

4H-SiC 衬底电化学氧化行为研究

徐泽栋, 孙文, 刘贵昌, 王立达*

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 为了提高电辅助加工技术用于碳化硅(SiC)衬底的加工效果, 系统地研究了 p 型 4H-SiC 在硫酸钠溶液中的电化学氧化行为。结果表明, 该单晶 SiC 的载流子浓度为 $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, 平带电位为 $0.8 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 。通电后, SiC 被氧化为中间产物, 之后继续氧化为二氧化硅(SiO_2)。在 $0 \sim 9 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 的电位范围内, SiC 的阳极氧化经历 4 个阶段: 活化区、钝化区、过渡区和过钝化区, 且随着电位的增加, 氧化速率增加; 当电位高于击穿电位(约 $7.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$) 即电位处于过钝化区时, SiC 表面钝化膜被破坏且表面发生孔蚀(孔的深度约为 $0.069 \mu\text{m}$)。该结果为提高电辅助加工效果提供参考。

关键词: 电辅助加工; 碳化硅; 电化学氧化; 击穿电位

中图分类号: O649.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S2-0192-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.038

Study on electrochemical oxidation behaviors of 4H-SiC substrate

XU Ze-dong, SUN Wen, LIU Gui-chang, WANG Li-da*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: To improve the effect of the electro-assisted processing technology for the efficient processing of silicon carbide (SiC) substrates, the electrochemical oxidation behavior of p-type 4H-SiC in sodium sulfate solution is systematically investigated. It is found that the current carrier concentration of the single-crystal SiC is $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ and the flat-band potential is $0.8 \text{ V}_{\text{SCE}}$. SiC has been oxidized to intermediate products after powering on and then to silica. At a potential range of 0 to 9 V_{SCE} , the anodic oxidation of SiC experiences four stages: active zone, passive zone, transient zone and tarns-passive zone. The oxidation rate increases as the potential increases. Moreover, the passivation film of SiC surface is destroyed and pitting corrosion occurs with a hole depth of about $0.069 \mu\text{m}$ when the potential is higher than the breakdown potential (about $7.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$), that is, the potential stays in the tarns-passive zone. This result provides a reference for improving the processing effect of electro-assisted processing.

Key words: electro-assisted processing; silicon carbide; electrochemical oxidation; breakdown potential

随着时代的发展和科技的进步, 第 1 代半导体硅(Si)和第 2 代半导体砷化镓(GaAs)的性能已无法满足大功率半导体器件的需求。而第 3 代半导体材料单晶碳化硅(SiC)具有更大的击穿电场、更高的热导率、更高的熔点、更高的电子迁移率和更宽的带隙, 使其适用于大功率电子器件的生产和制造^[1]。SiC 作为理想的衬底材料, 其表面质量对后续的外延生长有很大影响^[2], 获得光滑且无缺陷的 SiC 表面对其在电子器件领域的应用具有重要意义。然而, 由于 SiC 具有极高的硬度、化学惰性和脆性, 导致其加工成本高、产量低, 大大阻碍了 SiC 基半导体器件的发展和应用^[3]。

SiC 衬底的加工主要经过三大步骤: 切片^[4]、研磨^[5]、抛光^[6]。为了提高相关工艺的加工效率和表面质量, 一些电辅助加工技术如电火花加工(EDM)切片^[7]、电解修整辅助磨削(ELID)^[8]、阳极氧化后机械抛光(AOMP)^[9]、电化学机械抛光(ECMP)等

被提出^[10]。这些研究主要利用电化学反应氧化 SiC 为质软的 SiO_2 , 再通过机械作用去除氧化膜, 从而减少 SiC 表面缺陷, 并降低粗糙度。因此, 笔者通过莫特-肖特基(Mott-Schottky)、线性扫描伏安(LSV)、恒电位极化(CP)和恒电位交流阻抗(PEIS)等电化学测试手段, 系统地研究了 SiC 的电化学氧化行为。

1 SiC 的电化学测试及表征

1.1 电化学测试

利用传统的三电极体系进行电化学测试, p 型导电的 4H-SiC 为工作电极(WE), 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(RE), 铂电极为对电极(CE)。工作电极暴露在溶液中的面积为 0.28 cm^2 。在测试前, 采用 $2.5 \mu\text{m}$ 的金刚石抛光膏对晶片进行机械抛光, 然后化学清洗。所有的测试均在 SiC 的 Si 面上进行^[11]。

莫特-肖特基(Mott-Schottky)的测试频率为

收稿日期: 2023-03-17; 修回日期: 2023-06-16

作者简介: 徐泽栋(1998-), 男, 硕士生, 研究方向为 SiC 衬底加工, xzdong123@163.com; 王立达(1979-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为 SiC 晶圆加工, 通讯联系人, ldwang@dlut.edu.cn。

1 kHz,扫描电位范围为 $-0.7\sim 0.9\text{ V}_{\text{SCE}}$,扰动的振幅为 10 mV 。线性扫描伏安法(LSV)测试的扫描范围为 $0\sim 9\text{ V}_{\text{SCE}}$,扫速为 5 mV/s 。在不同的电位下进行 10 min 的恒电位极化测试,对SiC进行电化学氧化。在 9 V_{SCE} 电位下进行连续5组的恒电位交流阻抗(PEIS)测试,频率范围为 $100\text{ kHz}\sim 100\text{ mHz}$,偏振电压为 30 mV 。以上测试均使用法国Bio-logic SP200电化学工作站。实验中,选择 Na_2SO_4 为电解质以避免副反应的发生,电解液的电导率为 1.234 S/m 。所有的测试均在室温下进行,并且每个测试都进行3组平行实验。

1.2 表征

利用X射线衍射仪(XRD,D8 Advance,德国布鲁克公司生产)对4H-SiC衬底进行表征,如图1所示,扫描范围为 $20\sim 80^\circ$,扫速为 $8^\circ/\text{min}$ 。由图1中可以看出,仅在 35.6° 观察到1个强烈的X射线衍射峰,对应于六方晶型的4H-SiC,说明晶片的纯度较好。在电化学氧化实验前后,利用金相显微镜(BX51M,日本奥林巴斯公司生产)放大500倍观察SiC晶片的表面形貌变化。利用X射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB XI+,Thermo Fisher Scientific,英国赛默飞世尔公司生产)表征SiC表面元素组成,测量范围为 $1\text{ 350}\sim 0\text{ eV}$ 。氧化后,用质量分数40%的HF溶液去除氧化层,然后,利用扫描白光干涉仪(SWLI,NewView 9000,美国ZYGO公司生产)表征SiC表面孔的形貌。

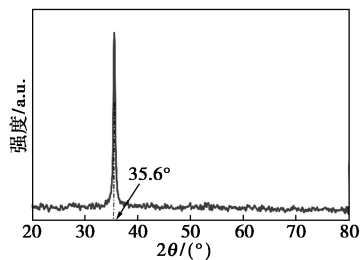


图1 单晶4H-SiC衬底的XRD光谱

2 结果与讨论

2.1 半导体类型及导电性测试

4H-SiC的莫特-肖特基曲线如图2所示。曲线的线性段代表着空间电荷层的多数载流子处于耗尽状态,选择直线段最长的部分做切线,斜率为负,表示该4H-SiC衬底为p型半导体,平带电位为 $0.8\text{ V}_{\text{SCE}}$ 。根据式(1)对图2中的Mott-Schottky曲线的线性部分进行拟合得到斜率,计算出该4H-SiC晶片的载流子浓度为 $2.0\times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$,表明该p

型的4H-SiC载流子浓度相对较高,且有一定的导电性。

$$1/C_{\text{sc}}^2 = - [2/(e\epsilon_0\epsilon_r N_D A^2)](E - E_{\text{FB}} - kT/e) \quad (1)$$

式中: C_{sc} 为空间电荷层电容,F; N_D 为施主浓度, m^{-3} ; A 为样品与电解液的接触面积, m^2 ; ϵ_0 为真空介电常数, $8.85\times 10^{-12}\text{ F/m}$; ϵ_r 为室温下SiC的相对介电常数,对4H-SiC取9.7; E 为施加电位,V; E_{FB} 为平带电位,V; T 为热力学温度,K; k 为玻尔兹曼常数, $1.380\times 10^{-23}\text{ J/K}$; e 为元电荷, $1.602\times 10^{-19}\text{ C}$ 。

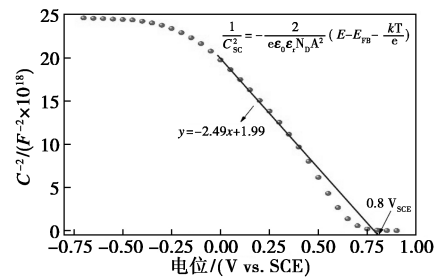
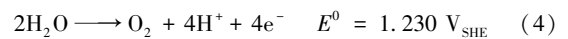
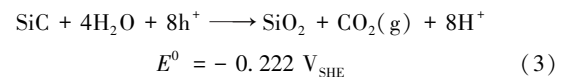
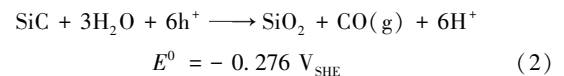


图2 4H-SiC在 Na_2SO_4 溶液中的Mott-Schottky曲线

2.2 电位对SiC电化学氧化的影响

碳化硅作为阳极可能发生的反应如下^[12-13]:



为了研究以上反应发生在SiC表面的电极电位,进行了线性扫描伏安法(LSV)曲线测试,结果如图3所示。在实验过程中没有观察到气泡的产生,表明在 $0\sim 9\text{ V}_{\text{SCE}}$ 的范围内发生的反应主要是SiC被氧化,见式(2)和式(3)。从图3中可以看出,SiC的LSV曲线与一般的金属阳极化曲线相似^[14],可被分为以下4个阶段:a~b($0\sim 4.3\text{ V}_{\text{SCE}}$)为活化区;b~c($4.3\sim 6.3\text{ V}_{\text{SCE}}$)为钝化区;c~d($6.3\sim 7.4\text{ V}_{\text{SCE}}$)为过渡区;d~e($7.4\sim 9\text{ V}_{\text{SCE}}$)为过钝化区。表面氧化物的生成减小了SiC表面的活性面积,导致了钝化

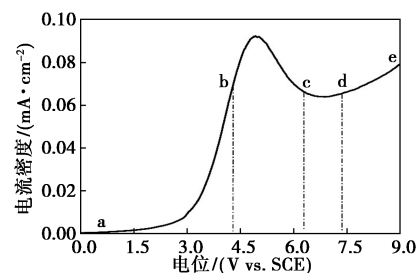
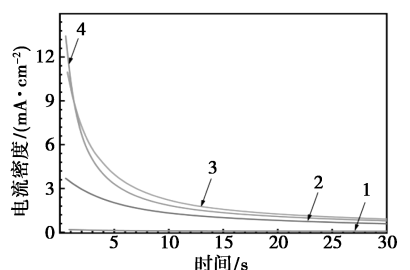


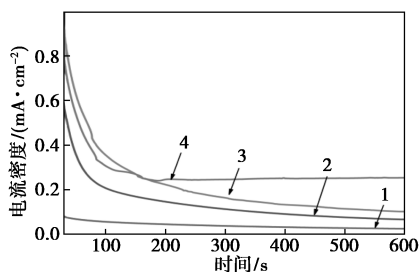
图3 4H-SiC在 Na_2SO_4 溶液中的LSV曲线

区的电流密度下降。对于过钝化区,高于击穿电位(约 $7.4 V_{SCE}$)时, SiC 表面氧化膜被破坏,引起的电流密度上升,这一推论将在下文做进一步讨论。

4H-SiC 在 Na_2SO_4 溶液中不同电位下的恒电位极化曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在 LSV 曲线 a~d 段的电位下获得的电流密度均呈下降趋势,说明 SiC 表面的活性面积随着氧化物的不断生成而减少,抑制了反应的进行,且随着反应时间延长,反应的抑制程度变大,电流密度也逐渐趋于平缓。另外,电流密度下降速率也随着电位的升高而增大,说明在相同时间内,高电位下产生的氧化物更多。而 $9 V_{SCE}$ 电位下获得的电流密度在 3 min 时不再下降,这与 LSV 曲线的变化规律相对应。



(a) 0~30 s 的恒电位极化曲线



(b) 30~600 s 的恒电位极化曲线

1— $3 V_{SCE}$; 2— $5 V_{SCE}$; 3— $7 V_{SCE}$; 4— $9 V_{SCE}$

图 4 4H-SiC 在 Na_2SO_4 溶液中不同电位下的恒电位极化曲线

利用显微镜观察 SiC 表面氧化前后表面形貌变化,结果如图 5 所示。从图 5(b)~图 5(e)中可以看出,氧化后 SiC 表面出现划痕,且电位越高, SiC 表面的划痕更加明显,这是由于 SiC 被氧化为 SiO_2 后体积变大所致。因为 SiO_2 的摩尔质量 ($60 g/mol$) 大于 SiC 的摩尔质量 ($40 g/mol$),而 SiO_2 的密度 ($2.23 g/cm^3$) 小于 SiC 的密度 ($3.22 g/cm^3$),且在氧化过程中 Si 原子的数量保持不变;因此,根据式(2)和式(3)可计算出氧化后 SiC 的体积发生膨胀。此外,在 $9 V_{SCE}$ 电位下氧化后的 SiC 表面出现凸起,证明表面氧化膜受到破坏。

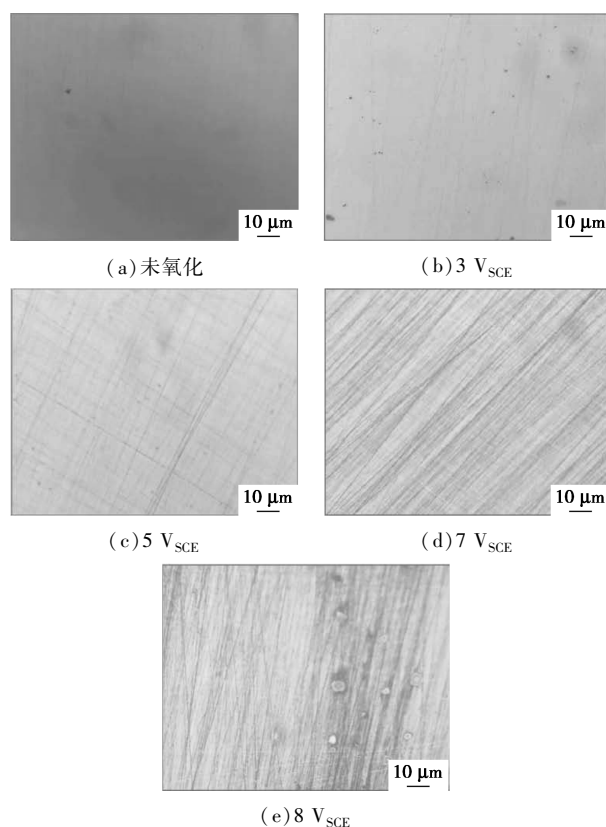
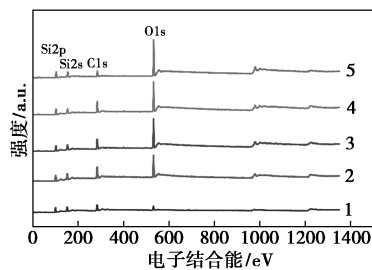


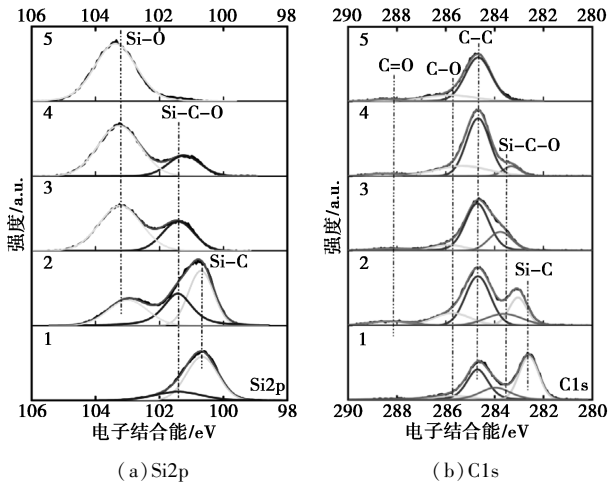
图 5 不同电位下氧化前后 SiC 表面形貌图

对不同电位氧化后的 SiC 表面进行 XPS 测试,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, SiC 表面的自然氧化导致未氧化的 SiC 表面依旧能观察到 O 元素的存在。电位越高, O 元素占比越大。说明经过相同的氧化时间处理后,电位越高,氧化速率越大。进一步对 XPS 图谱的窄谱 (Si2p 和 C1s) 进行拟合并分析,结果如图 7 所示,具体的分峰拟合数据如表 1、表 2 所示。从图 7、表 1、表 2 中可以看出,随着电位升高 Si—C 键逐渐消失, Si—O 键占比增大。且在氧化过程中存在中间产物的化学键 (Si—C—O)^[15],但在 $9 V_{SCE}$ 电位下氧化后的表面没有观察到这一化学键的存在,说明电位越高氧化速率越快,中间产物被转化为 SiO_2 。此外,未氧化的 SiC 表面仍存在 Si—C—O,说明中间氧化物无法被 HF 去除。



1—未氧化; 2— $3 V_{SCE}$; 3— $5 V_{SCE}$; 4— $7 V_{SCE}$; 5— $9 V_{SCE}$

图 6 不同电位下氧化前后 SiC 表面的 XPS 谱图



1—未氧化;2—3 V_{SCE} ;3—5 V_{SCE} ;4—7 V_{SCE} ;5—9 V_{SCE}

图 7 在不同电位下氧化前后 SiC 表面的 Si2p 和 C1s 图谱

表 1 对所研究样品的 Si2p 图谱的分析

Si2p	峰值分配	峰位/eV	半峰宽/eV	峰面积
未氧化	Si—C	100.3	1.2	5834.2
	Si—C—O	101.0	1.7	1921.2
3 V_{SCE}	Si—C	100.7	0.9	5814.6
	Si—C—O	101.4	1.1	4987.9
	Si—O	103.0	1.4	4241.6
5 V_{SCE}	Si—C—O	101.4	1.2	3902.6
	Si—O	103.2	1.6	8106.6
7 V_{SCE}	Si—C—O	101.2	1.2	2859.2
	Si—O	103.3	1.6	8892.9
9 V_{SCE}	Si—O	103.4	1.5	10650.9

表 2 对所研究样品的 C1s 图谱的分析

C1s	峰值分配	峰位/eV	半峰宽/eV	峰面积
未氧化	Si—C	282.4	1.0	5312.5
	Si—C—O	283.8	1.5	2704.1
	C—C	284.6	1.0	4695.5
	C—O	285.4	1.8	1118.9
	C=O	287.8	2.0	200.2
3 V_{SCE}	Si—C	282.9	0.8	5341.7
	Si—C—O	283.5	1.7	4231.6
	C—C	284.6	1.2	12539.6
	C—O	285.6	1.7	4512.9
	C=O	288.2	2.0	1720.7
5 V_{SCE}	Si—C—O	283.8	1.1	4510.7
	C—C	284.6	1.1	12588.4
	C—O	285.9	1.5	1852.2
	C=O	288.3	1.8	792.8

7 V_{SCE}	Si—C—O	283.3	0.8	1783.4
	C—C	284.6	1.1	14089.9
	C—O	285.3	2.4	5527.4
	C=O	288.6	1.4	792.3
9 V_{SCE}	C—C	284.6	1.3	7534.7
	C—O	285.8	2.4	1991.1
	C=O	288.5	1.4	363.8

2.3 过钝化区 SiC 的电化学氧化行为

在 9 V_{SCE} 电位下(处于过钝化区)进行连续 5 组的恒电位交流阻抗 (PEIS) 测试,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,表面氧化物的产生导致 Nyquist 图谱中第二组的阻抗弧半径突然变大,进而导致反应进行的电阻增大,之后的阻抗弧半径开始减小,这与恒电位极化曲线电流密度先骤减后上升的变化规律相一致。但在 Nyquist 图谱的低频区观察到有电感出现,这归因于 SiC 表面发生了“离子吸附^[16]”或“孔蚀^[17]”。为探究这一原因,用 HF 溶液刻蚀经过 9 V_{SCE} 电位氧化 10 min 后的 SiC,并用扫描白光干涉仪 (SWIL) 观察其表面形貌,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,一些微孔出现在 SiC 表面,孔的深

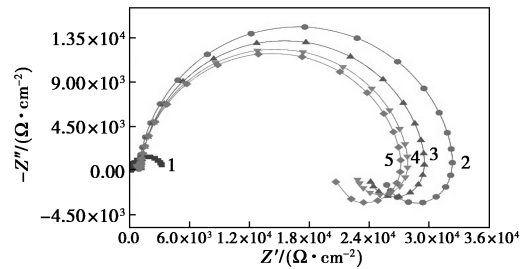


图 8 4H-SiC 在 9 V_{SCE} 电位下的硫酸钠溶液中测得的 5 组连续 PEIS 图谱

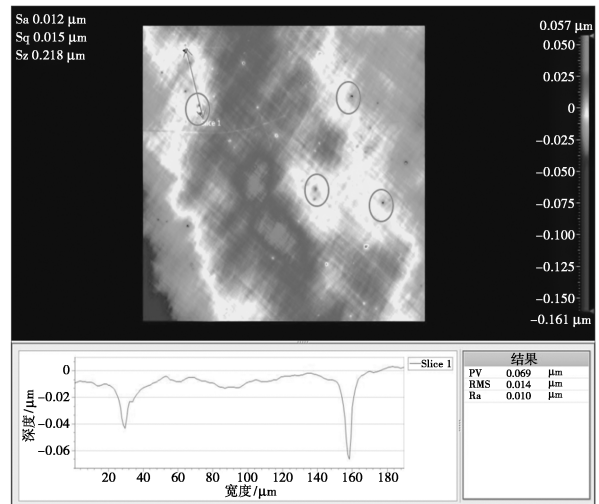


图 9 4H-SiC 在 9 V_{SCE} 电位下氧化 10 min 后被 HF 蚀刻 10 min 的 SWIL 图

度约为 0.069 μm , 证实在 Nyquist 图谱中的低频域中的感抗弧是由孔蚀引起的。孔蚀的产生在一定程度上会降低 SiC 衬底的性能, 并增大其表面粗糙度。因此在 SiC 衬底加工过程中需要避免这一现象的发生。

3 结论

研究了 SiC 在硫酸钠溶液中的电化学氧化行为, 得出以下结论: 在 0~9 V_{SCE} 的电位范围内, 阳极反应以 SiC 被氧化为主, 升高电位可以提高 SiC 的氧化速率; SiC 的阳极氧化有 4 个氧化阶段: 活化区 (0~4.3 V_{SCE})、钝化区 (4.3~6.3 V_{SCE})、过渡区 (6.3~7.4 V_{SCE}) 和过钝化区 (7.4~9 V_{SCE}); 在过钝化区的电位下氧化后, SiC 表面氧化膜被破坏, 表面产生凸起并发生孔蚀, 而在电位低于过钝化区时, 没有这一现象的发生。因此, 为实现 SiC 衬底的高质量加工, 可以在击穿电位 (约 7.4 V_{SCE}) 以下进行表面处理。

参考文献

- [1] 王家鹏, 贺东葛, 赵婉云. 碳化硅材料研究现状与应用展望[J]. 电子工业专用设备, 2018, 47(4): 23-26.
- [2] Sadow S E, Schattner T E, Brown J, et al. Effects of substrate surface preparation on chemical vapor deposition growth of 4H-SiC epitaxial layers[J]. Journal of Electronic Materials, 2001, 30(3): 228-234.
- [3] Agarwal S, Rao P V. Experimental investigation of surface/subsurface damage formation and material removal mechanisms in SiC grinding[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2008, 48(6): 698-710.
- [4] Ishikawa Y, Yao Y, Sugawara Y, et al. Comparison of slicing-induced damage in hexagonal SiC by wire sawing with loose abrasive, wire sawing with fixed abrasive, and electric discharge machining[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53(7): 71301.

(上接第 191 页)

参考文献

- [1] 李新民, 冯芳芳, 胡庆红, 等. 低温 Suzuki 反应合成联苯及三联苯化合物[J]. 化学通报, 2018, 81(9): 840-846.
- [2] 黄晓瑛, 尚宇, 王威, 等. 联苯类化合物 4'-氯-2-硝基联苯的绿色合成新工艺与晶体结构[J]. 应用化工, 2019, 48(S1): 289-291.
- [3] 李鹏, 魏朝良, 张东恒, 等. 高温导热油发展概述[J]. 润滑油, 2016, 31(4): 1-5.
- [4] 李峻海, 侯文杰. 联苯及其衍生物的研究进展[J]. 燃料与化工, 2005, 36(3): 27-29.
- [5] 侯敏, 邓先伦, 朱光真, 等. 磷酸活化碱木糖渣制备高吸附性能活性炭[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(5): 129-134.
- [6] 华鹏飞, 蒋雨涛, 陶雪芬. 活性炭负载金属催化剂的研究进展[J]. 当代化工, 2016, 45(9): 2214-2216.
- [7] 冯飞月, 陈水挾. 负载纳米氧化锌多孔碳吸附剂的制备及其结

- [5] Bhaduri D, Soo S L, Aspinwall D K, et al. Ultrasonic assisted creep feed grinding of gamma titanium aluminide using conventional and superabrasive wheels[J]. CIRP Annals, 2017, 66(1): 341-344.
- [6] 何超, 王英民, 李斌, 等. SiC 晶片加工技术现状与趋势[J]. 电子工业专用设备, 2016, 45(6): 1-6.
- [7] Zhao Y, Kunieda M, Abe K. Challenge to EDM slicing of single crystal SiC with blade electrode utilizing a reciprocating worktable[J]. Procedia CIRP, 2016, 42: 185-190.
- [8] Kasuga H, Ohmori H, Lin W M, et al. Efficient super-smooth finishing characteristics of SiC materials through the use of fine-grinding[J]. Key Engineering Materials, 2009, 404: 137-141.
- [9] Yin X, Li S, Chai P. Investigation of SiC single crystal polishing by combination of anodic oxidation and mechanical polishing[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15(5): 4388-4405.
- [10] Yang X, Yang X, Kawai K, et al. Highly efficient planarization of sliced 4H-SiC (0001) wafer by slurryless electrochemical mechanical polishing[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2019, 144: 103431.
- [11] Deng H, Hosoya K, Imanishi Y, et al. Electro-chemical mechanical polishing of single-crystal SiC using CeO₂ slurry [J]. Electrochemistry Communications, 2015, 52: 5-8.
- [12] Sugita T, Hiramatsu K, Ikeda S, et al. Fabrication of pores in a silicon carbide wafer by electrochemical etching with a glassy-carbon needle electrode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(7): 2580-2584.
- [13] Schneider M, Kremmer K, Voigt M, et al. Investigation of the passive layer on a solid-state sintered silicon carbide ceramic formed in sulfuric acid[J]. Corrosion Science, 2020, 173: 108690.
- [14] Mohammad A E K, Wang D. Electrochemical mechanical polishing technology: Recent developments and future research and industrial needs[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 86(5-8): 1909-1924.
- [15] Hijikata Y, Yaguchi H, Yoshikawa M, et al. Composition analysis of SiO₂/SiC interfaces by electron spectroscopic measurements using slope-shaped oxide films[J]. Applied Surface Science, 2001, 184: 161-166.
- [16] Jafarzadeh K, Shahrabi T, Ajdarzadeh Oskouei A. Novel approach using EIS to study flow accelerated pitting corrosion of AA5083-H321 aluminum-magnesium alloy in NaCl solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(10): 1725-1731.
- [17] Kutej P, Vosta J, Pancir J, et al. Electrochemical and quantum-chemical study of dibenzylsulfoxide adsorption on iron[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(3): 829-834. ■

构研究[J]. 功能材料, 2006, 37(9): 1481-1484.

- [8] 朱光真, 邓先伦, 郭昊, 等. 催化活化法制备杉木基超高比表面积颗粒活性炭[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(1): 113-116.
- [9] 郭昊, 邓先伦, 朱光真, 等. 磷酸活化制备高吸附性能活性炭的研究[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(6): 55-58.
- [10] 刘晓敏, 邓先伦, 郭昊, 等. 油茶壳活性炭的制备及其吸附性能研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(13): 7901-7904.
- [11] Baccar R, Bouzid J, Feki M, et al. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3): 1522-1529.
- [12] 黄慧权, 刘方, 刘逸洲. 奶牛粪磷酸法制备活性炭的工艺条件及其吸附性能[J]. 贵州农业科学, 2014, 42(2): 132-135.
- [13] Zuo Song-lin, Yang Jian-xiao, Liu Jun-li, et al. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(7-8): 994-1001. ■