решетку. Проведены дополнительные исследования молибденового нагревателя. С помощью рентгеновского дифрактометра сняты спектры 2θ . Рентгеновские рефлексы при дифрактометрии согласно работе [16] соответствуют α -MoSi₂. Данные кристаллы обладают тетрагональной сингонией с параметрами ячейки $a = 0,3197$ нм, $c = 0,787$ нм, что соответствует полученным данным. Механизм роста таких кристаллов проходит по стандартной методике газ – жидкость – твердое вещество. Вначале с подложки испаряются атомы кремния, а с нагревательного столика – атомы молибдена, которые, взаимодействуя над образцом и оседая обратно на поверхность, образуют каплю расплавленного вещества. Из капли в последующем вырастает кристалл при затвердевании (см. рис.8).

Размеры кристалла в большинстве случаев не превышают 5 мкм в длину, а сечение кристаллов сильно варьируется, но соотношение сторон остается неизменным 1/2,5. Кристаллы обладают высокой прочностью и малой гибкостью в отличие от нанонитей. В процессе атомно-силовой микроскопии выявлена возможность отделения единичного кристалла от поверхности подложки и прикрепления его к зонду микроскопа. Таким образом, предложено реализовать технологию многоцветных острых зондов с возможностью их смены, не заменяя сам держатель зонда.

Спектры 5, 6 (см. рис.3) отличаются от спектров силицидов молибдена, поскольку на данных образцах вместо молибдена использовался вольфрам в качестве материала, поглощающего ИК-излучение. Предполагалось, что можно наблюдать силициды вольфрама на поверхности образца совместно с силицидами молибдена, а также их оксидами (см. рис.6). Поскольку рентгеновский дифрактометр невозможно сфокусировать на единичном кристалле, не удалось дополнительно установить природу спектров комбинационного рассеяния.

Таким образом, разработана методика высокотемпературного травления карбида кремния 6H-SiC (0001) и установка для реализации данной методики. Предложенная методика позволяет использовать коммерчески доступные пластины карбида кремния отечественного производства для проведения процессов эпитаксиального роста различных материалов, таких как графены, гетероструктуры на основе нитридов алюминия и галлия. Данная поверхность пригодна для выполнения калибровок z -перемещений подвижки атомно-силового микроскопа. В ходе отработки методик получены новые данные о возможных наноразмерных формированиях в виде нанонитей и нанокристаллитов с высоким аспектным соотношением, отличающихся упругостью, прозрачностью в оптическом диапазоне. Выявлен побочный процесс создания наноразмерных кристаллов дисилицида молибдена при высокотемпературном отжиге карбида кремния в водороде на молибденовом нагревателе, влияющий на качество обрабатываемых образцов карбида кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.575.21.0019) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (грант № 14.Y30.14.1922-MK).

Литература

1. Electric field effect in atomically thin carbon films / *K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al.* // Science. – 2004. – Vol. 306 (5696). – P. 666–669.
2. *Yi zhang, Luyao Zhang, Chongwu Zhou.* Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications // Accounts of chemical research. – 2013. – Vol. 46. – № 10. – P. 2329–2339.
3. *Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki.* Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – № 16. – P. 3501–3511.
4. A direct transfer of layer-area graphene / *William Regan, Nasim Alem, Benjamin Alemán et al.* // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96. – P. 113102.
5. Graphene field-effect transistors based on boron–nitride dielectrics / *Inanc Meric, Cory R. Dean, Nicholas Petrone et al.* // Pro. of the IEEE. – 2013. – Vol. 101. – N 7. – P. 1609–1619.
6. *Лучинин В.В., Таиров Ю.М.* Отечественный карбид кремния // Изв. вузов. Электроника. – 2011. – № 6. – С. 3–26.
7. Formation and evolution of micropipes in SiC crystals / *S. Lin, Z. Chen, Y. Yang et al.* // CrystEngComm. – 2012. – Vol. 14. – P. 1588–1594.
8. Step formation on hydrogen-etched 6H-SiC{0001} surfaces / *Nie Shu, Lee C.D. Feenstra, Randall M.Ke et al.* // Surf. Sci. – 2008. – Vol. 602. – P. 2936.
9. *Shenghuang Lin, Zhiming Chen, Lianbi Li, Chen Yang.* Effect of impurities on the Raman scattering of 6h-sic crystals // Materials Research. – 2012. – № 15(6). – P. 833–836.
10. Автоэмиссия из наноструктур на основе карбида кремния и влияние на нее образующихся суб-оксидных SiO_x-покрытий. II. Эмиссионные свойства SiC-нанопротрузий. Обзор / *П.Г. Бобовников, А.С. Ермаков, И.В. Матюшкин и др.* // Изв. вузов. Электроника. – 2013. – № 5(103). – С. 3–13.
11. *Sutter P.* Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene // Nature materials. – 2009. – Vol. 8. – P. 171–172.
12. Step formation on hydrogen-etched 6H-SiC{0001} surfaces / *S. Nie, C.D. Lee, R.M. Feenstra et al.* // Surface Science. – 2008. – Vol. 602. – P. 2936–2942.
13. *Карачинов В.А.* Отрицательные кристаллы карбида кремния // ЖТФ. – 2002. – Т. 72. – Вып. 4. – С. 60–65.
14. Применение структурированных атомными ступенями поверхностей 6H-SiC (0001) для калибровки наноперемещений в сканирующей зондовой микроскопии / *М.С. Дунаевский, И.В. Макаренко, В.Н. Петров и др.* // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – Вып. 1. – С. 98–104.
15. Triangular prism-shaped p-type 6H-SiC nanowires / *Fengmei Gao Wei Feng, Guodong Wei, Jinju Zheng et al.* // CrystEngComm. – 2012. – Vol. 14. – P. 488.
16. *Malek Ali, Marwa Liwa.* Modification of parameters in mechanochemical synthesis to obtain α- and β-molybdenum disilicide // Advanced Powder Technology. – 2013. – Vol. 24. – P. 183–189.

Статья поступила
21 мая 2014 г.

Кондрашов Владислав Андреевич – аспирант научно-образовательного центра (НОЦ) «Зондовая микроскопия и нанотехнология» МИЭТ. *Область научных интересов:* зондовая микроскопия, нанотехнология и наноэлектроника, высокотемпературные процессы. **E-mail:** kondrashovva@mail.ru

Розанов Роман Юрьевич – магистрант МИЭТ. *Область научных интересов:* мемристоры, зондовая микроскопия, нанотехнология и наноэлектроника.

Неволин Владимир Кириллович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры квантовой физики и наноэлектроники, руководитель НОЦ «Зондовая микроскопия и нанотехнология» МИЭТ. *Область научных интересов:* зондовая микроскопия, нанотехнология и наноэлектроника.

Царик Константин Анатольевич – кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог НОЦ «Зондовая микроскопия и нанотехнология» МИЭТ. *Область научных интересов:* зондовая микроскопия, нанотехнология и наноэлектроника.