

# OPRACOWANIE METODY UJAWNIANIA POŁOŻENIA ZŁĄCZA LH TYPU $n^+n$ ORAZ $p^+p$ W STRUKTURACH EPITAKSJALNYCH Z SiC METODĄ CHEMICZNEGO BARWIENIA

Krystyna Przyborowska, Lech Dobrzański, Małgorzata Moźdzzonek,  
Barbara Surma, Andrzej Brzozowski, Barbara Łapińska

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa,  
e-mail: krystyna.przyborowska@itme.edu.pl

Opracowano metodę ujawniania obszarów typu  $n$  i  $p$  epitaksjalnej warstwy SiC metodą chemicznego barwienia. Złącze  $n^+n$  lub  $p^+p$  znajduje się pod powierzchnią płytki. Ujawnienie i pomiar położenia złącza wykonuje się na próbce zeszlifowanej pod niewielkim kątem. Przebadano kilka roztworów, spośród nich wybrano jeden dla którego wykonano próby barwienia warstw w różnych warunkach. Ustalono warunki prowadzenia procesu dające jednoznaczny pomiar grubości ujawnionych warstw. Opracowano technicznie prostą i nie wymagającą specjalistycznej aparatury metodę, której wyniki są porównywalne z wynikami otrzymanymi metodami optycznymi.

**Słowa kluczowe:** SiC, grubość warstwy epitaksjalnej, chemiczne barwienie

## Identification of position of the $n^+n$ and $p^+p$ LH junctions in epitaxial SiC layers by chemical decoration

A method of the chemical decoration of  $n$  and  $p$  SiC epitaxial layers has been established. Both  $n^+n$  and  $p^+p$  junctions are located under the wafer surface. The decoration and measurement of junction depth have been done using samples lapped at a small angle. Several staining solutions have been tested. In consequence, the best has been selected out of them to perform decoration under different circumstances. The processing conditions which enable an unambiguous thickness measurement have been determined. The reported method is simple and does not require specialised equipment. The results of junction depth measurements are consistent with those obtained using optical methods.

**Key words:** SiC, thickness of epitaxial layer, chemical decoration

## 1. WPROWADZENIE

Ujawnienie obszarów typu  $n$  i  $p$  oraz określenie głębokości położenia złącza LH typu  $n^+n$  lub  $p^+p$  dla epitaksjalnej warstwy SiC to jedne z ważniejszych informacji o materiale stosowanym do wykonania wysokonapięciowych diod mocy.

W celu chemicznego zabarwienia jednego z obszarów  $p$  lub  $n$  znane są odczynniki stosowane w technologiach opracowanych dla przyrządów krzemowych. Zaplanowano przetestowanie tych metod dla przypadku struktur z SiC.

Odczynniki te można podzielić na trzy zasadnicze grupy [1]:

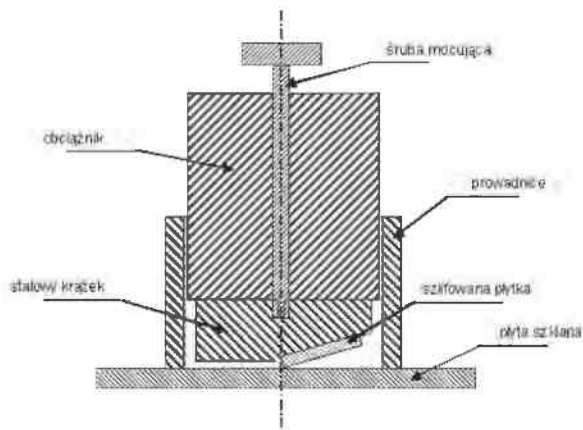
1. roztwory barwiące oparte na reakcji utleniania-redukcji,
2. roztwory powlekające, które powodują wypieranie z roztworu kationów metali,
3. roztwory o różnych szybkościach trawienia warstw o różnym domieszkowaniu.

Reakcje, które przyjęto za podstawę powyższego podziału mogą zachodzić jednocześnie, lecz jedna z nich zwykle jest dominująca. Mogą one przebiegać z różną szybkością na obszarach o różnym typie przewodnictwa i różnej rezystywności. Jest to związane z różnicą potencjałów między obszarami, wymienione reakcje są bowiem w istocie reakcjami elektrochemicznymi. Różnica potencjałów może wynikać zarówno z właściwości układu próbka-elektrolit, jak i pojawiać się wskutek działania czynników zewnętrznych. W celu uzyskania ostrej granicy obszarów  $p$  i  $n$  niekiedy konieczne są czynniki zewnętrzne (silne oświetlenie, dodatkowa polaryzacja).

## 2. BADANIA

Wykonano szlify skośne na płytkach monokryształicznych z epitaksjalną warstwą węgla krzemu. Płytki o wymiarach 10 x 3 mm szlifowano i polerowano na ich krótszych krawędziach w kierunku równoległym do dłuższej krawędzi. W zależności od grubości warstwy epitaksjalnej przyklejano je za pomocą wosku do krążków ze stali nierdzewnej ściętych pod kątami od  $0,6^\circ$  do  $2^\circ$ , następnie mocowano w odpowiednim uchwycie, szlifowano i polerowano

na płycie szklanej umieszczonej w polerce oscylacyjnej. Operacje te wykonywano za pomocą pasty diamentowej o gradacji ziarna 0,10  $\mu\text{m}$ . (Rys. 1).



Rys. 1. Uchwyt do szlifowania płytek.

Fig. 1. Oblique polishing mount.

Po polerowaniu płytki były myte w alkoholu izopropylowym. Długość każdego szlifowania wynosiła  $\sim 1$  mm i obejmowała całą warstwę epitaksjalną i fragment podłoża. Spośród roztworów znanych do ujawniania złącza  $p$ - $n$  w krzemie wybrano siedem w celu sprawdzenia możliwości ich zastosowania do dekorowania złącza  $p$ - $n$  w epitaksjalnych warstwach SiC. Wybrano roztwory należące do dwóch grup:

I - oparte na reakcji utleniania – redukcji:

- nr 1 [2] - stężony HF + silne oświetlenie,
- nr 2 [3] - 48% HF + 67%  $\text{HNO}_3$ ,
- nr 3 [4] - lodowaty  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + stęż.  $\text{HNO}_3$  + 48% HF,
- nr 4 [5] - 48% HF +  $\text{H}_2\text{O}$  + 67%  $\text{HNO}_3$ ,

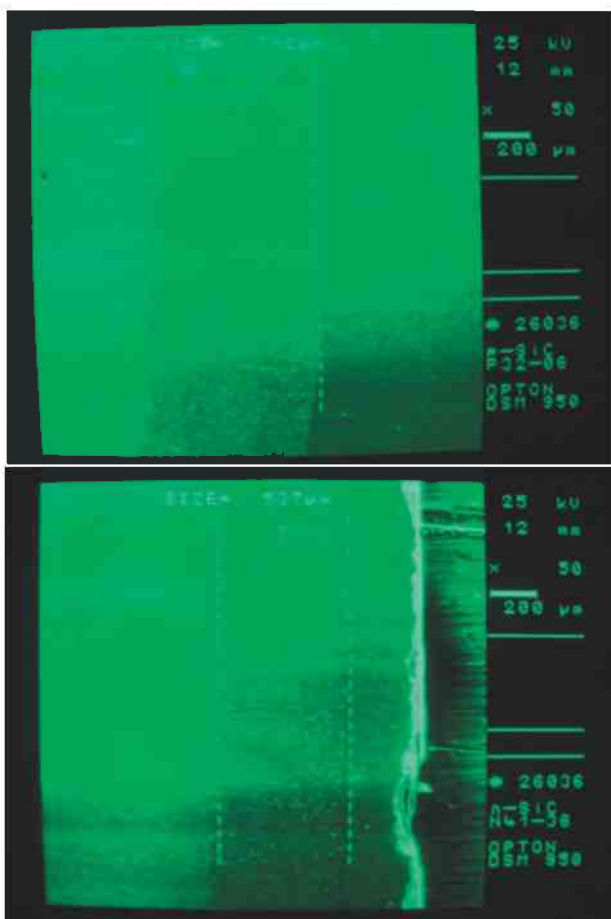
II - oparte na reakcji osadzania metali:

- nr 5 [6] -  $\text{AgNO}_3$  + 48% HF +  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- nr 6 [6] -  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 48% HF +  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- nr 7 [2] - 30%  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  + stęż. HF.

Na płytkach typu  $p^+/p$  oznaczonych symbolami P12-33, P32-03, P32-06, P32-15, P32-29 oraz typu  $n^+/n$  o symbolach N41-38, N0302-14 zostały wykonane szlify z dokładnie oznaczonymi kątami zawierającymi się w przedziale od 0,52 do 2,7 stopnia. Jako pierwsze testowano roztwory z grupy I (oparte na reakcji utleniania – redukcji) oznaczone numerami 1 - 4. Próby przeprowadzano w temperaturze pokojowej wydłużając czas trzymywania w roztworze od pojedynczych minut do 2,5 - 3 godz. Dla roztworu 1, przy którym dodatkowym czynnikiem było silne oświetlenie zmieniano natężenie światła i odległość próbki od źródła światła. Dla wszystkich czterech roztworów i dla każdej badanej próbki uzyskano wynik negatywny. Mikroskopowy obraz szlifowania nie uległ zmianie. Następnie testowano roztwory o numerach

5 - 7 z grupy II (oparte na reakcji osadzania metali). Podobnie jak poprzednio próby przeprowadzano w temperaturze pokojowej, a czas trzymywania próbki w roztworze wydłużano od kilku minut do 2,5 - 3 godzin. Równolegle sprawdzano czy zastosowanie oświetlenia nie wpłynie na wynik eksperymentu. Metoda bezprądowa oparta na reakcji redukcji kationów na powierzchni warstwy epitaksjalnej wskutek występowania różnicy potencjałów elektrochemicznych na granicach warstwa-roztwór i podłoża-roztwór dała pozytywny efekt tylko w przypadku roztworu nr 5 o składzie:  $\text{AgNO}_3$  + 48% HF +  $\text{H}_2\text{O}$ . Po zanurzeniu próbki na 30 min. w tym roztworze zauważono ślady srebra wydzielające się w obszarze warstwy epitaksjalnej. Po godzinie zarysowała się granica warstwy, ale była ona jeszcze niezbyt dokładnie zdefiniowana. Wydłużono czas trzymywania próbki w roztworze aż do uzyskania wyraźnej ostrej granicy między warstwą epitaksjalną pokrytą wytrąconym srebrem, a podłożem wolnym od srebra. Czas ten wynosił 2 - 2,5 godziny. Eksperyment przeprowadzony na wszystkich przeznaczonych do badań płytkach doprowadził do otrzymania bardzo dobrego efektu. Granica między warstwą zarówno typu  $p$  jak i  $n$  była wyraźnie, ostro zaznaczona na całej szerokości szlifowania. Grubość warstwy epitaksjalnej  $x$  wszystkich próbek, dla których wcześniej zmierzono kąt szlifowania  $\alpha$  określono z zależności  $X = d \cdot \text{tg} \alpha$  gdzie  $d$  jest szerokością warstwy na szlifie zmierzoną dokładnie za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego SEM. Zdjęcia z mikroskopu SEM otrzymane po 2,5 godzinnym trzymaniu próbek w roztworze 5:  $\text{AgNO}_3$  + 48% HF +  $\text{H}_2\text{O}$  przedstawiają Rys. 2a (złącze  $p^+/p$ ) oraz Rys. 2b (złącze  $n^+/n$ ).

Czas wydzielania srebra z roztworu o numerze 5 można skrócić jeśli badaną próbkę podłączy się do ujemnego bieguna źródła prądu stałego (zasilacz laboratoryjny). Do bieguna dodatniego podłączono drut srebrny, którego koniec zanurzono w roztworze. Zaobserwowano wówczas zjawisko polegające na elektrolitycznym wydzielaniu (redukcji) kationów na powierzchni o małej rezystywności. Różnica rezystywności pomiędzy podłożem a warstwą wynika z różnicy koncentracji domieszki i różnicy grubości warstwy podłoża. Używając sondy rtęciowej lub wykonując pomiar CV z barierą Ni/Pt określono koncentrację nośników ładunku w zewnętrznych słabiej domieszkowanych warstwach złącza L/H (Tab. 1).



**Rys. 2.** Efekt chemicznego barwienia po 2,5 godz. trzymywania próbki w roztworze  $\text{AgNO}_3 + 48\% \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ : a) płytka P-32-06 złącze  $p^+p$   $d = 712 \mu\text{m}$ ; b) płytka N-41-38 złącze  $n^+n$   $d = 537 \mu\text{m}$ .

**Fig. 2.** Chemical decoration results after dipping the specimen in  $\text{AgNO}_3 + 48\% \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  solution for 2,5 h: a) wafer P-32-06 junction  $p^+p$  thickness = 712  $\mu\text{m}$ ; b) wafer N-41-38 junction  $n^+n$  thickness = 537  $\mu\text{m}$ .

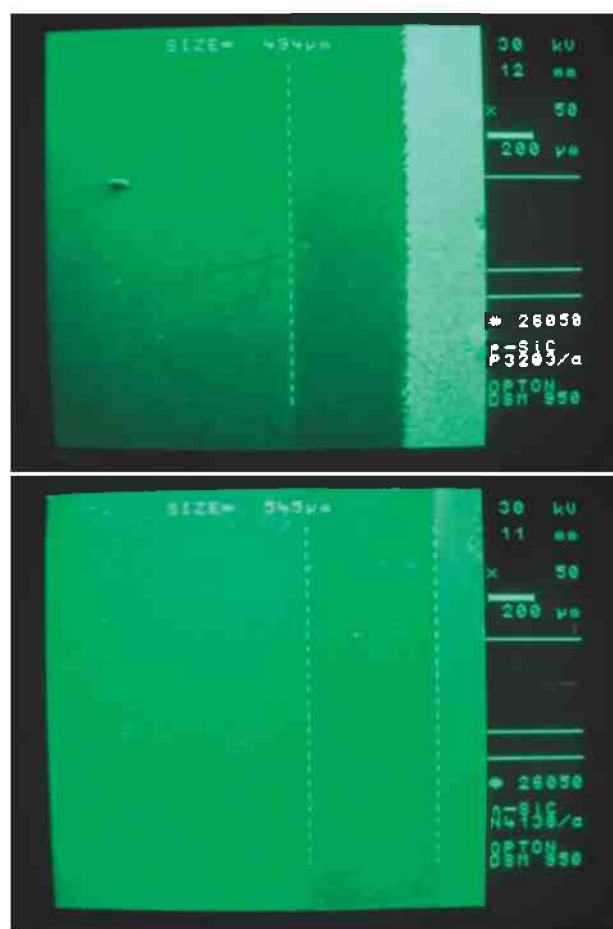
**Tabela 1.** Koncentracja nośników ładunku w epitaksjalnych warstwach SiC.

**Table 1.** Charge carrier concentration in SiC epitaxial layers.

Symbol płytki	Koncentracja nośników [ $\text{cm}^{-3}$ ]
P-32-06	$5 \times 10^{15}$
P-32-03	$1 - 4 \times 10^{16}$
P-32-29	$8 \times 10^{14} - 2 \times 10^{15}$
P-32-15	$8 \times 10^{15}$
P-12-33	$8 \times 10^{15} - 1,5 \times 10^{16}$
N-41-38	$6 - 9 \times 10^{15}$
N 0302-14	$9 \times 10^{15}$

Koncentracja nośników w płytkach podłożowych (obszar H złącza) nie była określana. Zakładano, na podstawie specyfikacji producentów podłoży SiC (firma Gree), że wartość jej w każdym przypadku jest rzędu  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ . W wyniku prób ustalono, że przy napięciu 4,5V i prądzie  $0,4 \div 0,6 \text{ mA}$  najlepiej ujawnia

się granicę obszarów L/H po czasie 1,5 min. Zauważono, że w każdym przypadku warstwa epitaksjalna jest wolna od srebra, które osadza się wyłącznie na warstwie podłożowej. Granica między warstwą epitaksjalną i podłożem z osadzonym srebrem była wyraźna i pozwalała na ustalenie w mikroskopie SEM szerokości warstwy na szlifie, a następnie na wyliczenie grubości warstwy dla poszczególnych płytek. Zdjęcia z mikroskopu SEM otrzymane dla płytek podłączonych do napięcia 4,5V zanurzonych na 1,5 min. do roztworu 5:  $\text{AgNO}_3 + 48\% \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  przedstawiają Rys. 3a i 3b.



**Rys. 3.** Efekt chemicznego barwienia płytki podłączonej do napięcia 4,5V trzymanej przez 1,5 min w roztworze  $\text{AgNO}_3 + 48\% \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ : a) płytka P-32-03 złącze  $p^+p$   $d = 494 \mu\text{m}$ ; b) płytka N-41-38 złącze  $n^+n$   $d = 545 \mu\text{m}$ .

**Fig. 3.** Chemical decoration results after dipping the specimen in  $\text{AgNO}_3 + 48\% \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  solution for 1,5 min using bias voltage 4,5 V: a) wafer P-32-03 junction  $p^+p$  thickness = 494  $\mu\text{m}$ ; b) wafer N-41-38 junction  $n^+n$  thickness = 545  $\mu\text{m}$ .

W Tab. 2 zamieszczono porównawczo wartości grubości warstw epitaksjalnych SiC wyznaczonych po 2,5 godz. trzymywania próbki w roztworze 5 (kolumna II) i po 1,5 min. trzymywania próbki w roztworze 5 po uprzednim podłączeniu do zasilacza o napięciu 4,5 V (kolumna III).



**Tabela 2.** Grubość warstw epitaksjalnych zmierzonych poprzez dekorowanie SiC w roztworze  $\text{AgNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ .  
**Table 2.** Thickness of SiC epitaxial layers decorated in  $\text{AgNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ .

Symbol płytki	Czas 2,5 godz. [ $\mu\text{m}$ ]	Czas 1,5 min. napięcie 4,5V [ $\mu\text{m}$ ]
P-32-06	10,36	11,50
P-32-03	9,90	10,56
P-32-29	6,73	6,83
P-32-15	4,23	4,48
P-12-33	4,68	4,87
N-41-38	25,35	25,72
N 0302-14	7,10	7,00

Dla większości płytek otrzymano bardzo dobrą zgodność wyników uzyskanych poprzez 2,5 godzinne trzymanie próbki w roztworze oraz przez szybkie osadzanie srebra na próbce podłączonej do źródła prądu. Różnica występująca dla płytki P-32-06 wynika prawdopodobnie z obecności warstwy buforowej o koncentracji nośników zbliżonej do warstwy podłożowej. Wyniki grubości warstw epitaksjalnych otrzymane opracowaną metodą chemicznego barwienia porównano z wynikami uzyskanymi z pomiarów metodami odbiciowymi. Wykorzystują one różnicę we współczynniku załamania pomiędzy podłożem i osadzaną warstwą. Pomiarzy zostały przeprowadzone dla dwóch zakresów spektralnych:  $2,5 \div 25 \mu\text{m}$  oraz  $1 \div 3 \mu\text{m}$ . W metodzie pierwszej wykorzystującej długość fali w zakresie  $2,5 \div 25 \mu\text{m}$  warstwy epitaksjalne zostały zmierzone przy użyciu spektrofotometru fourierowskiego firmy Bruker model IFS 113v. Wyposażony był on w przystawkę do pomiaru odbicia dla kąta padania wiązki na próbkę wynoszącym  $11^\circ$ . Grubość warstw określono z otrzymanych pomiarów widm odbicia, dopasowując je do widm obliczonych teoretycznie. Druga metoda określająca grubość warstw SiC oparta jest na pomiarach odbicia w zakresie  $1-3 \mu\text{m}$  przy użyciu dwukanałowego spektrofotometru firmy Carry. Podstawowym założeniem tej metody jest zmiana współczynnika odbicia na granicy warstwa-podłoże. Warunek ten jest spełniony dla podłoża SiC o koncentracji nośników powyżej  $1 \cdot 10^{18} \text{ at/cm}^{-3}$ . W oparciu o wzory odbicia na granicy dwóch ośrodków o dwóch różnych zespolonych współczynnikach załamania napisany został program obliczeniowy przy użyciu programu MathCad, jak również opracowany został arkusz kalkulacyjny dla symulacji współczynnika odbicia w funkcji długości fali w badanym zakresie spektralnym. Zmierzone widmo odbicia porównywane było z krzywą symulacyjną. Parametrem dopasowującym była grubość mierzonej warstwy.

W Tab. 3 zamieszczono porównawczo wartości grubości warstw epitaksjalnych uzyskanych opraco-

waną metodą chemicznego barwienia oraz dwiema metodami optycznymi.

**Tabela 3.** Grubości warstw epitaksjalnych SiC zmierzonych trzema metodami [ $\mu\text{m}$ ].

**Table 3.** Thickness of SiC epitaxial layers measured using three diverse methods [ $\mu\text{m}$ ].

Symbol płytki	Chemiczne barwienie	Odbicie w zakresie $1 \div 3 [\mu\text{m}]$	Odbicie w zakresie $2,5 \div 25 [\mu\text{m}]$
P-32-06	10,36	9,76	10,10
P-32-03	9,90	9,49	9,50
P-32-29	6,73	6,13	5,90
P-32-15	4,23	4,70	4,53
P-12-33	4,68	5,00	4,76
N-41-38	25,35	25,50	25,56
N 0302-14	7,10	7,23	7,50

Jak widać wartości grubości warstw epitaksjalnych otrzymanych metodą chemicznego barwienia oraz metodami optycznymi są zbliżone

### 3. PODSUMOWANIE

Opracowano metodę chemicznego barwienia pozwalającą na określenie grubości epitaksjalnej warstwy SiC. Znaleziono roztwór oraz określono warunki przeprowadzenia procesu barwienia złącza  $n^+n$  i  $p^+p$  metodą bezprądową oraz metodą galwaniczną. Nowa metoda jest prosta technicznie i nie wymaga specjalistycznej aparatury. Otrzymane wyniki są porównywalne z wynikami otrzymywanymi metodami optycznymi i mogą być użyteczne do wzajemnej weryfikacji osiągniętych rezultatów.

### LITERATURA

- [1] Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej, WNT Warszawa 1973, 231-236
- [2] Whoriskey J.P.: Two chemical stains for marking p-n junctions in silicon, *J.Appl. Phys.*, 29, (1958) 867-868
- [3] Fuller C.S., Ditzenberger J.A.; Diffusion of donor and acceptor elements in silicon, *J.Appl. Phys.*, 27, (1956) 543-554
- [4] Knopp A. N.: Staining of diffused p-layers in n-type silicon with view to its application for evaluation of impurity profiles, *Electrochem. Techn.*, 2, (1964) 156-160
- [5] Mc Donald B., Goetzberger A.: Measurement of the depth of diffused layers in silicon by the grooving method, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 2, (1962) 138-144
- [6] Turner D. R.: Junction delineation on silicon in electrochemical displacement plating solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 106, (1959) 701-705