

Влияние высокотемпературного эпитаксиального процесса роста слоев SiC на структуру пористого карбида кремния

© Н.С. Савкина[†], В.В. Ратников, В.Б. Шуман

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

(Получена 4 июля 2000 г. Принята к печати 4 июля 2000 г.)

Приводятся результаты исследования слоев пористого карбида кремния, полученных электрохимическим травлением 6H-SiC при трех значениях плотностей анодного тока. Структура слоев пористого карбида кремния изучалась методами рентгеновской двухкristальной и трехкristальной дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопией до и после высокотемпературного сублимационного роста слоев 6H-SiC. Установлено, что количество пор в структуре не зависит от плотности тока при электрохимическом травлении. Возрастание эффективного диаметра пор с увеличением плотности тока приводит к увеличению пористости структуры. В результате высокотемпературного отжига происходит перестройка структуры без изменения пористости образцов. Перестройка сопровождается слиянием отдельных пор и увеличением их диаметра.

Введение

Непрекращающийся интерес к исследованию свойств пористого кремния и его приборному применению неизбежно ведет к исследованию пористых слоев других полупроводниковых материалов. Среди них большой интерес представляет карбид кремния, благодаря своим термическим, электрическим и механическим свойствам. И хотя пористый карбид кремния (ПКК) известен давно, в основном исследовались его фотолуминесцентные свойства [1–3]. Очень мало работ посвящено исследованию структурных свойств самого ПКК [4,5]. Ранее в работе [6] была показана возможность получения на ПКК качественных пленок 6H-SiC толщиной до 10 мкм методом сублимационной эпитаксии в вакууме.

Цель настоящей работы — сравнительное исследование ПКК до и после высокотемпературного роста тонких (0.5–3 мкм) эпитаксиальных пленок 6H-SiC с помощью рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

Эксперимент

ПКК получают подобно пористому кремнию методом электрохимического анодирования [1,7]. Для экспериментов использовались части коммерческой пластины 6H-SiC ($3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, фирма CREE), разориентированной на 3.5° по отношению к оси c . Противоположные грани пластины имели разную степень обработки. Рабочая грань (0001)Si была полирована, противоположная грань — шлифована. Анодирование осуществлялось в электролите $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$ при освещении поверхности образца источником ультрафиолетового света при трех значениях плотностей тока: 20, 60 и 100 мА/см². Время травления подбиралось из усло-

вия прохождения одинакового заряда через подложки и составляло 15, 5 и 3 мин соответственно.

Рост тонких, толщиной в несколько микрон, эпитаксиальных пленок 6H-SiC на ПКК осуществлялся в вертикальном кварцевом водоохлаждаемом реакторе методом сублимации в вакууме при температуре 2000°C. Технология роста описана ранее в работе [8].

Толщина ПКК и его морфология определялась на сканирующем электронном микроскопе (SEM) по сколу подложки.

Рентгеновские измерения проводились на двух- и трехкristальном дифрактометрах (ДКД и ТКД) и $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении. Оценка пористости образцов проводилась методом рентгеновской абсорбционной порометрии [9] (точность метода $\pm 5\%$) и гравиметрическим методом. Оценка макронапряжений проводилась по измеренным на ДКД радиусам изгиба образцов R и формуле Стоуни [10]. Методика измерения радиуса изгиба основана на регистрации углового смещения пика отражения от образца при его линейном сканировании в пучке рентгеновских лучей [11]. Структурное совершенство слоев контролировалось по поведению угловой ширины дифракционной кривой на половине максимума (FWHM) для симметричного брэгговского отражения (0006). При измерениях на ТКД использовались θ - и $(\theta-2\theta)$ -моды сканирования.

Результаты эксперимента и обсуждение

Сканирующая электронная микроскопия

Измерения толщин ПКК до и после высокотемпературного роста эпитаксиальных слоев проводились на свежеприготовленных сколах исследуемых образцов. На рис. 1, а приведено SEM изображение скола ПКК непосредственно после анодного травления подложки. Как видно из рисунка, не все поры выходят на поверхность образца, подобно тому как описано в работах [4,5].

[†] E-mail: nata.sav@pop.ioffe.rssi.ru
Fax: +7(812) 2476425

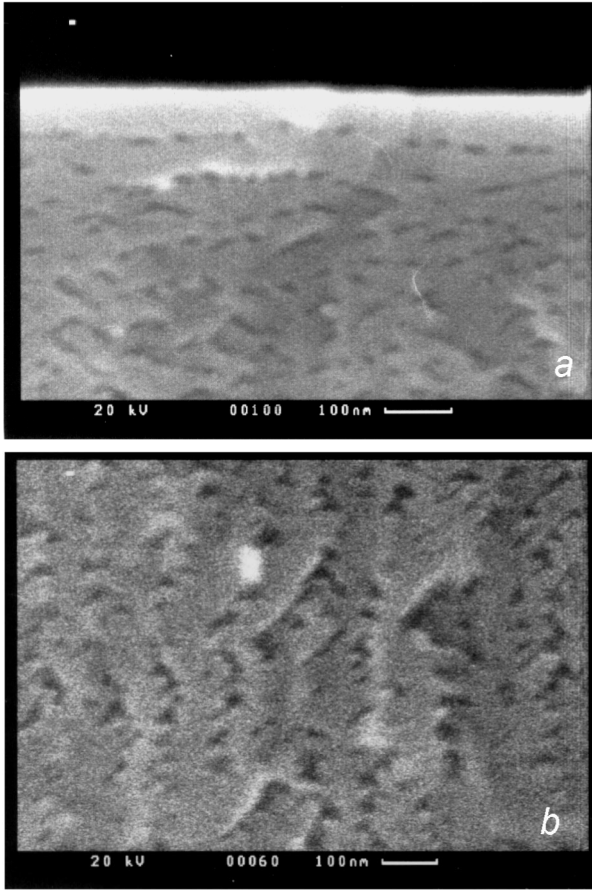


Рис. 1. SEM изображения скола пористого карбида кремния: *a* — вблизи поверхности подложки, *b* — в глубине слоя.

Вблизи поверхности поры располагаются почти параллельно ей. С проникновением в глубь подложки поры выстраиваются в направлении, перпендикулярном поверхности (рис. 1, *b*), и образуют в сечении структуру в виде "елочек". При этом существует четкая граница между подложкой и пористым слоем, позволяющая довольно точно определить толщину пористого слоя. Для данных образцов исходные тол-

щины ПКК при плотностях тока 20, 60 и 100 мА/см² при анодном травлении составляли 26, 18 и 16 мкм соответственно, т. е. скорость роста слоя ПКК нелинейно увеличивалась с ростом плотности тока и составляла 1.73, 3.6 и 5.33 мкм/мин.

Нагрев ПКК в вакууме до 2000°С привел к изменению его структуры для всех трех образцов (рис. 2), особенно вблизи границ ПКК–подложка. Поры не только укрупнились, но и изменилось их сечение. Наибольшие изменения вблизи нижней границы претерпел ПКК, приготовленный при плотности тока 100 мА/см². Верхняя же граница ПКК–(эпитаксиальный слой) для всех образцов выглядит примерно одинаково.

Необходимо отметить, что настоящая технология предусматривает эпитаксиальное полирующее травление образца непосредственно перед ростом эпитаксиального слоя. Сравнения толщин пористых слоев до и после высокотемпературного процесса роста позволяют предположить, что в течение сублимационного травления было удалено 4 мкм пористого слоя. Следовательно, эпитаксиальный рост осуществлялся на ту часть ПКК, где поры выстроены в перпендикулярном направлении к поверхности образца.

Рентгеновская дифрактометрия

Изгиб и макронапряжения в образцах. Значения радиусов кривизны R и рассчитанных из них биаксиальных напряжений σ_a , значения макродеформаций ε_z вдоль нормали к поверхности образца, а также полуширины кривых отражения, полученные на ДКД и ТКД, представлены в табл. 1.

Радиусы кривизны, приводимые в табл. 1, рассчитаны из экспериментально измеренных радиусов с учетом изгиба исходной подложки до процесса роста вследствие разного качества обработки рабочей кремниевой (полированной) и тыльной углеродной (шлифованной) поверхностей подложки.

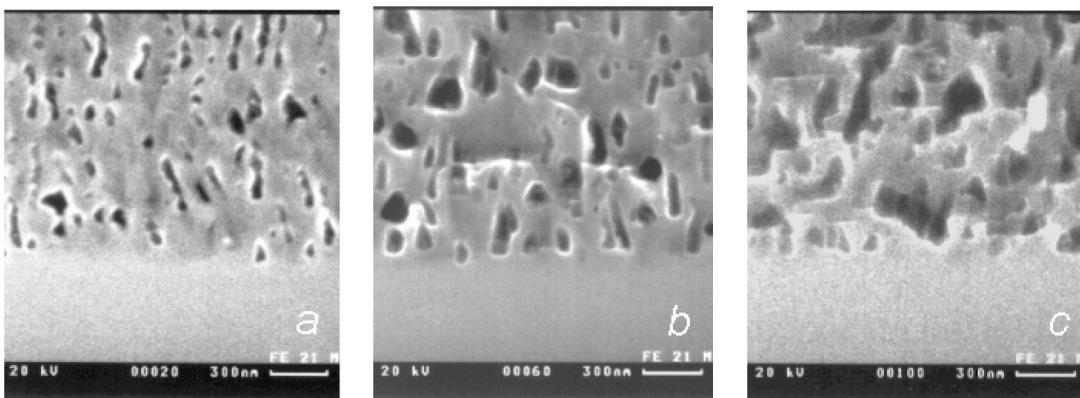


Рис. 2. SEM изображения границ (пористый карбид кремния)–подложка после высокотемпературного роста эпитаксиальных слоев для плотностей анодного тока j , мА/см²: *a* — 20, *b* — 60, *c* — 100.

Таблица 1. Результаты рентгеновских измерений слоев пористого карбида кремния до и после высокотемпературного роста эпитаксиальных слоев

Образец	R, м	σ_a , ГПа	ε_z , 10^{-3}	ДКД	ТКД	
				ω/ω_{ds}	ω_θ , arc sec	$\omega_{\theta-2\theta}$
Исходная подложка	-3.40			22/-	20	6.8
Подложка + эпитаксиальный SiC	+4.07	-1.34	+2.70	22/-	18	5.5
ПКК (20 мА/см ²)	+2.03	-0.21	+0.41	35/2144	34	7.9
ПКК + эпитаксиальный слой SiC	+2.28	-0.20	+0.40	28/1010	25	7.6
ПКК (60 мА/см ²)	+1.82	-0.33	+0.66	37/2059	34	7.5
ПКК + эпитаксиальный слой SiC	+2.14	-0.30	+0.60	30/811	24	6.5
ПКК (100 мА/см ²)	+1.90	-0.36	+0.72	38/1856	37	7.4
ПКК + эпитаксиальный слой SiC	+2.28	-0.42	+0.84	46/683	40	5.9

Примечание. ПКК — пористый карбид кремния (в скобках указана плотность тока при анодировании), ДКД — двухкристалльный дифрактометр, ТКД — трехкристалльный дифрактометр.

При получении слоя ПКК на подложке SiC происходит инверсия знака изгиба подложки (исходно вогнутый образец становится выпуклым). Однако радиусы кривизны образцов с возрастанием плотности тока при анодном травлении практически не изменяются. Рассчитанные по формуле Стоуни биаксиальные тангенциальные напряжения в ПКК являются сжимающими, а рассчитанная по ним деформация вдоль нормали к поверхности образца $\varepsilon_z = \delta d/d$ имеет положительный знак.

При росте на исходной подложке эпитаксиального слоя SiC также изменяется знак изгиба образца, а биаксиальные сжимающие напряжения в таком слое достигают значения $\sigma_a = -1.34$ ГПа.

Рост эпитаксиальных слоев SiC толщиной 0.5–3 мкм на ПКК не изменяет знака изгиба образца, но происходит некоторое увеличение его абсолютной величины в сравнении с ПКК на подложке до роста слоя. Расчет показывает некоторое снижение биаксиальных напряжений в эпитаксиальных слоях на пористом SiC в сравнении с ПКК на подложке для плотностей токов 20 и 60 мА/см². В то же время для плотности тока 100 мА/см² напряжения в эпитаксиальном слое возросли в сравнении с ПКК.

Такое поведение макроизгиба образцов при росте на ПКК тонких эпитаксиальных слоев SiC может быть связано с трансформацией структуры исходно выращенного ПКК. С этим, вероятно, и связано даже некоторое возрастание биаксиальных напряжений в эпитаксиальном слое, выращенном на ПКК (100 мА/см²) с максимальной пористостью. Как упоминалось выше, на этом образце по данным SEM произошли максимальные изменения структуры пористого слоя после отжига в вакууме. Необходимо также отметить и значительно меньшую толщину эпитаксиального слоя в этом случае (0.5 мкм).

В целом биаксиальные сжимающие напряжения в эпитаксиальных слоях на ПКК в 4–6 раз ниже, чем в слое, выращенном на исходной подложке SiC.

Кривые дифракции. В табл. 1 приводятся значения FWHM для ДКД и ТКД схем регистрации дифрагированной интенсивности. В приводимые значения FWHM внесена поправка на кривизну образцов.

Параметры ДКД кривых качания исходной подложки и эпитаксиального слоя SiC на ней совпадают, в то время как более чувствительный метод ТКД показывает незначительное снижение для эпитаксиального слоя полуширин как θ -, так и $(\theta-2\theta)$ -кривых, связанных с микроразориентацией дифрагирующих плоскостей и уровнем микродеформации в направлении нормали к поверхности соответственно. При этом однородность структуры эпитаксиального слоя по площади образца значительно выше, чем подложки.

ДКД кривые качания для всех образцов ПКК на подложке SiC одинаковы по форме и состоят из узкого пика на широкой диффузной "подставке" (рис. 3). Значения FWHM узкого (динамического) пика ω_θ у ПКК более чем в 1.5 раза выше относительно исходной подложки и незначительно растут при возрастании плотности тока. Это неудивительно, так как анодное травление — мяг-

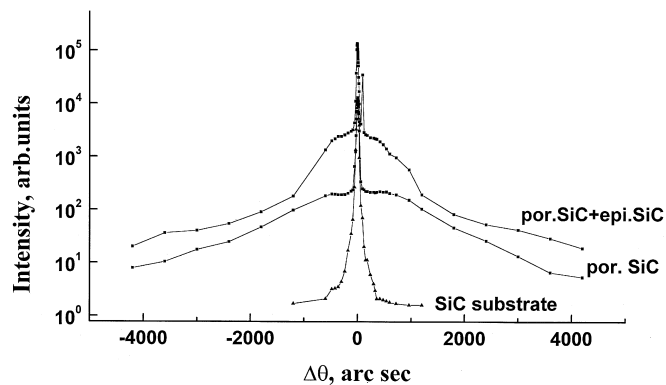


Рис. 3. Кривые качания, измеренные на двухкристалльном дифрактометре; $\text{CuK}\alpha$ (0006). Для наглядности кривые смещены вдоль оси ординат.

Таблица 2. Характеризация слоев пористого карбида кремния до и после высокотемпературного роста эпитаксиальных слоев

	$j = 20 \text{ mA/cm}^2$		$j = 100 \text{ mA/cm}^2$	
	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига
h , мкм	26	22	16	12
P , %	11.3		20	
Ph , % · мкм	294		330	
d , мкм	$22 \cdot 10^{-3}$	$52 \cdot 10^{-3}$	$28 \cdot 10^{-3}$	$77 \cdot 10^{-3}$
V , мкм ³	$0.986 \cdot 10^{-2}$	$4.67 \cdot 10^{-2}$	$0.986 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$
N , см ⁻²	$3 \cdot 10^{10}$	$0.53 \cdot 10^{10}$	$3.25 \cdot 10^{10}$	$0.43 \cdot 10^{10}$
S , мкм ²	1.8	3.59	1.41	2.9

Примечание. h — толщина ПКК, P — гравиметрическая пористость, d — диаметр поры, V — объем поры, N — количество пор, S — поверхность поры.

кий процесс удаления материала при получении пористых образцов, без существенного нарушения кристаллической матрицы исходной подложки. В то же время $(\theta-2\theta)$ -кривые представляют собой узкие симметричные пики, что указывает на отсутствие разницы в постоянной решетки ПКК и подложки для всех плотностей тока.

Широкая низкоинтенсивная часть ДКД кривой качания связана с диффузным рассеянием на пористой структуре [12]. ДКД измерения с узкой щелью перед счетчиком показали, что диффузное рассеяние анизотропно и вытянуто вдоль θ -сканинга, отражая анизотропию формы пор, расположенных вдоль нормали к поверхности. Ширина диффузного пика ω_{ds} дает значение эффективного диаметра пор. Снижение ω_{ds} при возрастании плотности тока отражает факт возрастания этого диаметра (от 0.022 мкм при 20 мА/см² до 0.028 мкм при 100 мА/см²). Форма диффузного пика с плоским максимумом связана с интерференцией между рентгеновскими лучами, рассеянными соседними порами [12].

Последующий рост на ПКК эпитаксиального слоя сопровождается снижением полуширины как узкого, так и диффузного пиков. Так как эпитаксиальные слои тонкие (0.5–3 мкм), дифракционная кривая определяется в основном ПКК под ними. Поэтому изменение параметров дифракционных кривых мы связываем с отжигом образцов ПКК при 2000°C перед эпитаксиальным ростом. Резкое (в 2–3 раза) уменьшение ω_{ds} указывает на перестройку структуры ПКК. Оценки дают возрастание диаметра пор до 0.052 мкм при 20 мА/см² и 0.077 мкм при 100 мА/см².

Изменение формы максимума диффузного пика связано как с перестройкой структуры ПКК, так и с вкладом в регистрируемую кривую качания тонкого эпитаксиального слоя. Дифракционная характеристика последнего затруднена из-за 10–20-кратного превышения толщины ПКК над толщиной эпитаксиального слоя и совпадения их пиков на дифракционной кривой. Однако полуширина динамического пика позволяет утверждать, что структурные характеристики этого слоя не хуже, чем у исходной подложки. Но в отличие от последней эпитаксиальный слой имеет хорошую однородность по площади образца.

Уменьшение глубины проникновения рентгеновских лучей в образец и повышение тем самым вклада тонкого эпитаксиального слоя в регистрируемый сигнал возможно при использовании асимметричных отражений. Измерение рефлекса $10\bar{1}.10$ (угол падения 9°) показало, что при росте эпитаксиального слоя как на исходной подложке, так и на ПКК полуширина этого рефлекса снижается (например, для эпитаксиального слоя на исходной подложке полуширина рефлекса уменьшается с 50 до $40''$), указывая на улучшение кристаллического качества эпитаксиального SiC.

Пористость образцов. Рентгеновские измерения дают значения пористости, близкие к значениям, полученным гравиметрическим способом, и величины эффективного диаметра пор d , полученные в тех же предположениях, что и в работе [12]: 1) форма пор — цилиндрическая, 2) выходы пор на поверхность расположены в виде квадратичной решетки. Зная эти величины, можно определить объем и поверхность одной поры, а также количество пор N , приходящееся на 1 см² поверхности (табл. 2). При расчете мы учли, что объем удаленного SiC остается постоянным для всех трех образцов, так как при анодном травлении заряд, проходящий через подложки, поддерживался постоянным. Это подтверждается тем фактом, что $Ph \approx \text{const}$, где P — пористость слоя, h — его толщина. Очевидно, что $Ph = NV$, где N — количество пор на 1 см² поверхности, V — объем одной поры. Из таблицы видно, что объем поры не увеличивается с ростом плотности тока при анодном травлении, следовательно, и количество пор в данном диапазоне плотностей тока остается постоянным $N \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Отсюда следует, что рост пористости с ростом плотности анодного тока происходит не за счет возрастания количества пор в слое, а за счет увеличения эффективного диаметра пор. Поверхность же поры уменьшается с ростом плотности тока за счет уменьшения толщины пористого слоя с одновременным увеличением диаметра пор.

По рентгеновским данным установлено, что в пределах точности измерений пористость не изменяется при отжиге пористого образца перед ростом на нем

эпитаксиального слоя SiC. В то же время (табл. 2) количество пор снижается, поверхность и объем одной поры вырастают. Этот факт можно объяснить перестройкой структуры ПКК при высокотемпературном отжиге образцов, в результате которой произошло слияние отдельных пор с увеличением их диаметра, что видно на рис. 2. Можно предположить, что структурная перестройка вызвана сублимацией вещества внутри пор, а также существующими в ПКК механическими напряжениями.

Заключение

Проведенные исследования показали, что нагрев пористого карбида кремния до 2000°C и последующий рост на нем эпитаксиального слоя приводят к трансформации исходной структуры ПКК, сопровождающейся слиянием отдельных пор и уменьшением их количества. В то же время снижение в 4–6 раз биаксиальных сжимающих напряжений в эпитаксиальном слое на ПКК, лучшая однородность дифракционных характеристик эпитаксиального слоя по всей площади образца, а также наблюдавшееся ранее [6] снижение на порядок плотности дислокаций в толстом слое дают основания предположить, что такие слои могут найти дальнейшее применение в качестве буферных. Однако надо заметить, что необходимо проведение дальнейших исследований в этом направлении для определения оптимальных режимов создания ПКК и последующего его отжига.

Список литературы

- [1] T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futagi, H. Mimura. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 226 (1994).
- [2] A.O. Konstantinov, A. Henry, C.I. Harris, E. Jansén. *Appl. Phys. Lett.*, **66** (17), 2250 (1995).
- [3] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, Е.Г. Гук, А.Ю. Рогачев. *ФТП*, **31** (4), 420 (1997) [*Semiconductors*, **31** (4), 354 (1997)].
- [4] А.М. Danishevskii, M.V. Zamoryanskaya, A.A. Sitnikova, V.B. Shuman, A.A. Suvorova. *Semicond. Sci. Technol.*, **3**, 1111 (1998).
- [5] S. Zangoie, H. Arwin. *Extended Abstr. of the 2nd International Conference* (Madrid, March 12–17, 2000) p. 117.
- [6] M. Mynbaeva, N. Savkina, A. Zubrilov, N. Sereдова, M. Scheglov, A. Titkov, A. Tregubova, A. Lebedev, A. Kryzhanovski, I. Kotousova, V. Dmitriev. *Mater. Res. Symp. Vol. 587 (C): 2000 Materials Research Society*, 08.6.1.
- [7] J.S. Shor, I. Grimberg, B.-Z. Weiss, A.D. Kurtz. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2836 (1993).
- [8] N.S. Savkina, A.A. Lebedev, D.V. Davydov, A.M. Strel'chuk, A.S. Tregubova, M.A. Yagovkina. *Mater. Sci. Eng. B*, **61–62**, 165 (1999).
- [9] В.В. Ратников. *ФТТ*, **39** (5), 956 (1997).
- [10] G. Stoney. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **82**, 172 (1925).
- [11] G. Rozgonyi, P. Petroff, M. Panish. *J. Cryst. Growth*, **27**, 106 (1974).

- [12] D. Bellet, G. Dolino, M. Ligeon, P. Blanc, M. Krisch. *J. Appl. Phys.*, **71**, 145 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

The effect of high-temperature annealing on the structure of porous silicon carbide

N.S. Savkina, V.V. Ratnikov, V.B. Shuman

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Porous silicon carbide layers obtained by electrochemical etching of 6H-SiC at three levels of current density have been investigated. The structure of layers was studied by means of the x-ray double-crystal and triple-crystal diffractometry methods and the scanning electron microscopy before and after the high-temperature growth of epitaxial 6H-SiC layers by sublimation. It has been found that amount of pores in the structure does not depend on the current density under electrochemical etching. The increase in the pore effective diameter with increase in current density leads to the growth of the structure porosity. High-temperature annealing results in the restructuring without changing the sample porosity. The structure modification is accompanied by coalescence of single pores and simultaneously increasing pore diameters.