

06

Эпитаксиальный карбид кремния на 6-дюймовой пластине кремния

© С.А. Кукушкин, А.В. Лукьянов, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: kukushkin_s@yahoo.com

Поступило в Редакцию 19 августа 2013 г.

Представлены результаты по выращиванию пленок карбида кремния на кремниевых пластинах большого диаметра 150 mm (6 дюймов) новым методом твердофазной эпитаксии. Выращенные пленки SiC на пластинах Si были исследованы с помощью спектральной эллипсометрии, SEM-микроскопии, рентгеновской дифракции и метода комбинационного (рамановского) рассеяния. Исследования показали, что слои SiC являются эпитаксиальными по всей поверхности 150-mm пластины. Пластины не напряжены, ровны, без изгибов. Полуширина рентгеновской кривой качания ($\text{FWHM}_{\omega-\theta}$) пластин варьируется в пределах от 0.7° до 0.8° при толщине слоя 80–100 nm. Пластины пригодны для использования в качестве темплейтов для выращивания на их поверхности толстых пленок SiC, AlN, GaN, ZnO и других широкозонных полупроводников стандартными методами CVD, HVPE и MBE.

Карбид кремния (SiC) — один из важнейших полупроводниковых материалов, обладающий рядом уникальных физико-химических свойств [1–9]. Полупроводниковые свойства монокристаллов и пленок SiC широко используются в опто- и микроэлектронике [1,2]. Однако монокристаллы SiC весьма дороги, а пленки SiC не нашли широкого технологического распространения из-за проблем в получении качественных эпитаксиальных слоев большой площади. С. Нишино [10] был одним из первых, кто предложил для выращивания пленок SiC на кремниевых подложках большой площади использовать стандартную методику CVD. В качестве источника углерода и кремния им использовались метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 и смесь $\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$. Легирование акцепторными примесями производилось с помощью V_2H_6 и AlCl_3 . Сочетание стандартного технологического оборудования и стандартных кремниевых подложек большой площади, казалось бы,

открывало большие возможности для коммерческого использования полученных результатов. На основе данного метода были созданы несколько типов полевых транзисторов. Однако параметры этих приборов, как и качество самих пленок, были низкими. Слои карбида кремния, растущие непосредственно на кремнии, содержат большое количество дефектов из-за сильного различия в параметрах кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения [11]. Интерес к получению SiC на Si с годами не остыл, а наоборот, в связи с возможностью использования SiC в качестве буферного слоя для роста пленок GaN значительно возрос [10–13]. В настоящее время различные методы роста пленок SiC на Si интенсивно развиваются, однако до сих пор никому не удалось получить на основе Si эпитаксиальные пленки SiC достаточно высокого качества на подложках большого диаметра. Одна из основных проблем — возникновение сильных изгибов пластин, вызванных упругими напряжениями [9]. Подобные искривления формы пластин не позволяют их использовать для коммерческих целей.

В работах [14–17] предложен теоретически и реализован экспериментально принципиально новый метод выращивания низкодефектных пленок карбида кремния на кремнии. Метод основан на открытии нового механизма релаксации упругих напряжений при росте эпитаксиальных пленок за счет предварительного внедрения в решетку подложки ансамбля нанобъектов — дилатационных диполей, т.е. устойчивых комплексов, состоящих из притягивающихся центров дилатации — атома углерода в межузельной позиции кремния и кремниевой вакансии. Синтез дилатационных диполей осуществляется за счет химической реакции взаимодействия монокристаллического кремния с газообразным монооксидом углерода CO. Показано [16,17], что данная реакция протекает в две стадии. На первой стадии образуется промежуточное соединение — „дилатационные диполи–матрица кремния“. Атомы углерода на этой стадии располагаются в межузельных позициях кремниевой матрицы. На втором этапе реакции промежуточное соединение переходит в карбид кремния, а освободившиеся вакансии сливаются в поры, образующиеся под слоем карбида кремния. Теоретически показано [15], что для кубического кристалла наиболее выгодным является расположение дилатационного диполя перпендикулярно плоскости (111) Si. В этом случае практически вся дилатационная упругая энергия пленки релаксирует за счет одних только диполей, что ведет к высокому качеству пленок карбида кремния. Ориентацию пленки при

этом задает „старая“ кристаллическая структура исходной матрицы Si, а не только поверхность подложки, как это обычно реализуется в традиционных методиках выращивания пленок.

В данной работе представлены результаты работы по выращиванию эпитаксиальных слоев карбида кремния на подложках кремния диаметром 150 mm (6 дюймов) новым методом эпитаксии [13–18].

В качестве подложек для эпитаксии карбида кремния использовались пластины кремния марки КДБ 7-13. Подложки имели ориентацию $\langle 111 \rangle$. Погрешность отклонения от базовой плоскости составляла $0-1^\circ$. Толщина пластины — 0.6 mm, диаметр — 150 mm. Перед выращиванием слоя SiC пластины Si обрабатывались по методике [19]. Данная методика включает в себя удаление оксидного слоя SiO₂ и пассивацию поверхности Si гидридными группами, т.е. образование слоя Si:H на поверхности кремниевой пластины.

Выращивание слоев SiC проводилось в вакуумной печи модели VHT 8/18(22)-GR 1800 производства компании Nabertherm GmbH. Нагрев графитовой камеры объемом 8 литров осуществлялся графитовыми нагревателями. Предварительная откачка осуществлялась турбомолекулярным насосом до давления 10^{-2} Pa. Скорость нагрева и остывания в диапазоне температур 1000–1300°C составляла 30 и 15 K/min соответственно. В камеру осуществлялась подача монооксида углерода с расходом 50–100 sccm. Для стабилизации парциального давления кремния в камеру подавался силан (SiH₄) с расходом 10–20 sccm. Температура в процессе роста слоев SiC составляла 1200–1300°C, а рабочее давление 70–700 Pa. Время нахождения подложек при максимальной температуре составляло 5–30 min. Общее время технологического процесса (от загрузки до выгрузки) составляло 6–8 h. В едином процессе можно одновременно выращивать до 50 слоев SiC на кремниевых пластинах диаметром 150 mm. Процесс роста полностью производился по разработанной технологии [13–18].

На рис. 1 приведено распределение толщины проникновения слоя SiC в Si, синтезированного на пластине Si диаметром 150 mm и измеренного на эллипсометре фирмы VASE™Woollam Inc. в диапазоне 0.7–6.5 eV. Различная интенсивность степени потемнения фона указывает на различную толщину слоя, связанную с неравномерностью распределения газовых потоков в ростовой камере. Для расчета толщины использовалась двухслойная эллипсометрическая модель, описывающая структуру SiC/Si как состоящую из подложки Si, содер-

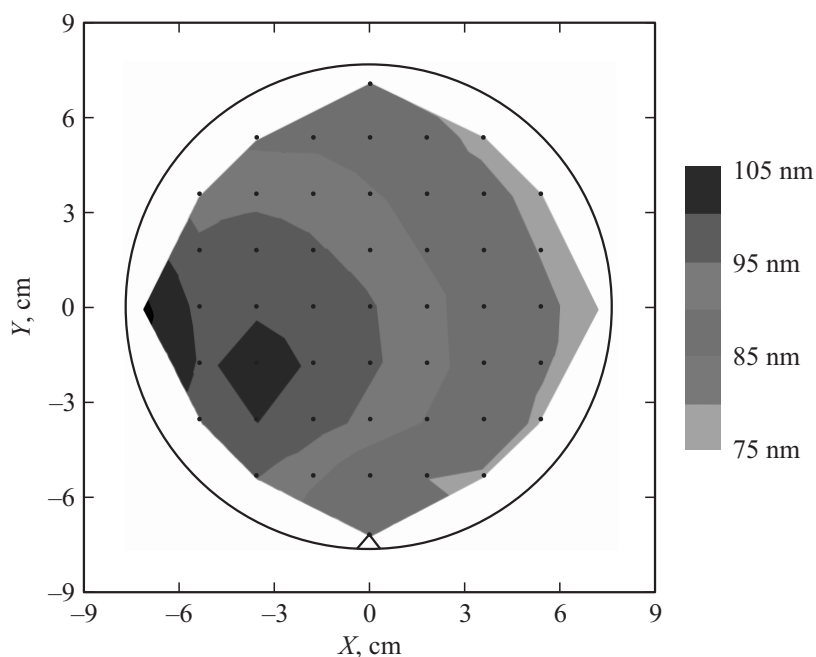


Рис. 1. Распределение толщины проникновения слоя SiC в Si, измеренное на эллипсометре фирмы VASE™ Woollam Inc. в диапазоне 0.7–6.5 eV.

жащей вакансии, переходного слоя SiC + Si и собственно слоя SiC, содержащего дополнительные атомы углерода, по структуре близкие к форме высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) [17]. Как видно из рисунка, толщина полученного слоя SiC варьируется по пластине в пределах 70–100 нм. Отличие от центрально-симметричной картины профиля распределения толщины объясняется особенностями крепления пластин и особенностями ввода–вывода рабочего газа из камеры. Глубина проникновения SiC в Si не влияет на гладкость и равномерность внешней поверхности пленки, поскольку в соответствии с методом [14–17] она затрагивает только внутреннюю часть подложки Si. Поверхность пластины идеально ровная, все различие в толщине определяется глубиной внедрения слоя SiC в кремниевую подложку. Для подтверждения данного вывода были получены SEM-

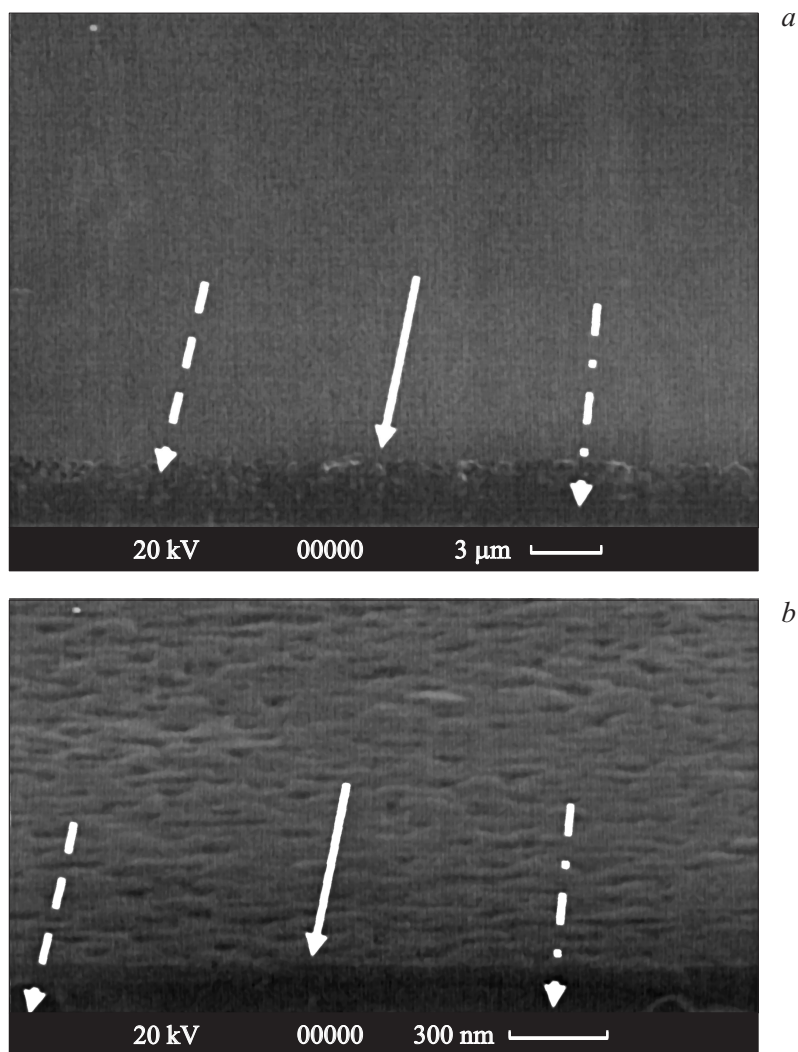


Рис. 2. Типичное SEM-изображение 150-мм пластины Si со слоем SiC. Хорошо видна сплошная, ровная пленка SiC и поры, покрытые слоем SiC; *a, b* — SEM-изображения поверхности слоя SiC при различном увеличении. Сплошная стрелка — слой SiC, штриховая стрелка — поры под слоем SiC, штрихпунктирная — подложка Si.

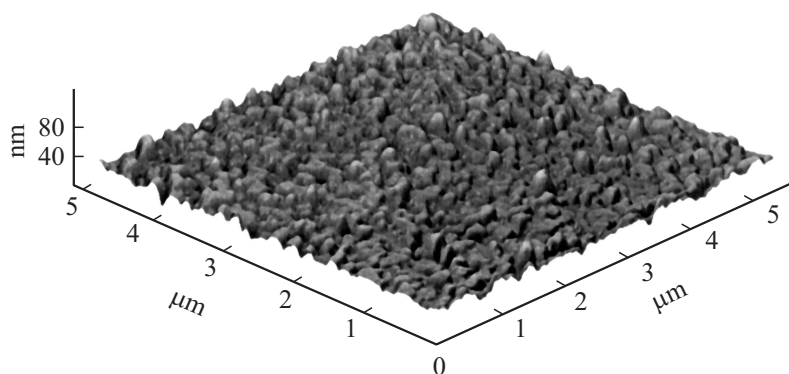


Рис. 3. AFM-микрофотография профиля поверхности размером $5 \times 5 \mu\text{m}$ слоя SiC на Si диаметром 150 mm.

изображения сколов платин SiC на Si. На рис. 2 приведено типичное SEM-изображение 150-mm пластины Si со слоем SiC. На рис. 2 хорошо видна сплошная, ровная пленка SiC и поры, покрытые слоем SiC.

Структура поверхности исследовалась нами с помощью сканирующей зондовой микроскопии. На рис. 3 представлена типичная картина профиля поверхности размером $5 \times 5 \mu\text{m}$. Среднеквадратичная шероховатость, измеренная на полях сканирования 5×5 и $20 \times 20 \mu\text{m}$, составляла 8–10 nm и постоянна по всему диаметру пластины.

Кристаллическое совершенство слоя SiC определялось нами по полуширинам рентгеновских кривых качания (FWHM, $\omega-\theta$), снятых в различных точках поверхности пластины в режиме $\omega-\theta$. Эти данные приведены на рис. 4. Полуширина кривой качания $\text{FWHM}_{\omega-\theta}$ на полувысоте рентгеновской кривой, центрированной при 17.5° , варьировалась в пределах подложки от 0.7° до 0.8° . На рис. 5 представлен спектр комбинационного (рамановского) рассеяния образца, снятый с поверхности пластины. Ширина линии 796 cm^{-1} , соответствующей продольным составляющим фононного спектра (TO) карбида кремния, составляла $6-8 \text{ cm}^{-1}$ в различных участках пластины.

Таким образом, развитая новая технология роста эпитаксиальных слоев карбида кремния позволяет получать буферные слои SiC толщиной около 100 nm на кремниевых пластинах диаметром 150 mm. Нерав-

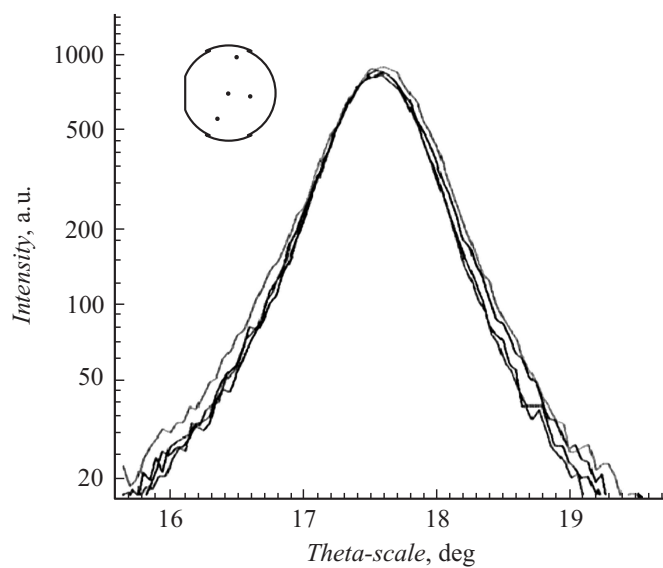


Рис. 4. Рентгенограммы слоя SiC, снятые в режиме ω – θ в различных точках пластины Si, диаметром 150 mm; на верхней вставке точками отмечены участки пластины, в которых снимались дифрактограммы.

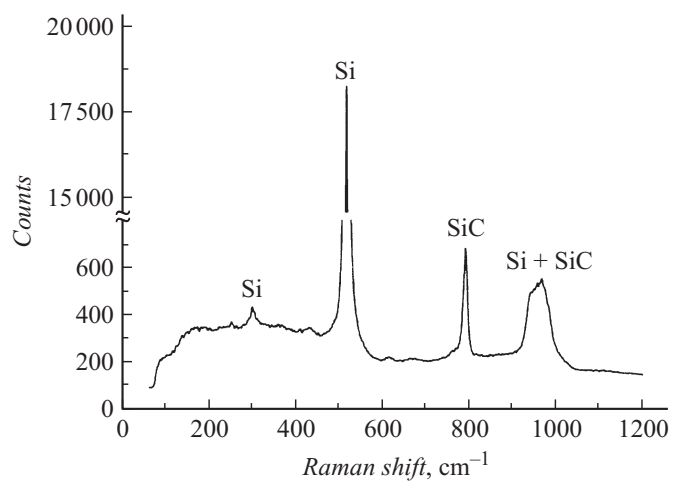


Рис. 5. Спектр комбинационного (рамановского) рассеяния образца, снятый с поверхности Si со слоем SiC.

номерность толщины слоя SiC по поверхности пластины составляет 20–30% при сохранении структурных свойств этих слоев. Поверхность пластины идеально ровная, все различие в толщине определяется только глубиной внедрения слоя SiC в кремниевую подложку. Исследования показали, что слои SiC на Si диаметром 150 nm не уступают по качеству пластинам диаметром 35 mm, полученным нами ранее на Si [20]. Пластины пригодны в качестве темплейтов для выращивания на их поверхности толстых пленок SiC, AlN, GaN, ZnO и других широкозонных полупроводников стандартными методами CVD, HVPE, MBE или другими методиками. Пластины Si со слоем SiC могут быть и новой основой для получения на их поверхности пленок графенов. Пленки SiC на Si большого диаметра могут представлять и самостоятельный интерес как новый материал для микрооптоэлектроники.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Российский фонд фундаментальных исследований (гранты №11-02-00496, № 13-02-12040-офи-м, № 12-02-00935-а), программы президиума РАН № 27 и инновационного центра „Сколково“ (регистрационный номер № 1110023) за поддержку данной работы.

Авторы выражают глубокую признательность С.Г. Жукову за работу по синтезу образцов SiC, М.П. Щеглову и М.А. Яговкиной за рентгенодифракционные исследования кривых качания пленок SiC.

Список литературы

- [1] *Лебедев А.А.* // Химия и жизнь. 2006. № 4. С. 14.
- [2] *Silicon Carbide: A Review of Fundamental Questions and Applications to Current Device Technology* / Ed. by W.J. Choyke, H.M. Matsunami, G. Pensl. V. 1–2. Berlin: Akademie, 1998.
- [3] *Silicon Carbide: Materials Processing, and Devices* / Ed. by Zhe Chuan Feng and Jian H. Zhao. V. 1–2. London, New York. 2004.
- [4] *Fissel A.* // Physics Reports. 2003. V. 379. P. 149.
- [5] *Lebedev A.A.* // Semiconductor Science and Technology. 2006. V. 21. R 17–R34.
- [6] *Лучинин В.В., Таиров Ю.М.* // Современная электроника. 2009. № 7. С. 12.
- [7] *Tschumak E., Tonisch K., Pezold J., As D.J.* // Materials Science Forum. 2009. N 615–617. С. 943.
- [8] *Kwang Chul Kim and Chan Il Park, Jae Il Roh, Kee Suk Nahm, Young Hun Seo* // J. Vac. Sci. Technol. 2001. V. A 19(5). P. 2636–2641.

- [9] Severinov A., Locke C., Anzalone R., Camarda M., Piluso N., La Magna A., S.E. Sadowb, Abbondanzac G., D'Arrigo G., La Via F. // ECS Transactions. 2011. V. 35. N 6. P. 99.
- [10] Nishino S., Powell J.A., Will H.A. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. P. 460.
- [11] Ricciardi C., Aimo Boot E., Giorgis F., Mandracci P., Meotto U.M., Barucco G. // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 238. P. 331.
- [12] Iacopi F., Walker G., Wang L., Malesys L., Ma S., Cuning B., Iacopi A. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 011908.
- [13] Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. Способ изготовления изделия, содержащего кремниевую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности: Патент на изобретение № 2363067, приоритет от 22.01.2008.
- [14] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 7. С. 1188.
- [15] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2013. Т. 2. С. 122–136.
- [16] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. N 2. P. 4909.
- [17] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТП. 2013. Т. 47. В. 12. С. 1575.
- [18] Жуков С.Г., Кукушкин С.А., Лукьянов А.В., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. Способ изготовления изделий, содержащих кремниевую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности, и реактор для осуществления способа: Заявка на изобретение, приоритет от 18.02.2013.
- [19] Калинин И.П., Кукушкин С.А., Осипов А.В. Способ обработки поверхности монокристаллической пластины кремния: Патент на изобретение № 2323503 РФ, приоритет 05.06.2006.
- [20] Сорокин Л.М., Веселов Н.В., Щеглов М.П., Калмыков А.Е., Ситникова А.А., Феоктистов Н.А., Осипов А.В., Кукушкин С.А. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 22. С. 88.