

©1994 г.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ 6H-SiC (0001)

А.Н.Андреев, М.М.Аникин, А.Л.Сыркин, В.Е.Челноков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 13 июля 1993 г. Принята к печати 1 ноября 1993 г.)

Методами оже-спектроскопии исследовано влияние ионно-плазменного травления в плазме аргона и азота, реактивного ионно-плазменного травления в плазме SF_6 и CF_4 , химического травления и химического удаления окисла с предварительно окисленного образца на степень разупорядоченности и стехиометрический состав 6H-SiC (0001).

Показано, что ионно-плазменное травление приводит к полному разрушению связей Si-C на поверхности. Обработка всеми остальными способами приводит в основном к нарушению стехиометрического состава. Исследовано влияние прогрева и облучения электронами на отношение C/Si после обработки. Установлено, что изменение стехиометрического состава при прогреве существенно зависит от способа предварительной обработки.

При формировании приборных структур на основе карбида кремния используются различные способы обработки поверхности. Различия механизмов взаимодействия с SiC обуславливает различия в структуре и свойствах поверхности. С точки зрения технологии полупроводниковых приборов состояние и свойства поверхности являются важным фактором при создании поверхностно-барьерных структур, формировании омических контактов, подготовке поверхности под эпитаксиальное наращивание, определяют токи утечки $p-n$ -переходов и т.п.

Отметим, что конкретный способ обработки поверхности определяет характер ее взаимодействия с атмосферными газами после окончания процесса. В технологических операциях часто используется именно такая поверхность, состояние которой окончательно определено в результате взаимодействия с атмосферой.

Наиболее важной задачей работы явилось исследование стехиометрического состава и степени разупорядоченности поверхности, состояние и свойства которой определились обработкой и последующим взаимодействием с атмосферой.

Нами использованы следующие способы обработки поверхности:

— ионно-плазменное травление (ИПТ) в плазме аргона и азота;

— реактивное ионно-плазменное травление (РИПТ) в плазме SF_6 и CF_4 ;

— химическое травление (ХТ) в расплаве щелочи (КОН);

— удаление окисной пленки в плавиковой кислоте с предварительно окисленного образца.

В качестве образцов использовались подложки карбида кремния политапа 6Н с ориентацией (000 $\bar{1}$), выращенные методом Лели.

Контроль за состоянием поверхности осуществляется на оже-спектрометре 09 ИОС-3 с анализатором типа «цилиндрическое зеркало». Исследуемый образец размещался в вакуумной камере УСУ-4. В процессе работы вакуум поддерживался на уровне не хуже $1 \cdot 10^{-7}$ Па. В установке предусматривалась возможность прогрева образца и обработки его пучком электронов с помощью электронной пушки.

1. ИПТ в плазме аргона и азота

ИПТ осуществлялось в плазме высокочастотного тлеющего разряда на плазмотроне ПОП-105 А в стандартных условиях [1]: поток рабочего газа составлял $(1 \div 2) \cdot 10^{-7}$ м³·с⁻¹ при давлении $7 \cdot 10^{-1} \div 7 \cdot 10^{-2}$ Па. Удельная мощность, отдаваемая в реактор — $20 \div 50$ Вт·см⁻². Скорости травления — $1.4 \cdot 10^{-3}$ мкм·с⁻¹ и $0.8 \cdot 10^{-3}$ мкм·с⁻¹ в аргоне и азоте соответственно. Образцы размещались на заземленном водоохлаждаемом электроде. Разряд возбуждался индуктивно. Затем в течение 5 ÷ 10 мин после обработки образец загружался в шлюз высоковакуумной камеры.

Исходные дифференциальные оже-спектры, полученные после ИПТ 6Н-SiC (000 $\bar{1}$) в плазме аргона и азота, практически идентичны (рис. 1, а, 2, а). Ряд линий в диапазоне энергий 60 ÷ 80 эВ представляет собой LVV-спектр кремния. Тонкая структура и энергетическое положение линий спектра свидетельствует о том, что кремний связан с кислородом. [2]. Наличие связей Si-O мы объясняем тем, что кремний на разупорядоченной после ИПТ поверхности SiC в момент перегрузки в сверхвысоковакуумную (СВВ) камеру взаимодействует с атмосферным кислородом. Образование связей Si-O свидетельствует о том, что после ИПТ все связи Si-C нарушены. В обычных условиях окисления 6Н-SiC (000 $\bar{1}$) при комнатной температуре не происходит (см. п. 3; [3]).

Форма линии с энергией 272 эВ характерна для свободного углерода [2]. Происхождение этой линии связано как с разрушением связей Si-C, так и с загрязнением образца при перегрузке.

Кроме того в спектрах образцов присутствуют кислород (KLL-спектр в диапазоне 450 ÷ 510 эВ), азот (378 эВ), а в ряде случаев и железо, медь, никель. Наличие последних элементов связано с распылением материала держателя подложек.

Вообще говоря, одновременное присутствие в спектрах линий кремния, азота и кислорода требует специального обсуждения, так как возможно не только образование соединений типа SiO_x, но и более прочных соединений типа SiO_xN_y (оксинитридов). Однако известно, что пленки SiO_x легко разрушаются при определенных условиях под воздействием электронного пучка [4], при этом происходит десорбция кислорода и образование связей Si-Si, что приводит к появлению в спектре одиночной линии с энергией 92 эВ.

Дифференциальные оже-спектры, полученные после облучения поверхности SiC электронами (энергия электронов — 640 эВ, поток —

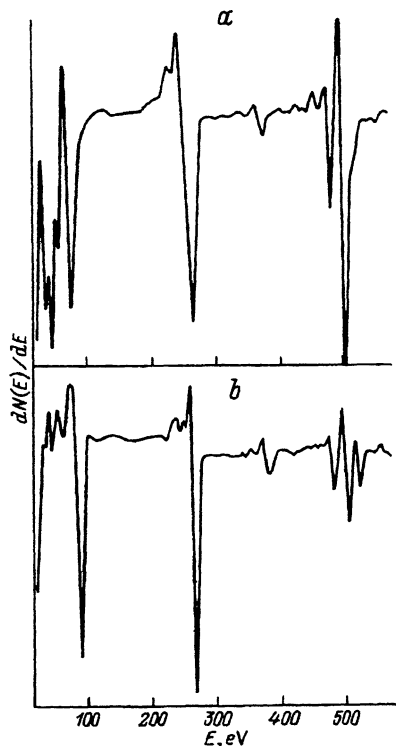


Рис. 1. Дифференциальные оже-спектры $6H\text{-SiC}$ (0001) после ИПТ в плазме аргона: *a* — непосредственно после обработки; *b* — после бомбардировки электронами с энергией 640 эВ и потоком $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в течение 10 мин.

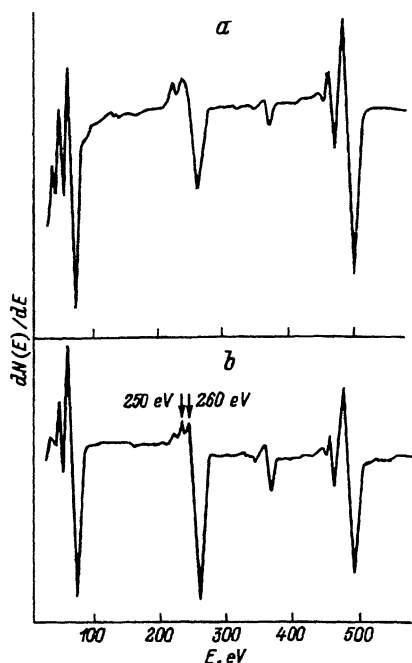


Рис. 2. Дифференциальные оже-спектры $6H\text{-SiC}$ (0001) после ИПТ в плазме азота: *a* — непосредственно после обработки; *b* — после 10 мин бомбардировки электронами с энергией 640 эВ и потоком $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в течение 10 мин.

$2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) представлены на рис. 1, *b*, 2, *b*. Наиболее интересными являются изменения в тонкой структуре линий углерода и кремния. Общей для спектров является форма *KLL*-линии углерода, в структуре которой хорошо заметны характерные особенности с энергиями 250 и 260 эВ. Появление последней (260 эВ) обычно обусловлено наличием на поверхности углерода, связанного с кремнием [5]. Происхождение первой объясняется присутствием свободного углерода (связь C-C). Структура линий, связанных с кремнием, существенно различается. При ИПТ в плазме аргона в спектре появляется линия кремния, по форме аналогичная линии кремния в связи Si-Si. Однако энергетическое положение (90 эВ) характерно для связи Si-C. Это объясняется тем, что кремний, образующийся при разрушении SiO_2 , взаимодействует с углеродом. Исходя из того, что поверхностный слой карбида кремния формируется путем разложения аморфного SiO_2 и дальнейшего взаимодействия кремния с углеродом, маловероятно образование монокристаллического слоя на поверхности. Восстановление поверхностной структуры термическим отжигом наблюдали авторы [6] после

предварительной бомбардировки $6H\text{-SiC}(000\bar{1})$ ионами аргона под малыми углами.

В случае ИПТ в плазме азота последующее облучение поверхности электронами в СВВ камере практически не изменяет форму LVV-спектра кремния. Можно предположить, что в состав пленки входят оксинитриды, прочность связей в которых выше, чем в SiO_2 .

Термический отжиг образцов после ИПТ в плазме азота при температуре порядка 500°C не приводил к изменению химического состояния элементов на поверхности.

Таким образом, характерной особенностью ИПТ в плазме азота и аргона является практически полное разрушение связей Si-C . При этом в случае обработки в аргоне связи Si-C могут быть восстановлены.

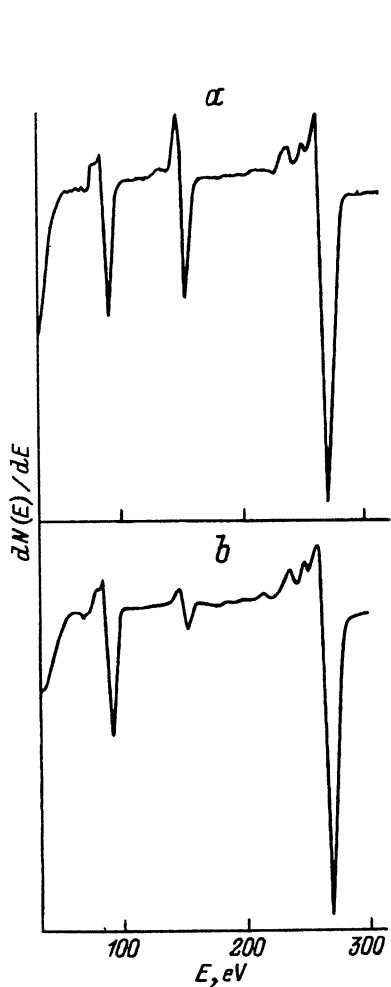


Рис. 3. Дифференциальные оже-спектры $6H\text{-SiC}(000\bar{1})$ после РИПТ в плазме SF_6 : *a* — непосредственно после обработки; *b* — после отжига в течение 15 мин при $T = 500^\circ\text{C}$.

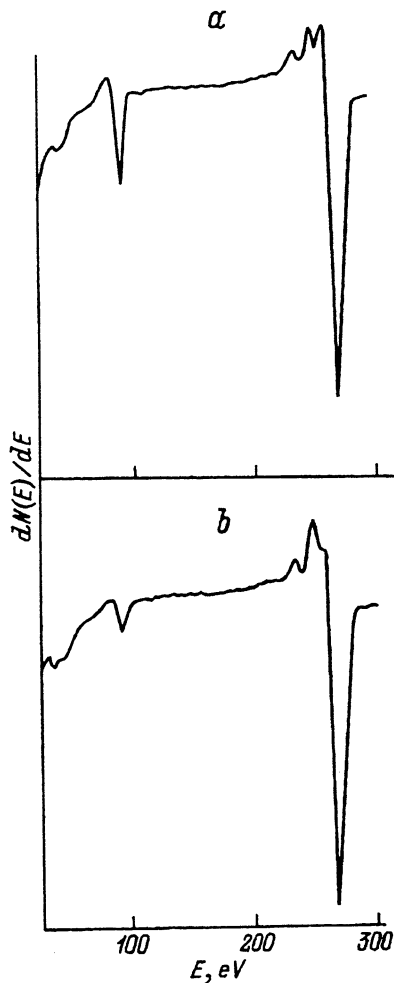


Рис. 4. Дифференциальные оже-спектры $6H\text{-SiC}(000\bar{1})$ после РИПТ в плазме CF_4 : *a* — непосредственно после обработки; *b* — после отжига в течение 15 мин при $T = 500^\circ\text{C}$.

2. РИПТ в плазме SF₆ и CF₄

РИПТ проводилось в аналогичных ИПТ условиях с использованием в качестве рабочих газов SF₆ и CF₄ [7]. Скорости травления — $2 \cdot 10^{-2}$ мкм·с⁻¹ и $1 \cdot 10^{-3}$ мкм·с⁻¹ в плазме SF₆ и CF₄ соответственно.

По сравнению с ИПТ в плазме аргона и азота состояние поверхности после РИПТ находится на качественно новом уровне (рис.3, а,4,а). Тонкая структура и энергетическое положение линий кремния (90 эВ) и углерода (272 эВ) свидетельствуют о наличии связей Si-C. Как видно из спектра, на поверхности присутствует также небольшое количество кислорода, наличие которого связано с загрязнением поверхности.

При обработке в плазме SF₆ в спектрах присутствует линия серы (151 эВ). Интенсивность линии серы уменьшается почти в 3 раза после отжига образцов при температуре порядка 500° С (рис. 3, б). С учетом низких температур отжига это может быть объяснено удалением адсорбированной серы с поверхности образца. Оставшаяся после отжига часть серы, по-видимому, имплантирована в карбид кремния. Отношение содержания углерода и кремния C/Si при таком прогреве не меняется.

Следствием РИПТ в плазме, содержащей углерод (CF₄), является большая по сравнению со случаем SF₆ величина отношения C/Si. При прогреве таких образцов отношение C/Si быстро растет даже при температурах, существенно меньших 500° С (рис. 4,б).

3. ХТ в расплаве КОН

Травление проводилось аналогично [8] при $T = 500^\circ \text{C}$. ХТ в расплаве щелочи позволяет получить чистую поверхность карбида кремния, загрязненную лишь следами кислорода (рис. 5,а). Как видно из рисунка, в спектре углерода отсутствует тонкая структура, причиной

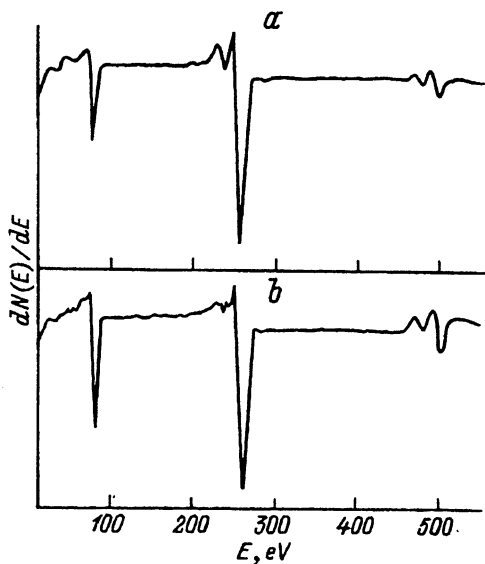


Рис. 5. Дифференциальные оже-спектры 6H-SiC (0001) после ХТ в КОН (а) и после обработки, включающей окисление (б).

появления которой является свободный углерод, образующийся в результате разрушения связей Si-C, и поверхностные загрязнения. Тем не менее имеет место обогащение поверхности углеродом.

В зависимости от условий травления отношение C/Si на поверхности при термическом отжиге до температуры 500° С может увеличиваться, оставаться неизменным и уменьшаться. В последнем случае C/Si может измениться почти в 2 раза, при этом состав на поверхности наиболее близок к стехиометрическому. Так как отсутствует подпитка кремнием извне, приближение к стехиометрическому составу, вероятно, связано с диффузией кремния из объема образца.

Окисление с последующим удалением окисла в плавиковой кислоте

Предварительное окисление проводилось аналогично [3] в потоке влажного аргона при температуре 1200° С в течение 12 ч. Дифференциальный оже-спектр, полученный после удаления окисной пленки, приведен на рис. 5, б. Из сравнения спектров, полученных после обработки всеми ранее рассмотренными способами, видно, что величина C/Si в случае обработки, включающей окисление, минимальна. Однако при прогреве до 500° С наблюдалось нарушение стехиометрии поверхности (рост отношения C/Si в 1.2–1.3 раза), что связывается с особенностями формирования приповерхностного слоя при окислении.

Таким образом, все рассмотренные способы обработки по состоянию поверхности 6H-SiC (0001) можно разделить на две основные группы: 1) способы, приводящие к полному разрушению приповерхностного слоя (ИПТ) и 2) способы обработки, после которых связи Si-C в той или иной степени сохраняются. При этом после ИПТ в плазме аргона возможно восстановление связей SiC под воздействием облучения электронным пучком.

Методы 2-ой группы по влиянию отжига на отношение C/Si делятся на: методы с возможностью уменьшения отношения C/Si (ХТ в КОН), безразличные к отжигу (РИПТ в SF₆, ХТ в КОН) и методы с возможностью увеличения величины C/Si (РИПТ в CF₄; ХТ в КОН; метод, включающий окисление).

Работа выполнена при поддержке Министерства Обороны США.

Список литературы

- [1] Б.С. Данилин, В.Ю. Киреев. Ионное травление микроструктур. Сов. радио (1979).
- [2] L.E. Davis, N.C. Macdonald, P.W. Palmberg, G.R. Reach, R.E. Weber. Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Minesota (1976).
- [3] L. Muehlhoff, M.J. Bozak, W.J. Choyke, John T.Yates. J. Appl. Phys., **60**, 2558 (1986).
- [4] J.S. Johannesen, W.E. Spaser, Y.E. Strausser. J. Appl. Phys., **47**, 3028 (1976).
- [5] L. Muehlhoff, M.J. Bozak, W.J. Choyke, John T.Yates. J. Appl. Phys., **60**, 2842 (1986).
- [6] F. Bozco, L. Muehlhoff, M. Trenary, W.J. Choyke, John T.Yates. J. Vac. Sci. Techn. A, **2**, 1271 (1984).
- [7] И.В. Попов, А.Л. Сыркин, В.Е. Челноков. Письма ЖТФ, **12**, 240 (1985).
- [8] М.И. Карклина, Д.Т. Саидбеков. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **8**, 378 (1972).

Редактор Л.В. Шаронова