文章编号:1674-2974(2024)04-0123-09 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2024178

基于金属电化学腐蚀的单晶SiC表面腐蚀和磨损性能研究

胡达[1,2],路家斌[1,2†],阎秋生[1,2],骆应荣[1,2],雒梓源[1,2]
(1. 广东工业大学 机电工程学院,广东 广州 510006;
2. 高性能工具全国重点实验室,广东 广州 510006)

摘 要:针对化学机械抛光中抛光液的环境污染,提出一种基于金属电化学腐蚀的单晶SiC化学机械抛光方法.通过腐蚀实验和摩擦磨损实验,研究了电化学腐蚀单晶SiC的Si面腐蚀性能和磨损性能.通过对比Al、Cu、Fe金属在Na_2SO_4电解质溶液中对Si面的腐蚀性能,发现Al在Si面产生明显的腐蚀层,EDS和XPS检测证实该腐蚀产物为SiO_2.采用摩擦磨损实验研究溶液组分对SiC的Si面磨损影响规律.结果表明,提高Na_2SO_4电解质溶液浓度能获得更大的磨损量,当Na_2SO_4电解质溶液浓度为1.00 mol/L时,得到最大为7.19 μm^2的磨损量;在酸性的金属电化学腐蚀溶液中,Si面具有更好的材料去除性能,在pH=3时磨损量达到11.97 μm^2.单晶SiC的金属电化学腐蚀材料去除机制为阴极的Al金属发生电偶腐蚀反应产生腐蚀电流,促使阳极SiC表面氧化生成SiO_2氧化层,进而去除材料.

关键词:化学机械抛光;单晶SiC;金属电化学腐蚀;腐蚀性能;磨损性能
中图分类号:TH161 **文献标志码**:A

Study on Surface Corrosion and Wear Performance of Single-crystal SiC Based on Metal Electrochemical Corrosion

HU Da[1,2],LU Jiabin[1,2†],YAN Qiusheng[1,2],LUO Yingrong[1,2],LUO Ziyuan[1,2]
(1. School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006,China;
2. State Key Laboratory for High-Performance Tools, Guangzhou 510006,China)

Abstract: Aiming at the environmental pollution of the polishing solution in chemical mechanical polishing, a single-crystal SiC chemical mechanical polishing method based on metal electrochemical corrosion is proposed. The Si surface of single-crystal SiC corrosion performance and wear performance of electrochemically corroded were investigated by corrosion experiments and wear experiments. By comparing the corrosion performance of Al, Cu, and Fe metals on the Si face in a Na_2SO_4 electrolyte solution, it was found that only Al can generate a noticeable corrosion layer. The EDS and XPS analyses of the Si face confirmed that the corrosion is due to the formation of the

* **收稿日期**:2023-10-27
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52175385),National Natural Science Foundation of China(52175385);广东省自然科学基金资助项目(2023A1515010923),Natural Science Foundation of Guangdong Province(2023A1515010923);攀登计划广东大学生科技创新战略专项(pdjh2023a0157), Special Fund Project for Science and Technology Innovation Strategy in Guangdong Province(pdjh2023a0157)
作者简介:胡达(1996—),男,广西贺州人,广东工业大学博士研究生
† 通信联系人,Email: lujiabin@gdut.edu.cn

SiO_2 layer. Frictional wear experiments were conducted to investigate the influence of solution composition on the wear behavior of Si face. Increasing the concentration of the Na_2SO_4 electrolyte solution resulted in higher wear, with a maximum wear value of 7.19 μm^2 obtained in 1.00 mol/L Na_2SO_4 electrolyte solution. In an acidic corrosive solution, the Si face exhibited the highest material removal, with a wear value of 11.97 μm^2 achieved at pH=3. The material removal mechanism of single-crystal SiC via metal electrochemical corrosion involved the corrosive reaction involving Al at the cathode, which generated a corrosion current, and the subsequent oxidation of the SiC surface at the anode, thereby forming a SiO_2 oxide layer leading to material removal.

Key words: chemical mechanical polishing; single-crystal SiC; metal electrochemical corrosion; corrosion performance; wear performance

单晶SiC作为第三代半导体材料,具有禁带宽度大、电子迁移率高、电子密度高、临界击穿电场高等优异的物理性能,被认为是未来电子电力领域革命性的材料[1-3]. 利用单晶SiC制作的高功率半导体器件被广泛应用在卫星通信、航空航天、核能开发、轨道交通、光伏发电、电动汽车等电子器件领域[4-5]. SiC材料应用于电子器件制备和外延膜生长需要无损伤、无缺陷的超光滑表面,但是由于其高硬度、高脆性的物理性质和稳定的化学性质,其加工变得非常困难[6].

化学机械抛光(Chemical Mechanical Polishing, CMP)被认为是实现高硬脆半导体材料全局平坦化最有效的加工技术之一[7]. 在CMP过程中,抛光液和工件表面发生化学反应产生氧化层,然后通过抛光垫和磨料的机械作用对氧化层发生材料去除. 要提高SiC的材料去除率,关键在于提高SiC表面的化学反应速率. 目前常用的HF、H_2SO_4、H_2O_2、$KMnO_4$等强酸或强碱溶液抛光效率低,且腐蚀性的抛光液对设备及环境会造成伤害[8-9]. 因此,开发高效环保的CMP方法,使用对环境友好的抛光液受到越来越多关注[10].

碱性抛光液中的OH^-能与SiC表面的Si原子发生硅氧化水反应,Chen等[11]采用碱性KOH溶液对Si面抛光,抛光后材料去除率达到153 nm/h. Chen等[12]使用强酸性的$KMnO_4$溶液作为CMP抛光液抛光SiC的C面,抛光后的表面粗糙度R_a为0.54 nm,材料去除率(Material Removal Rate, MRR)为6412 nm/h. Lu等[13]采用强氧化剂H_2O_2溶液和$FeSO_4$溶液产生芬顿反应来抛光单晶SiC,发现产生高浓度的•OH可以获得很高的MRR和表面粗糙度R_a为0.186 9 nm的光滑晶片表面,但由于反应剧烈,易出现大量铁污泥,影响反应的持续性;采用Fe_3O_4固相颗粒作为催化剂可以获得较好的持续性抛光效果[14]. Isohashi等[15]使用金属Pt催化剂辅助刻蚀6H-SiC,获得了表面粗糙度R_a为0.082 nm的超光滑表面,但其抛光效率仅为13.4 nm/h,且常用的HF溶液对环境具有严重的危害. 将阳极氧化和CMP结合的电化学机械抛光,可以使SiC发生阳极氧化反应,提高材料去除能力[16]. Khanna等[17]利用电化学机械抛光SiC,通电后将H_3PO_4溶液和去离子水作为电解液进行对比抛光,实验结果表明,使用去离子水作为电解液时MRR仅为23 nm/h,使用H_3PO_4溶液作为电解液时MRR为840 nm/h.

有学者利用金属催化作用提出了金属盘抛光SiC. Lin等[18]提出了铁盘在水中抛光SiC的氧化反应机理,在水的氧化作用下,SiC可以生成SiO_2氧化物,抛光后,表面粗糙度R_a为3.507 nm,但抛光效率MRR仅为60 nm/h. Wu等[19]利用铁盘、镍盘对SiC进行摩擦化学抛光,抛光过程中没有添加抛光液,依靠摩擦热在摩擦界面处反应形成金属硅化物和氧化物,可以实现MRR为8.9 μm/min的高效材料去除,但是无抛光液的干摩擦形成的高温、高压容易使SiC表面发生位错、晶格畸变等缺陷. 上述研究说明,金属抛光盘在一定条件下可以直接和SiC表面发生反应,且不需要添加具有强腐蚀性的化学抛光液.

Luo等[20]研究表明,金属Al在Na_2SO_4溶液中可以与SiC的C面发生金属电化学腐蚀反应,采用Al金属盘抛光后的MRR达到1 011.43 nm/h. 为了进一步确定SiC的Si面能否发生金属电化学腐蚀,本文研究

了不同金属（Al、Cu、Fe）在Na_2SO_4电解质溶液中对Si面的腐蚀性能. 在此基础上，通过摩擦磨损实验研究Na_2SO_4电解质溶液浓度、pH值对Si面的材料磨损性能，为单晶SiC金属电化学腐蚀抛光应用提供依据.

1　实验设计

1.1　金属电化学腐蚀实验

为了验证单晶SiC的Si面是否能与金属发生电化学腐蚀反应，选用Al、Cu、Fe的金属板（成分如表1所示）与Si面进行静态腐蚀实验（如图1所示）. 使用砂纸打磨金属板表面去除氧化层，超声清洗后用高压空气吹干，用不导电的塑料夹具将金属板和单晶SiC的Si面固定接触. 为对比腐蚀效果，金属板只与Si面部分接触，然后放入pH=7，质量分数为1%的Na_2SO_4电解质溶液中浸泡1 h.

腐蚀结束后，用去离子水冲洗单晶SiC的Si面，用低压氮气对Si面进行干燥后检测. 使用扫描电子显微镜（HITACHI-S3400N，日本）观察实验前、后Si面形貌，利用能谱仪（EDS，Bruker-QUANTAX，德国）对Si面进行元素分析，采用X射线光电子能谱仪（XPS，Thermo Fisher-Escalab 250Xi，美国）分析腐蚀前、后Si面的化合物.

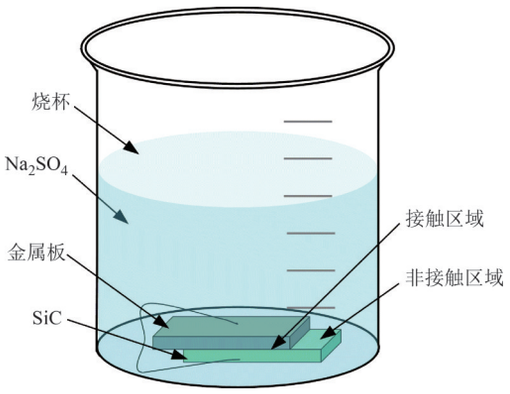


图1　Si面与金属接触腐蚀示意图

Fig.1　Schematic diagram of contact corrosion of Si face with metal

表1　金属板成分

Tab.1　Composition of metal plates　　%

金属板	w_{Al}	w_{Cu}	w_{Fe}	w_{Mg}	w_{Si}	w_{Zn}	w_{Ti}	w_{Cr}	w_{Mn}
Al	95.474	0.260	0.400	1.160	0.660	1.600	0.016	0.010	0.420
Cu	—	99.600 0	0.000 8	—	0.000 4	0.000 9	0.000 9	—	—
Fe	0.05	0.02	99.16	0.02	0.03	0.02	—	0.03	0.06

1.2　摩擦磨损实验

Luo等[20]研究表明，金属电化学腐蚀中溶液参数对单晶SiC的C面有不同的腐蚀效果. 因此，采用摩擦磨损实验研究Na_2SO_4电解质溶液浓度、pH值对单晶SiC的Si面磨损性能的影响.

实验在摩擦磨损仪（兰州中科凯华科技开发有限公司WTM-2E，中国）上进行，摩擦磨损实验装置如图2所示，摩擦磨损实验参数如表2所示. 摩擦磨损实验中使用的金属Al（根据2.1节的实验结果确定）对磨球直径为5 mm；单晶4H-SiC（Si面）选用n型，尺寸为10 mm × 10 mm，原始表面粗糙度R_a为2 nm. 实验前使用酒精、去离子水清洗SiC和对磨球，去除表面杂质，然后将SiC晶片贴在工件盘上，使用夹具将对磨球固定在摩擦磨损仪上，采用表2中的参数进行实验. 使用白光干涉仪（BRUKER Contour GT-X，德国）检测SiC表面磨痕形貌，并取SiC表面磨痕圆周上8个均布位置的磨痕横截面积通过Snipaste、Origin软件计算作为最终的磨痕横截面积，以此评价磨损率.

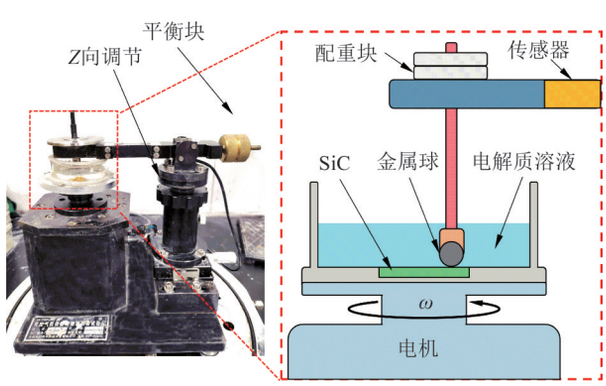


图2　摩擦磨损实验装置

Fig.2　Setup for frictional wear experiments

表2　摩擦磨损实验参数

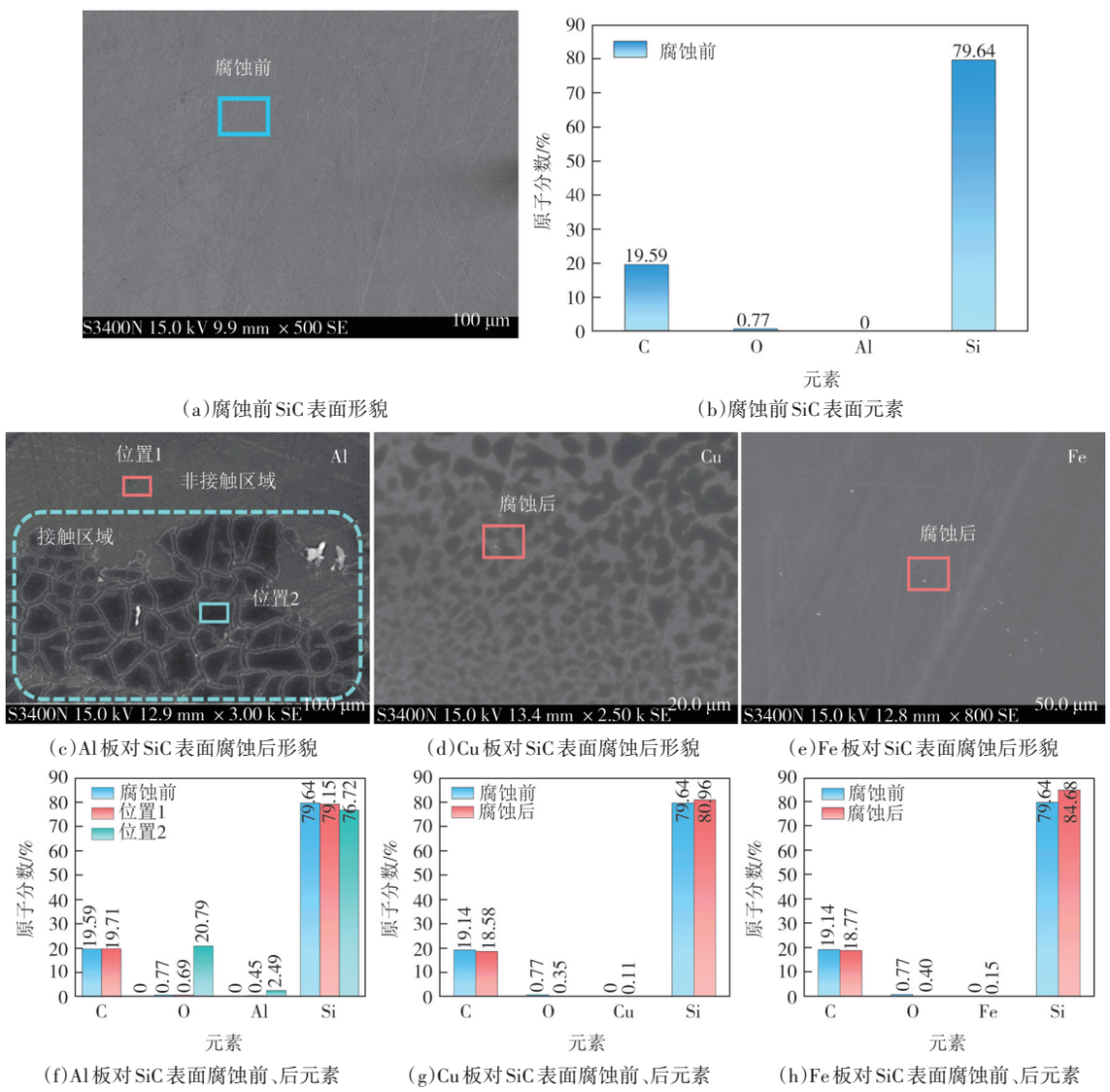
Tab.2　Parameters of frictional wear experiments

磨损实验	Na_2SO_4浓度/(mol·L^{-1})	pH	其他参数
实验1	0、0.75、1.00、1.25、1.50	7	转速：150 r/min 压力：6 N 时间：60 min
实验2	1	3、5、7、9	磨损球：Al

2 实验结果与讨论

2.1 金属对SiC表面腐蚀性能的影响

不同金属板在Na_2SO_4溶液中对单晶SiC表面腐蚀前、后的SEM形貌及EDS元素如图3所示.由图3(a)可知,腐蚀前SiC表面存在部分划痕.由图3(b)可知,腐蚀前SiC表面仅存在Si、C元素.从图3(c)可以看出,与Al金属板接触的Si面区域出现了明显的腐蚀龟裂层,而在非接触区没有出现腐蚀层.对比腐蚀前的Si面[图3(a)]、非腐蚀区域(位置1,即没有与金属板接触的Si面区域)、腐蚀层区域(位置2,与金属板接触的Si面区域)的EDS元素分析[见图3(f)]发现,非接触区域位置1主要为C、Si元素,出现了极少的O、Al元素;而接触区域的腐蚀层位置2出现了大量的O元素(20.79%),Si元素原子分数下降到76.72%,几乎没有发现C元素,但出现了2.49%的Al元素.以上结果表明,直接与Al接触的Si面可以发生金属电化学腐蚀,生成氧化层.



(a)腐蚀前SiC表面形貌 (b)腐蚀前SiC表面元素

(c)Al板对SiC表面腐蚀后形貌 (d)Cu板对SiC表面腐蚀后形貌 (e)Fe板对SiC表面腐蚀后形貌

(f)Al板对SiC表面腐蚀前、后元素 (g)Cu板对SiC表面腐蚀前、后元素 (h)Fe板对SiC表面腐蚀前、后元素

图3 不同金属板在Na_2SO_4溶液中对单晶SiC表面腐蚀前、后的SEM形貌及EDS元素

Fig.3 SEM morphology and EDS elements before and after corrosion of single-crystal SiC surface by different metal plates in Na_2SO_4 solution

由图3(d)可知,Si面出现了深色斑点状分布,斑点均匀分布在Si面与Cu接触区域,似乎出现了轻微的氧化层.但是,图3(g)的EDS元素分析表明,斑点区域的元素原子分数与原始Si面的几乎一致,腐蚀前、后的O元素原子分数分别为0.77%和0.35%,这说明SiC的Si面没有出现明显的氧化物.以上结果

表明,Cu在Na_2SO_4溶液的作用下,没有使Si面出现明显的氧化痕迹,O元素原子分数没有明显提高,说明Cu在Na_2SO_4溶液中对Si面的金属电化学腐蚀很弱.

由图3(e)可知,Si面与原始表面相比没有明显变化,在表面可以看到原始表面的划痕.由图3(h)可知,实验前、后Si面的C、O、Fe、Si原子分数变化非常小,可以认为各元素变化量为EDS仪器的检测误差,说明实验过程Si面没有发生氧化反应.以上结果表明,Fe在Na_2SO_4溶液中对Si面的金属电化学腐蚀很弱或者没有.

由图3可知,只有与Al接触的单晶SiC的Si面在Na_2SO_4溶液中有明显的金属电化学腐蚀效果.这与单晶SiC的C面的结果明显不同,在Al、Cu、Fe分别与C面接触时,C面均出现了氧化层,但与Al接触时氧化层最为明显和最厚[20].这体现了单晶SiC的Si面和C面的腐蚀特性和加工特性有明显差异.

采用XPS对与Al接触的Si面的氧化产物进行分析,图4为Al在Na_2SO_4溶液中对Si面腐蚀的XPS全谱图,图5为Al在Na_2SO_4溶液中对Si面腐蚀前、后的XPS的Si、O、C、Al元素谱图.从图4可以看出,氧化后的Si面O1 s的相对强度从0.9×10^5 Counts/s提高到2.3×10^5 Counts/s,Si2 p从1.1×10^5 Counts/s降低到0.84×10^5 Counts/s,同时出现了少量的Al2 p.XPS结果与EDS结果[图3(f)]一致,均表明腐蚀后Si面的O元素原子分数出现了大幅度的增加.

由图5(a)、(b)可知,氧化前Si面结合能峰值出现在100.8 eV[图5(a)],对应化学形态为Si—C;氧化后Si面氧化区域的结合能峰值分别为100.6 eV、101.2 eV和101.9 eV[图5(b)],分别对应Si—C、Si—O和SiO_x.这说明,Al与Si面的金属电化学腐蚀产生了明显的硅氧化合物.

由图5(c)可知,氧化前Si面结合能峰值为532.1 eV,对应的化学形态为SiO_2[21],这可能是由于样品静置在空气中时发生了缓慢的氧化.氧化后Si面结合能峰值为531.35 eV和532.1 eV[图5(d)],对应$Al(OH)_3$和SiO_2,其中,SiO_2从20×10^3 Counts/s提高到35×10^3 Counts/s,而SiO_2相对强度远高于$Al(OH)_3$,说明$Al(OH)_3$相对于SiO_2氧化物而言较少.这些表明,在Na_2SO_4溶液中Al和SiC均发生了氧化反应.

由图5(e)可以看出,氧化前Si面结合能峰值出现在283.0 eV、284.8 eV、285.4 eV和288.2 eV,其中结合能284.8 eV对应C—C键为XPS检测过程中添加的成分,用于校准谱图的结合能位置;结合能283.0 eV对应Si—C,结合能285.4 eV、288.2 eV均对应有机碳氧键.由图5(f)可知,氧化后结合能峰值分别为282.9 eV、284.8 eV、286.7 eV和288.7 eV,其中结合能282.9 eV对应Si—C,而结合能286.7 eV和288.7 eV均对应有机碳氧键.以上结果表明,氧化后Si面并没有出现碳氧化合物.

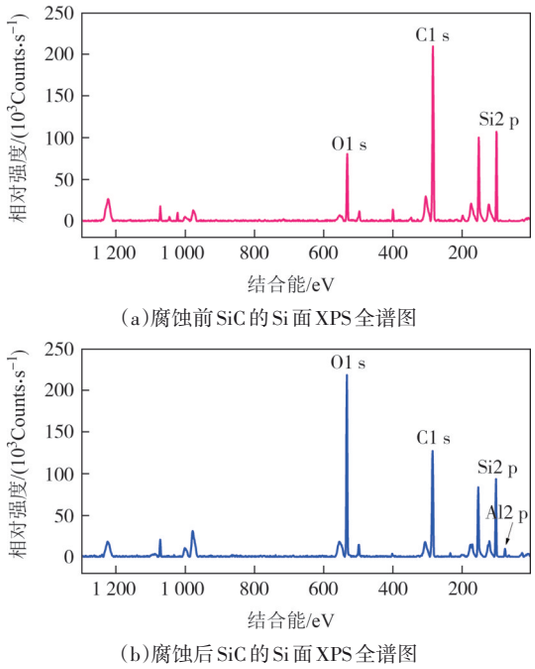


图4　Al在Na_2SO_4溶液中对Si面腐蚀的XPS全谱图

Fig.4　XPS full spectrum of the Si face corrosion by Al in the Na_2SO_4 solution

由图5(g)可知,氧化后Si面在74.4 eV和74.9 eV位置出现峰值,均对应Al_2O_3,说明在实验过程中Al和SiC表面接触,产生Al_2O_3附着在SiC表面.

上述结果表明,在Na_2SO_4溶液中Al和单晶SiC的Si面可以发生金属电化学腐蚀.主要过程为SiC表面氧化生成了SiO_2,同时Al产生的Al_2O_3黏附到SiC表面,整个反应过程生成了SiO_x、Si—O、SiO_2、Al_2O_3等氧化产物.

2.2　溶液参数对单晶SiC的Si面磨损性能的影响

2.1节结果表明,只有金属Al对单晶SiC的Si面有明显的腐蚀效果,因此,选择Al作为金属电化学腐蚀中的金属材料,进一步通过摩擦磨损实验研究溶液中的Na_2SO_4电解质浓度、pH值对Si面的磨损性能的影响,具体的实验方案见1.2节.

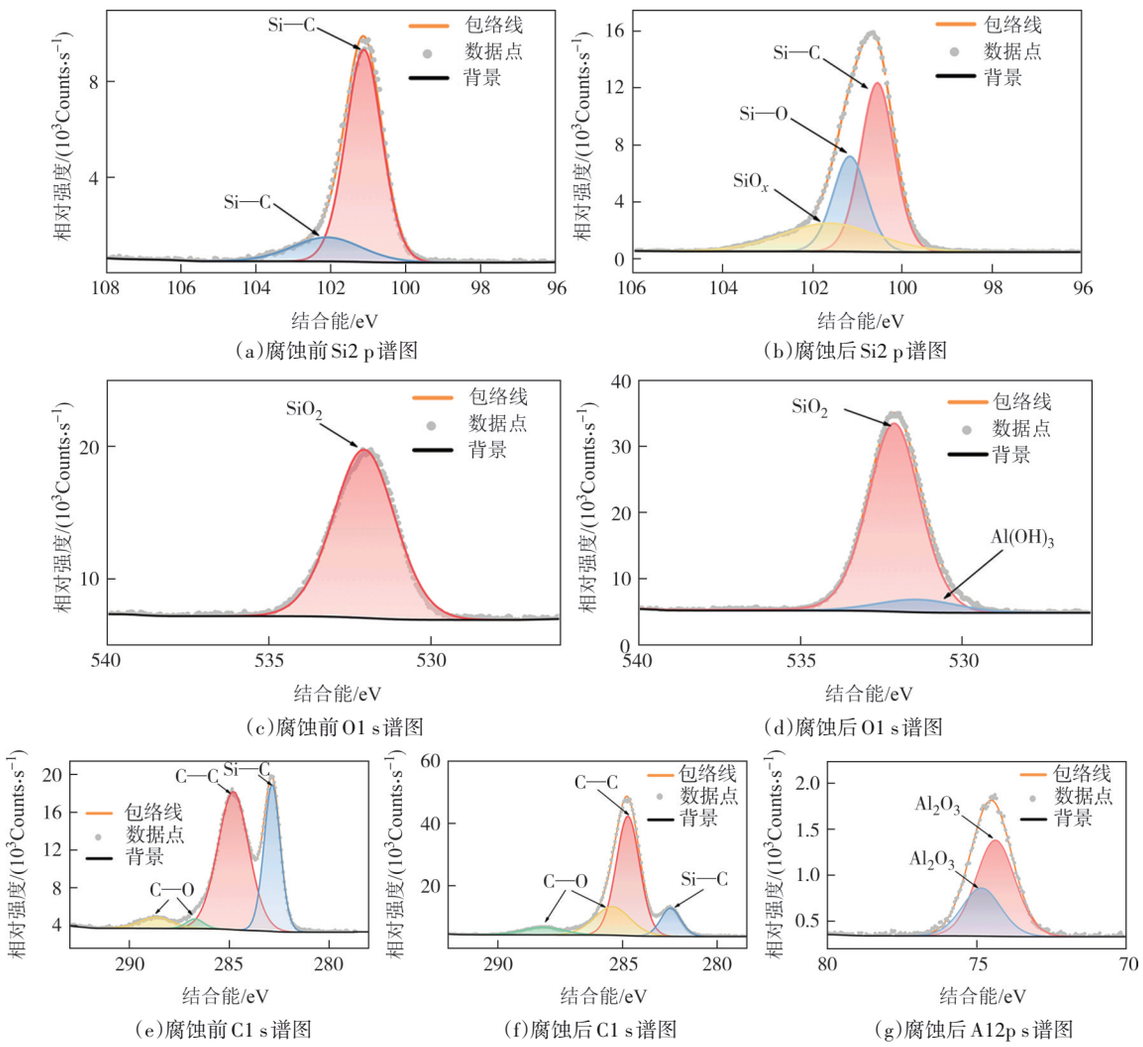


图5 Al在Na_2SO_4溶液中对Si面腐蚀前、后的XPS的Si、O、C、Al元素谱图

Fig.5 Elemental spectra of Si, O, C and Al obtained through the XPS before and after corrosion of Si face by Al in Na_2SO_4 solution

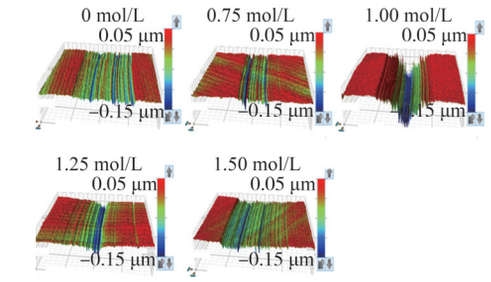
2.2.1 Na_2SO_4浓度的影响

Na_2SO_4浓度对Si面的磨损效果的影响如图6所示.由图6可知,各Na_2SO_4浓度下的磨痕较宽,深度较浅,各磨痕深度均在200 nm以下.当Na_2SO_4浓度为0 mol/L(溶液为去离子水)时,Si面各划痕不集中,磨痕宽度约为300 μm,横截面积约为3.03 μm^2.当Na_2SO_4浓度为0.75 mol/L时,磨痕区域宽度约为200 μm,深度约为100 nm,磨痕整体呈波浪状,横截面积为4.94 μm^2,比0 mol/L时提高了63%.当Na_2SO_4浓度为1.00 mol/L时,磨损量最高,横截面积达到7.19 μm^2,比0 mol/L时提高了137.3%,此时磨痕集中分布,磨痕呈V形结构,宽度约为280 μm,深度达到了200 nm.当Na_2SO_4浓度分别提高到1.25 mol/L和1.50 mol/L时,磨损横截面积分别下降到7.07 μm^2和6.96 μm^2.

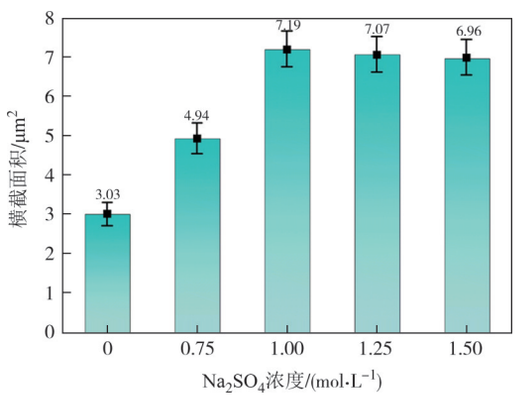
上述实验结果表明,Na_2SO_4溶液的浓度变化对Si面磨损量影响显著.Na_2SO_4溶液的浓度可以直接影响金属电化学腐蚀中金属和SiC表面的电子转移效率,电解质浓度越大,金属产生的腐蚀电流电子转移速率越高,Si面的氧化反应效率越高.当Na_2SO_4浓度为0 mol/L时,由于没有电解质溶液,Si面和Al对磨球之间没有化学反应,使得Si面和Al对磨球直接摩擦,对Si面形成机械磨损.当Na_2SO_4浓度为1.00 mol/L时,化学作用和机械作用趋于平衡,可以获得高的材料去除能力和好的表面质量.但是过高的Na_2SO_4溶液浓度使Al表面生成过多的Al_2O_3,化学作用明显大于机械作用,氧化层不能及时去除,影响了Al和SiC表面的接触状态,降低了两者间的电子转移效率,导致抛光材料去除能力下降.

2.2.2 pH值的影响

pH值对Si面的磨损效果的影响如图7所示.由图7可知,磨痕横截面积在酸性环境下最大,中性环



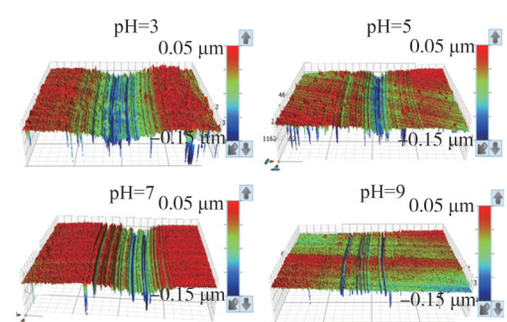
(a)磨损表面形貌



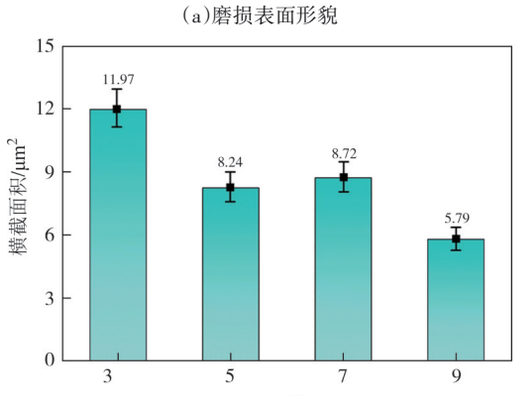
(b)磨痕横截面积

图6　Na_2SO_4浓度对Si面的磨损效果的影响

Fig.6　Effect of Na_2SO_4 concentration on the wear of Si face



(a)磨损表面形貌



(b)磨痕横截面积

图7　pH值对Si面的磨损效果的影响

Fig.7　Effect of pH on the wear of Si face

境居中，碱性环境最小，在pH=3的强酸性环境中能获得高的磨损，为11.97 μm². 溶液pH值为3时，磨痕轨迹宽度约为250 μm，磨痕相对集中，呈V形结构，磨痕表面比较粗糙. 当溶液pH值为5时，对磨球运动轨迹宽度为300 μm，磨痕分布不均匀，在磨痕中间区域磨损量很低，横截面积为8.24 μm²，比pH=3时降低了31.17%. 当溶液pH值提高到7时，对磨球运动轨迹宽度为250 μm，磨痕横截面积为8.72 μm²，比pH=3时降低了27.16%. 将pH值进一步提高到9时，对磨球运动轨迹宽度约200 μm，磨痕中间还存在大量的未磨损区域，磨痕横截面积为5.79 μm²，比pH=3时降低了51.63%. 上述实验结果表明，Si面磨损量在酸性环境中较大，说明金属电化学腐蚀单晶SiC的Si面在酸性环境中的反应效率更高.

上述摩擦磨损实验结果表明，金属电化学腐蚀对Si面的材料去除能力在酸性环境下最大，中性环境居中，碱性环境最小，表明金属电化学腐蚀在酸性环境中对单晶SiC的Si面化学作用强，可以产生更多的SiO_2氧化层，以提高材料去除能力.

3　金属电化学腐蚀材料去除机制

单晶SiC金属电化学腐蚀抛光材料去除机制如图8所示，在抛光压力P的作用下SiC的Si面和Al抛光盘在Na_2SO_4溶液中接触，在直接接触的区域发生金属电化学腐蚀[图8(a)]，作为阴极的Al在电解质中发生金属电偶腐蚀，在Al表面形成钝化层，其反应过程如下[22-24]：

$$Al(s) + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_{3,ads} + 3e^- \quad (1)$$

生成的$Al(OH)_{3,ads}$在溶液中不稳定，会转化成$Al_2O_3 \cdot H_2O$[23]，这与图5的XPS检测结果一致，Al板表面的Al_2O_3氧化层会有部分残留在SiC表面.

$$2Al(OH)_{3,ads} = Al_2O_3 \cdot 3H_2O \quad (2)$$

单晶SiC作为阳极(一般电化学中常用石墨C作为阳极，其标准电极电位为+3.700 V，本实验中SiC代替石墨作为阳极)发生氧化反应. 在阴极Al和阳极SiC的接触过程中，形成的腐蚀电流传导至SiC表面形成聚集的空穴(h^+)，h^+比所有的化学氧化物都具有更强的氧化性[25]，促使SiC表面发生阳极氧化反应生成SiO_2，该过程的反应如下[26-28]：

$$SiC + 4H_2O + 8h^+ \rightarrow SiO_2 + 8H^+ + CO_2 \quad (3)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (4)$$

$$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2AlOOH \quad (5)$$

$$2AlOOH + 2SiO_2 \rightarrow Al_2Si_2O_5 \cdot H_2O \quad (6)$$

在单晶SiC Si面的金属电化学腐蚀过程中,涉及溶液中的电子和离子转移.在去离子水溶液中,由于缺乏可移动的离子,因此SiC表面的化学反应很弱.在Na_2SO_4中,由于溶液中存在更多的离子移动,在SiC表面更容易产生腐蚀电流,从而使SiC表面发生更强的腐蚀,且酸性的电解质溶液对Si面的腐蚀更强.抛光过程中Si面的微凸峰首先和Al接触产生硬度低、结合力小的SiO_2氧化层,然后在Al盘的机械力作用下对SiO_2氧化层发生材料去除,然后暴露出新的SiC表面[图8(b)]继续发生氧化和材料去除,在这样的循环过程中实现SiC表面的高效材料去除.

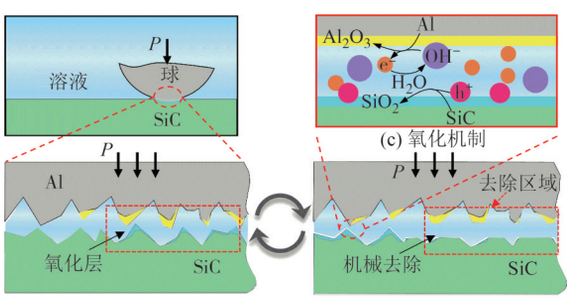


图8 单晶SiC金属电化学腐蚀抛光材料去除机制

Fig.8 Mechanism of material removal by metal electrochemical corrosion of single-crystal SiC

4 结论

本文提出了一种基于金属电化学腐蚀的单晶SiC化学机械抛光方法,研究了不同金属对Si面的接触腐蚀性能、摩擦磨损性能,讨论了单晶SiC金属电化学腐蚀的材料去除机制,得到了以下结论:

1)对比金属Al、Cu和Fe对单晶SiC的Si面的腐蚀效果,仅有Al对Si面有明显的金属电化学腐蚀效果,出现了明显的腐蚀层,EDS和XPS分析证明该腐蚀层为SiO_2.

2)Na_2SO_4电解质溶液浓度和pH值对单晶SiC的Si面磨损性能影响较大.当Na_2SO_4浓度为1.00 mol/L时,能获得最高材料去除能力,对Si面的磨损量达到7.19 μm^2(比0 mol/L时提高了137.3%).Na_2SO_4溶液在强酸性环境中对单晶SiC的Si面材料去除能力更大,pH=3时磨损量达到了11.97 μm^2.

3)Al盘在Na_2SO_4溶液中发生电偶腐蚀,产生的腐蚀电流促使SiC的表面发生阳极氧化反应产生SiO_2氧化层,Al盘对氧化层发生材料去除暴露出新的SiC表面继续发生氧化和材料去除.

参考文献

[1] YIN X C, LI S J, 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.

[2] SETERA B, CHRISTOU A. Challenges of overcoming defects in wide bandgap semiconductor power electronics[J]. Electronics, 2021,11(1):10.

[3] ANDERSON C P, BOURASSA A, MIAO K C, et al. Electrical and optical control of single spins integrated in scalable semiconductor devices[J]. Science, 2019,366(6470): 1225-1230.

[4] RACKA-SZMIDT K, STONIO B, ŻELAZKO J, et al. A review: inductively coupled plasma reactive ion etching of silicon carbide [J]. Materials, 2022,15(1):123.

[5] IANNACCONE G, SBRANA C, MORELLI I, et al. Power electronics based on wide-bandgap semiconductors: opportunities and challenges[J]. IEEE Access, 2021,9:139446-139456.

[6] AIDA H, DOI T, TAKEDA H, et al. Ultraprecision CMP for sapphire, GaN, and SiC for advanced optoelectronics materials [J]. Current Applied Physics, 2012,12:S41-S46.

[7] SEO J. A review on chemical and mechanical phenomena at the wafer interface during chemical mechanical planarization [J]. Journal of Materials Research,2021,36(1):235-257.

[8] WANG Q, YIN D, GAO B H, et al. Effect of arginine-based cleaning solution on BTA residue removal after Cu-CMP [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2020,586:124286.

[9] HONG J, NIU X H, LIU Y L, et al. Effect of a novel chelating agent on defect removal during post-CMP cleaning[J]. Applied Surface Science,2016,378:239-244.

[10] LIU L, ZHANG Z Y, WU B, et al. A review: green chemical mechanical polishing for metals and brittle wafers[J]. Journal of Physics D:Applied Physics,2021,54(37):373001.

[11] CHEN X F, XU X G, HU X B, et al. Anisotropy of chemical mechanical polishing in silicon carbide substrates[J]. Materials Science and Engineering:B,2007,142(1):28-30.

[12] CHEN G M, DU C K, NI Z F, et al. The effect of surface polarity on the CMP behavior of 6H-SiC substrates[J]. Russian Journal of Applied Chemistry,2020,93(6):832-837.

[13] LU J B, CHEN R, LIANG H Z, et al. The influence of concentration of hydroxyl radical on the chemical mechanical polishing of SiC wafer based on the Fenton reaction[J]. Precision Engineering,2018,52:221-226.

[14] LIANG H Z, LU J B, YAN Q S. Catalysts based on Fenton reaction for SiC wafer in chemical magnetorheological finishing[J]. AIMS Materials Science,2018,5(6):1112-1123.

[15] ISOHASHI A, BUI P V, TOH D, et al. Chemical etching of

silicon carbide in pure water by using platinum catalyst [J]. Applied Physics Letters, 2017,110(20):201601.

[16] DENG H, HOSOYA K, IMANISHI Y, et al. Electro-chemical mechanical polishing of single-crystal SiC using CeO_2 slurry[J]. Electrochemistry Communications,2015,52:5-8.

[17] KHANNA A J, YAMAMURA M, KAKIREDDY V R, et al. Investigation of the impact of pad surface texture from different pad conditioners on the CMP performance[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology,2020,9(6):064011.

[18] LIN Y C, KAO C H. A study on surface polishing of SiC with a tribochemical reaction mechanism[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology,2005,25(1):33-40.

[19] WU M, HUANG H, LUO Q F, et al. A novel approach to obtain near damage-free surface/subsurface in machining of single crystal 4H-SiC substrate using pure metal mediated friction[J]. Applied Surface Science,2022,588:152963.

[20] LUO Y R, XIONG Q, LU J B, et al. Chemical mechanical polishing exploiting metal electrochemical corrosion of single-crystal SiC[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022,152:107067.

[21] SPRENGER D, BACH H, MEISEL W, et al. XPS study of leached glass surfaces[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990,126(1/2): 111-129.

[22] WANG K W, CAI W J. Modeling the effects of individual layer thickness and orientation on the tribocorrosion behavior of Al/Cu nanostructured metallic multilayers [J]. Wear, 2021, 477: 203849.

[23] ALMOTAIRY S M, SHERIF E S M, ALHARTHI N H, et al. Influence of milling route on the corrosion passivation of Al-2%SiC nanocomposites in chloride solutions[J]. Crystals,2021, 11(10):1231.

[24] BADAWY W A, AL-KHARAFI F M, EL-AZAB A S. Electrochemical behaviour and corrosion inhibition of Al,Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions[J]. Corrosion Science, 1999,41(4):709-727.

[25] DONG Z G, OU L W, KANG R K, et al. Photoelectrochemical mechanical polishing method for n-type gallium nitride [J]. CIRP Annals,2019,68(1):205-208.

[26] MA G L, LI S J, LIU F L, et al. A review on precision polishing technology of single-crystal SiC[J]. Crystals,2022,12(1):101.

[27] YANG X, SUN R Y, OHKUBO Y, et al. Investigation of anodic oxidation mechanism of 4H-SiC (0001) for electrochemical mechanical polishing [J]. Electrochimica Acta, 2018, 271: 666-676.

[28] VAN DORP D H, SATTLER J J H B, DEN OTTER J H, et al. Electrochemistry of anodic etching of 4H and 6H-SiC in fluoride solution of pH 3[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(26): 6269-6275.