

ИВЕНИН С. В., КРЕСТЬЯНСКОВ Ф. Ю.

БЫСТРОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Аннотация. В статье рассматриваются особенности процесса термического окисления карбида кремния, в частности, низкие темпы роста оксидной пленки на поверхности карбида кремния и обсуждаются способы быстрого окисления пластин карбида кремния.

Ключевые слова: карбид кремния, термическое окисление, плёнки SiO₂, нитрирование плёнки, нетермическая активация, фотонный нагрев.

IVENIN S. V., KRESTYNSKOV F. Y.

RAPID THERMAL OXIDATION OF SILICON CARBIDE

Abstract. The article considers the peculiarities of the process of silicon carbide thermal oxidation. Particularly, the authors focus on the low growth rate of oxide film on the surface of silicon carbide. In this connection the methods of rapid oxidation of silicon carbide plates are considered.

Keywords: silicon carbide, thermal oxidation, surface of SiO₂, nitriding of films, non-thermal activation, photon heating.

Уникальные свойства карбида кремния: большая ширина запрещенной зоны, чрезвычайно высокое критическое поле лавинного пробоя, высокая теплопроводность и другие, – делают его перспективным материалом для силовой высокотемпературной электроники.

Наличие собственного окисла, полученного нагреванием образца в окислительной среде, является одним из важных преимуществ карбида кремния перед другими широкозонными полупроводниками. Экспериментально было установлено, что на поверхности карбида кремния при нагревании в атмосфере кислорода образуется пленка SiO₂. Слои SiO₂ на поверхности карбида кремния можно выращивать и в атмосфере водяного пара (влажного кислорода), подобно тому, как это делается на кремнии.

Процесс окисления во влажном кислороде (в парах воды) и в сухом кислороде различается в том, что в случае сухого кислорода диффундирующим веществом через растущую на поверхности полупроводника окисную пленку являются атомы или ионы кислорода. Если это ионы, то рост окисла можно ускорить или замедлить с помощью внешнего электрического поля.

Зависимость скорости роста окисла от внешнего электрического поля была экспериментально подтверждена еще в ранних работах по окислению кремния. Тогда же было показано, что коэффициент диффузии ионов кислорода в кварце (SiO_2) на несколько порядков меньше коэффициента диффузии паров воды (влажного кислорода) при одинаковых условиях [1].

Процесс термического окисления Si и SiC проводят обычно при температурах $1000\div 1200^\circ\text{C}$. Для области высоких температур ($T \geq 1100^\circ\text{C}$) процесс окисления хорошо описывается параболическим уравнением как для Si , так и для SiC . Рост окисла SiO_2 на поверхности полупроводника определяется двумя процессами: скоростью реакции Si и O_2 на границе раздела окисел/полупроводник и скоростью диффузии кислорода (или другого окислителя) к границе раздела. При температурах больше 1100°C ограничивающим фактором является скорость диффузии.

Сравнение процессов термического окисления Si и SiC показывает, что рост окисла на поверхности SiC образцов происходит существенно медленнее. В монографии [2] приведен график зависимости толщины окисной пленки от времени окисления при температуре 1200°C в атмосфере сухого и влажного кислорода (рисунок 1).

Как видно из рисунка 1, для получения окисной пленки толщиной $0,1 \text{ мкм}$ на кремнии требуется меньше 10 минут, а на карбиде кремния больше 300 минут. Средняя скорость роста окисла на $\text{Si} \sim 10 \text{ нм/мин}$, а на $\text{SiC} \sim 15 \text{ нм/час}$.

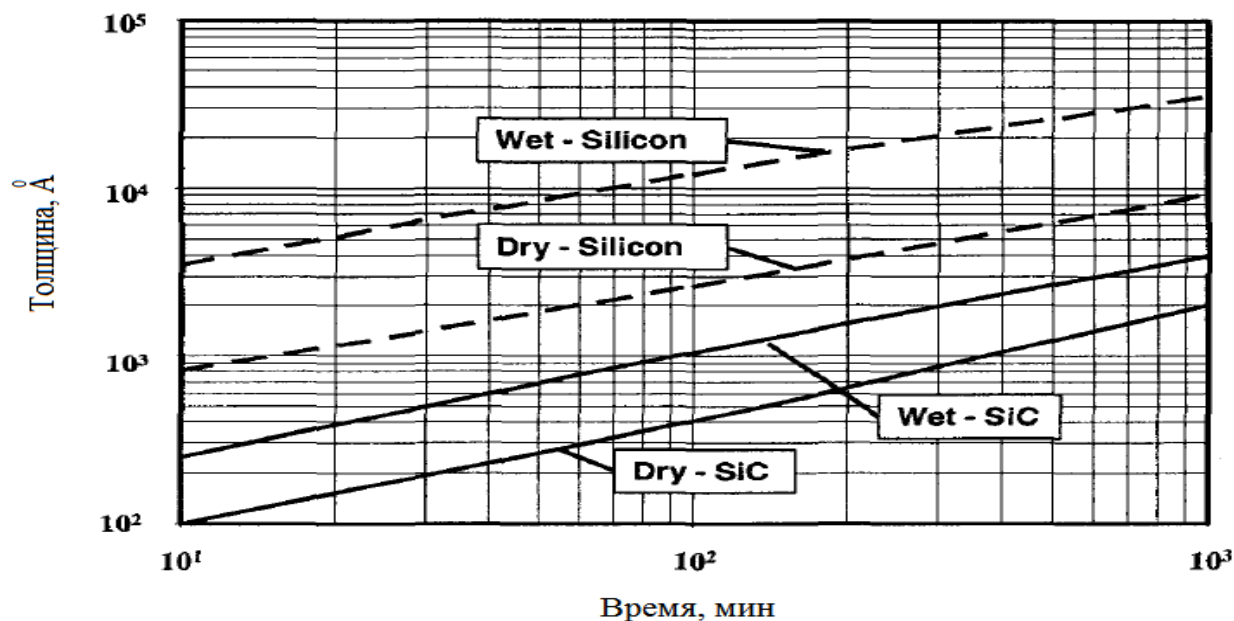
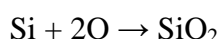
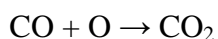
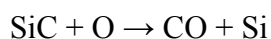


Рис. 1 – Зависимость толщины окисной пленки на Si и на SiC от времени окисления при 1200°C

Исследования свойств и процессов получения окисных пленок на карбиде кремния в последние 10 лет многими авторами показали, что термическое окисление в обычных (классических) печах в кварцевых трубах с резистивным нагревом в потоке сухого кислорода позволяет получать окисные пленки на SiC со скоростью 6-15 нм/час при температуре ~ 1150⁰С. При этом толщины пленок находятся в диапазоне 0,1÷0,2 мкм. По мере увеличения толщины (и времени) окисла, средняя скорость роста уменьшается.

Важно отметить, что скорости окисления SiC на углеродной грани (на С-поверхности) во много раз (почти в 10 раз) больше, чем скорость окисления кремниевой грани. Но при этом и углеродная грань SiC окисляется намного медленнее, чем кристаллы Si.

Процесс образования окисла на поверхности SiC отличается от процесса окисления кремния и может быть описан следующими реакциями [3]:



Термическое окисление SiC включает следующие этапы:

- 1) перенос молекулярного кислорода (или другого окислителя) к окисляемой поверхности;
- 2) диффузия кислорода (или другого окислителя) через пленку окисла к границе раздела SiC/SiO₂;
- 3) реакция кислорода с карбидом кремния на границе раздела;
- 4) обратная диффузия газообразных продуктов реакции окисления (например CO₂) через окисную пленку;
- 5) удаление газообразных продуктов с окисленной поверхности.

В результате, при классическом термическом окислении SiC имеет место и очень малые скорости окисления (и малые толщины при больших затратах времени) и низкое качество окисных пленок, вернее, низкое качество границы раздела SiO₂/SiC.

Для решения этих проблем используются различные технологические приемы. Чтобы увеличить скорость роста окисла на поверхности SiC, окисление проводят при повышенных температурах (до 1400⁰С и выше), проводят предварительную аморфизацию окисляемой поверхности, вводят в состав газа-окислителя различные добавки, осуществляют нетермическую активацию окисления.

Для улучшения свойств границы раздела и удаления углерода из окисной пленки наиболее часто проводят отжиг и нитрирование полученного слоя. Нитрирование проводится либо прямо в процессе роста окисла, либо в процессе отжига в атмосфере азота или азотосодержащего газа. При получении окисной пленки на поверхности SiC в классической печи (кварцевая труба и резистивный нагрев) это довольно затратный процесс.

В качестве альтернативы классическому варианту термического окисления SiC ряд авторов предлагают решить проблемы скорости роста и качества окисных пленок на поверхности SiC, используя нетермическую активацию окисления в так называемом быстром термическом процессе [4, 5].

Процесс окисления в этом случае проводится в печи, в которой нагрев осуществляется с помощью мощных галогеновых ИК-ламп, т. е. высокоэнергетические фотоны используются как источник термической и оптической активации. Такой вариант быстрого термического процесса реализован в высокотемпературной печи для быстрого термического окисления SiC модели AS-One 100 HT производства ANNEALSYS (Франция).

Такая печь обеспечивает очень быстрый нагрев образца ($100\text{-}200^{\circ}\text{C}/\text{c}$) до температуры $\sim 1200^{\circ}\text{C}$. Рабочая камера может быстро продуваться и заполняться необходимыми технологическими газами при низком потреблении этих газов.

Эксперименты по окислению, произведенные в таких печах в режимах быстрого термического окисления и быстрого термического отжига в различных средах, позволили получить скорости роста пленок в диапазоне $3\div 6$ нм/мин, т. е. скорость роста окисной пленки на карбиде кремния приближается к скорости роста окисла на кремнии.

Кроме собственно скорости роста окисной пленки для приборных применений (в особенности в МОП-транзисторах) важно знать и уметь получать и другие параметры окисной пленки: пористость, электрическая прочность, плотность состояний, наличие электрически активных центров на границе раздела.

До сих пор наиболее эффективным методом для пассивации ловушек на границе раздела SiC/SiO₂ и удаления углерода из пленки считается метод нитрирования. Нитрирование структур SiC/SiO₂, либо в процессе роста окисла, либо в процессе отжига после окисления можно проводить и в обычном (классическом) технологическом процессе (окисление в кварцевых печах с резистивным нагревом), но применение быстрого термического процесса, когда используются высокоэнергетические фотоны, позволяет получать пленки высокого качества за существенно меньшее время [6]. Комбинируя преимущества быстрого технологического процесса окисления и отжига с использованием различных сочетаний азот- и кислород-содержащих газов можно получать структуры

SiC/SiO₂ с хорошими свойствами границы раздела и за время на порядок меньшее, чем при классическом термическом окислении.

Наиболее существенным недостатком быстрого термического процесса (окисления и отжига) является невозможность проводить групповую обработку пластин и обеспечивать воспроизводимость параметров процесса. Кроме того, исследование процессов быстрого термического окисления и отжига проводилось на достаточно тонких слоях (десятки нанометров), что недостаточно для многих приборных применений.

Применение технологии быстрого термического окисления и отжига, основанной на фотонной активации технологических процессов, позволяет получать окисные и оксинитридные пленки на поверхности карбида высокого качества и с большими скоростями роста, а коммерчески доступное оборудование дает возможность проводить лабораторные исследования по термическому окислению карбида кремния. Однако для промышленного применения этой технологии требуется более производительное оборудование и исследования быстрых термических процессов применительно к конкретному производству карбид кремниевых приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы технологии кремниевых интегральных схем: окисление, диффузия, эпитаксия / под ред. Р. Бургера и Р. Донована ; пер. с англ.. - М.: Из-во М.: Мир., 1969.
2. Baliga В. J. Silicon Carbide Power Devices. - World Scientific, 2005.
3. Silicon Carbide. Materials, Processing and Applications in Electronic Devices / Edited by Moumita Mukherjee, Published by InTech, 2011.
4. Constant A., Camara N., Godignon P., Berthou M., Camessel J., Decams J.-M. Rapid and efficient oxidation process of SiC by in-situ multiple RTP steps. Silicon Carbide and Related Materials – 2009, Materials Science Forum Vols. 645-648 (2010) – pp. 817-820.
5. Рембеза С. И. Рябинина И.А., Тимохин Д.П. Термическое окисление SiC. Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии // VII Международная конференция. – Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2007. – С.212-216.
6. Das M. K. Recent advances in (0001) 4H-SiC MOS Devices Technology. Silicon Carbide and Related Materials - 2003, Materials Science Forum. – Vols 457-460 (2004).– pp. 1275-1280.