

分类号 _____

密级 _____

UDC _____

编号 _____

中国科学院研究生院 博士学位论文

SiC 材料欧姆接触特性的研究

杨 慧

指导教师

陈小龙 研究员

中国科学院物理研究所

申请学位级别 理学博士 学科专业名称 凝聚态物理

论文提交日期 2008.5 论文答辩日期 2008.5

培养单位 中国科学院物理研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 _____

摘要

碳化硅 (SiC) 是性能优异的宽禁带半导体材料之一, 其在高温、高频、高功率和抗辐射器件等方面具有巨大的应用潜力。但是要达到 SiC 器件实用化的目的, 仍存在若干工艺难点, 其中关键工艺技术之一是获得良好的欧姆接触。本论文从探索用于 SiC 的欧姆电极出发, 对 Ta/Ni/Ta 等金属电极与 SiC 的接触特性进行了系统研究, 旨在更深入地认识欧姆接触形成机理并对欧姆接触的制备进行指导。同时采用热分解 SiC 的方法在其上获得石墨—SiC 欧姆接触, 开辟了一种制备 SiC 欧姆接触的新途径。主要研究结果如下:

首先, 研究了多层金属 Ta/Ni/Ta/结构与 n 型 SiC 接触的界面化学、电学性质和表面形貌。实验结果表明, 退火前的电极与 SiC 呈整流接触特性, 经 $500^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 退火后 SiC 与电极的界面结构和势垒高度发生变化, 获得了良好的欧姆接触, 接触电阻率低至 $10^{-4}\Omega\text{ cm}^2$ 。经高温退火后, SiC 表面开始分解, Ni 层向金属/SiC 初始界面扩散, 在与 SiC 相邻处生成 Ni_2Si ; Ta 原子则穿越硅化物层向电极表面扩散并与释放的 C 原子生成 TaC 层。在 Ni 电极中引入的金属 Ta 与 C 的反应, 有效抑制了接触界面处由于硅化物的形成而产生的多余的 C 原子的聚集。对 Ta/Pt/Ta/SiC 系统的研究得到了类似的结果。

在分析合金化过程中接触界面反应的基础上探讨了欧姆接触的形成机理并进行了实验验证。退火后 C 原子的外逸导致电极层与 SiC 界面处产生了 C 的空位, 而其作为电子施主可增加电极下相对电子浓度, 因此电子输运的耗尽层宽度变窄, 电子隧穿机率提高, 导致接触电阻降低, 从而在 n 型 SiC 表面获得欧姆接触。建立了 Ta/Ni(Pt)/Ta 电极与 SiC 欧姆接触的界面区能带模型, 并从衬底的掺杂, 接触金属的选择和退火工艺三个方面对欧姆接触的制备工艺进行了讨论。

对不同金属材料及其组合, 如 Ta/CoFe/Ta, Ti/Pt/Ti, Ru, Ta, Pt 等与 n 型 SiC 退火前后的接触特性进行了研究。在此基础上测试了 α -SiC 晶体的介电和热释电性能。

采用热蒸发和电子束轰击 n 型 4H-SiC 晶片的方法, 使其表层的 Si 原子升华, 获得石墨—SiC 欧姆接触。热分解后 SiC 表层原子发生重构, 得到单层

或多层 graphene 和石墨的混合系统, SiC 表面发生弛豫的 Si-C 双原子层及其与混合系统之间的缓冲 C 原子层改变了接触界面的能带情况, 可能是欧姆接触形成的基础。

关键词: 碳化硅, 欧姆接触, 退火, 接触电阻率

Abstract

Hui Yang (Condensed Matter Physics)

Directed by Professor Xiao-long Chen

Excellent thermal and chemical stability combined with a wide bandgap and a good electron mobility make SiC a promising semiconductor for a variety of applications, including high power, high temperature, high frequency devices. The performances of SiC devices rely largely on the realization of high performance metal/semiconductor (M/S) contacts. Thermally stable ohmic contacts with low specific contact resistance are highly desired. Based on previous results, this study provides systematical study on fabrication and characterization of the ohmic contacts to silicon carbide.

In this work, Ta/Ni/Ta/SiC multilayered metallization scheme have been developed to form low resistance ohmic contact to both non-intentionally doped and nitrogen-doped *n*-SiC. The electrical, interface chemistry and microstructural properties of the contacts are studied. It is observed that the conducting behavior is rectifying in the as-deposited state, whereas becomes ohmic upon annealing in an Ar ambient, resulting in a typical specific contact resistance as low as $10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$. The distributions of the elements and the change in their chemical state have been studied. Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray diffraction analyses provide information on mutual metal diffusion, leading to formation of Ni_2Si and TaC as a result of the annealing. The Ni atoms diffused downward to metal/SiC interface and converted into Ni_2Si layer in adjacent to the SiC substrate. The released carbon atoms out diffused through silicide upward to the surface and reacted with Ta atoms to form TaC layer. The addition of Ta into the Ni metallization scheme to *n*-SiC serves to restrict the accumulation of free carbon atoms released from dissociation of SiC and Ni_2Si formation at the contact-SiC interface during thermal annealing, thus leading to improvement of the thermal and electrical stability. The conducting behavior of the contacts so fabricated is much dependent on the metal layer thickness and models for

reaction products are proposed in this study. Similar results for Ta/Pt/Ta/SiC metallization scheme are obtained in our study.

The physical mechanism in forming ohmic contacts on n-type SiC is discussed. The creation of donor-like carbon vacancies, produced by out diffusion of carbon atoms at the contact-SiC interface during thermal annealing, increases net electron concentration below the contacts. Therefore, the depletion layer width and the effective tunneling barrier height for the transport of electrons decrease, which leads to formation of ohmic contact on n-type SiC. According to the energy band model proposed for interface of Ta/Ni(Pt)/Ta ohmic contacts to SiC, the processing steps for fabrication of ohmic contacts are discussed.

A number of different metals and metal combinations such as Ta/CoFe/Ta, Ti/Pt/Ti, Ru, Ni and Pt have been tried to obtain ohmic contacts to n-SiC. The electrical properties and the metal/SiC interaction before and after annealing are studied systematically. It is shown that electrical properties of the contacts can be correlated to the solid phase reactions between the components, and annealing is necessary for optimizing ohmic behavior. Dielectric and pyroelectric properties of α -SiC are reported.

Thermal decomposition of SiC wafers by annealing at high temperature under vacuum and by pulsed electron beam sputtering are studied, respectively. The Si atoms sublime and graphite-SiC ohmic contact is obtained. A system containing single-layer or multilayer graphene and graphite are obtained after reconstruction of atoms at SiC surface. Such a system may be responsible for the formation of graphite-SiC ohmic contact after thermal decomposition.

Keyword: SiC, ohmic contact, specific contact resistance (SCR), annealing

目 录

摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 碳化硅半导体材料与应用	2
1.2.1 SiC 的结构特征	3
1.2.2 SiC 的物理和化学性质	5
1.2.3 SiC 材料研究现状	6
1.2.4 SiC 器件研究现状	8
1.3 金属半导体接触	9
1.3.1 理想的金属-半导体接触	10
1.3.2 表面态的影响	13
1.4 金属半导体接触的载流子输运机理	14
1.5 欧姆接触	16
1.6 SiC 材料欧姆接触的研究现状及存在的问题	17
1.7 本论文的主要研究内容及意义	18
第二章 实验方法及原理	26
2.1 样品制备系统及制备方法	26
2.1.1 SiC 单晶衬底制备	26
2.1.2 晶体的切割	27
2.1.3 碳化硅晶片的清洗	27
2.1.4 碳化硅上电极的制备	28
2.2 样品的表征手段	30
2.2.1 电学性能测试	30
2.2.2 X-射线衍射分析	33
2.2.3 扫描俄歇微探针	33
2.2.4 扫描电镜和电子能谱分析	35

2.2.5 拉曼光谱分析	35
2.3 欧姆接触电阻率及其测量	36
第三章 Ta/Ni/Ta/ SiC 电极的界面化学和电学特性	38
3.1 引言	38
3.2 实验过程	39
3.3 电学性质表征	40
3.3.1 SiC 单晶电学参数测量	40
3.3.2 金属/半导体界面 I-V 特性	41
3.4 形貌变化	43
3.5 金属/半导体界面固相反应	46
3.5.1 XRD 分析结果	46
3.5.2 AES 分析结果	48
3.6 金属/半导体界面欧姆接触形成机理	52
3.7 欧姆接触能带结构图探讨	54
3.8 本章小结	56
第四章 Ta/ Pt /Ta/ SiC 电极的界面化学和电学特性	61
4.1 引言	61
4.2 实验过程	62
4.3 电学性质表征	63
4.3.1 SiC 单晶电学参数测量	63
4.3.2 金属/半导体界面 I-V 特性	64
4.4 金属/半导体界面在退火过程中的形貌变化	67
4.5 金属/半导体界面固相反应	68
4.5.1 XRD 分析结果	68
4.5.2 AES 分析结果	71
4.6 电极的高温热稳定性	74
4.7 金属/半导体界面欧姆接触形成机理	76
4.8 金属/半导体欧姆接触制备工艺条件的讨论	76
4.9 本章小结	78

第五章 几种金属/SiC 接触特性及相关物性的研究	81
5.1 引言	81
5.2 几种金属电极的制备与表征	81
5.2.1 Ru/SiC	81
5.2.2 Ti/Pt/Ti/SiC	83
5.2.3 Ta/CoFe/Ta/SiC	83
5.3 SiC 单晶的热释电性能测试	85
5.4 SiC 单晶的介电性能测试	86
5.5 本章小结	88
第六章 基于 4H-SiC 热分解的石墨—半导体欧姆接触	90
6.1 引言	90
6.2 实验过程	90
6.3 石墨—SiC 欧姆接触的形成	91
6.3.1 表面形貌	91
6.3.2 电学测量	93
6.4 石墨—SiC 欧姆接触的形成机理	95
6.4.1 Raman 测试与分析	95
6.4.2 热分解后 SiC 表面结构	97
6.5 本章小结	99
第七章 总结与展望	101
攻读博士学位期间发表的论文	103
致谢	105

第一章 绪论

1.1 引言

众所周知，在信息技术非常发达的今天，半导体技术扮演着越来越重要的角色[1]。第一代元素半导体材料Si以其优越的物理特性和成熟的工艺，成为微电子器件的主要基底材料。无论是半导体分立元器件还是集成电路，Si器件都占据着当今微电子器件领域的绝大部分市场份额。20世纪90年代以来，随着移动无线通信的飞速发展和以光纤通信为基础的信息高速公路和互联网的兴起，以GaAs、GaP和InP为代表的第二代化合物半导体材料开始崭露头角，使半导体的应用进入光电子领域。用GaAs及其类似的化合物半导体制备出的发光二极管和半导体激光器在光通信和光信息处理等领域已经起到重要的作用。

然而，Si材料也存在着很多缺点，如间接带隙，带隙宽度较小(1.1eV)，热导率较低(1.5W/cm·K)，这些局限性使得Si器件难以在高于250℃的高温下运行，尤其是当高的工作温度与大功率、高频，及强辐射环境条件并存时，硅器件就更难以胜任。GaAs的禁带比Si稍宽，有利于制作需要在较高温度下工作的器件，但其热导率较低，不适合制作电力电子器件，这些第二代化合物半导体材料做成的器件难以在大功率和强辐射等极端条件下工作。所以随着微电子技术的发展，传统的Si和GaAs半导体材料由于本身的性能限制，在兼顾高温、高频、大功率、强辐射及高封装密度等方面越来越显示出其不足和局限性。

以碳化硅(SiC)为代表的第三代半导体材料从正在研究和发展的激烈竞争中脱颖而出，它们将在一段较长的时期内对微电子学和光电子学产生影响，这些材料就是宽带隙($2.0\text{eV} \leq E_g \leq 7.0\text{eV}$)半导体，它们还包括：氮化镓(GaN)，氮化铝(AlN)，立方氮化硼(c-BN)，金刚石及其固溶体。SiC是第三代半导体的核心材料之一，具有良好的物理性能：禁带宽度大，可于高温条件下工作；临界电场强度高，可工作于高电压条件下；高饱和漂移速度，可满足较高的工作频率；高热导率可允许的电流密度较大；且其化学性能稳定，抗辐射能力强，是工作于高温、高压、大功率、高频及强辐射等恶劣条件下的理想材料。在氧化环境中，碳化硅表面生成的薄层二氧化硅将阻止其进一步被氧化，且氧化层的生成便于制

作金属-氧化物-半导体场效应管。此外, 由于六方 SiC 与 GaN 的晶格和热膨胀相匹配, 因而也成为制造高亮度 GaN 发光和激光二极管的理想衬底材料[2-6]。表 1.1[7-9]列出了几种重要半导体材料的特性对比, 可以看出除载流子迁移率一项外, 在带宽、热导率和临界雪崩击穿电场等物理参数上 SiC 明显优于 Si 和 GaAs。

表 1.1 室温下几种半导体材料的基本特性[7-9]

性能	Si	GaAs	SiC		
			4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC
带隙 E_g [eV]	1.12	1.42	3.26	3.02	2.36
能带类型	间接	直接	间接	间接	间接
临界击穿电场 E_{cr} [MV/cm]	0.3	0.6	2.2	2.5	2.12
电子迁移率 μ_e [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	1200	6500	800	400	750
空穴迁移率 μ_h [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	420	320	115	90	40
饱和载流子速率 $V_s \times 10^{-7}$ [cm/s]	1.0	1.2	2.0	2.0	2.5
介电常数 ϵ	11.9	13.1	9.6	9.66	9.72
熔点 T_m [K]	1690	1510	3100	3100	3100
德拜温度 T_D [K]	645	400	1200	1200	1430
工作温度 T_w [K]	410	570	—	1200	840
热导率 K [W/cm·K]	1.5	0.46	3—5	3—5	3—5
硬度 (kg/mm^2)	1000	600	2030		2980

正是因为 SiC 所具备的优良特性和 SiC 器件所展示的巨大应用潜力, 对 SiC 的单晶生长和器件研究一直是国际上的研究热点。SiC 高温微电子学的迅猛发展始于九十年代初, 包括 SiC 单晶的制备[10, 11]、外延材料的生长[12]和各种高温、高频、大功率 SiC 器件的研发[13]。SiC 器件在航空、航天探测、核能开发、卫星、石油和地热钻井勘探、汽车发动机等高温 ($350\sim 500^\circ\text{C}$) 和抗辐射领域具有重要应用; 高频、高功率的 SiC 器件在雷达、通信和广播电视领域具有重要的应用前景[14-17]。

1.2 碳化硅半导体材料及其应用

1.2.1 SiC 的结构特征

SiC 是 IV-IV 族二元化合物半导体，它的基本结构是 Si-C 四面体结构，如图 1.1 所示，属于密堆积结构。SiC 的四面体结构中 Si-C 键能很强，原子间通过四面体 sp^3 杂化结合在一起[18]，并且有一定程度的极化。硅的电负性为 1.8，碳的电负性为 2.6，由此确定离子性对键合的贡献约占 12%，SiC 具有很强的离子共价键，决定了它是一种结合稳定的结构。

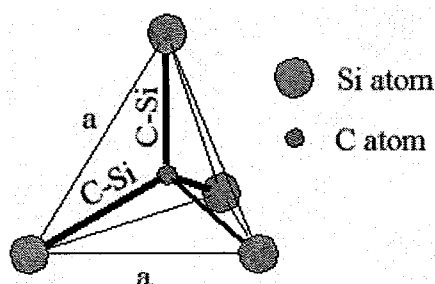


图 1.1 SiC 的硅/碳四面体单元示意图

SiC 晶体结构具有同质多型的特点，即在化学计量成分相同情况下具有不同的晶体结构，如闪锌矿结构、纤维锌矿结构和菱形结构。一般把六方纤锌矿结构和菱形结构的多型体统称为 α -SiC，把立方闪锌矿结构的 SiC 称为 β -SiC。理论上，SiC 有无穷多种不同的结晶形态，迄今为止已观察到的同质多型体就有 200 余种。

SiC 具有密堆积结构，它的晶格可以认为是由两个各自具有密堆积结构的 Si 和 C 晶格套构而成，并且后者沿主对称轴平移相邻两层 Si 原子距离的 $1/4$ 。SiC 中 Si 原子和 C 原子交替出现，因此对 SiC 的原子排列需要从 Si-C 双原子层的顺序堆垛来考虑，将 Si-C 双原子层作为一个不变的整体依序排列，其密堆积有三种不同的位置，记为 A、B、C，如图 1.2 所示。

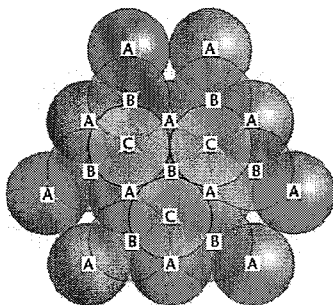


图 1.2 SiC 晶体在密排面上的堆垛位置示意图

所有的原子都位于对称轴上，并且所有对称轴落在 $(11\bar{2}0)$ 面上，因此可通过 $(11\bar{2}0)$ 平面对 SiC 多型结构作出陈述，如图 1.3 所示。图中网格表示双原子层可能的位置，大圆代表 Si 原子，小圆代表 C 原子。ABC 三种位置排列的多种可能性导致具有不同堆垛周期性从而具有不同晶格对称性的 SiC 晶体结构，根据沿晶体学 c 轴方向 Si-C 双原子层堆垛顺序的不同，晶体结构可以分为立方 (3C)，六方 (2H、4H、6H、...) 以及菱形 (15R、21R、...) 等 200 多种。常见的晶型为 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 等，其中数字代表堆垛周期中的 Si-C 双原子层数。由图可知，6H-SiC 晶体中 Si-C 双原子层沿着 c 轴的堆垛顺序为 ABCACBA.....，4H-SiC 中 Si-C 双原子层沿着 c 轴的堆垛顺序为 ABCBA.....，15R-SiC 中 Si-C 双原子层沿着 c 轴的堆垛顺序为 ABCACBCABACABCA.....。除 2H-SiC 和 3C-SiC 这两种晶型外，其它所有晶型均为闪锌矿和纤锌矿结构的混合体，形成一维超晶格结构[19-20]。图中 k 和 h 代表处于立方结构或六方结构中的格点位置，即所谓不等价位置。不同的多型体具有不同的不等价位置，处于不等价位置上的缺陷在材料的电学和光学性质上反映是不同的。

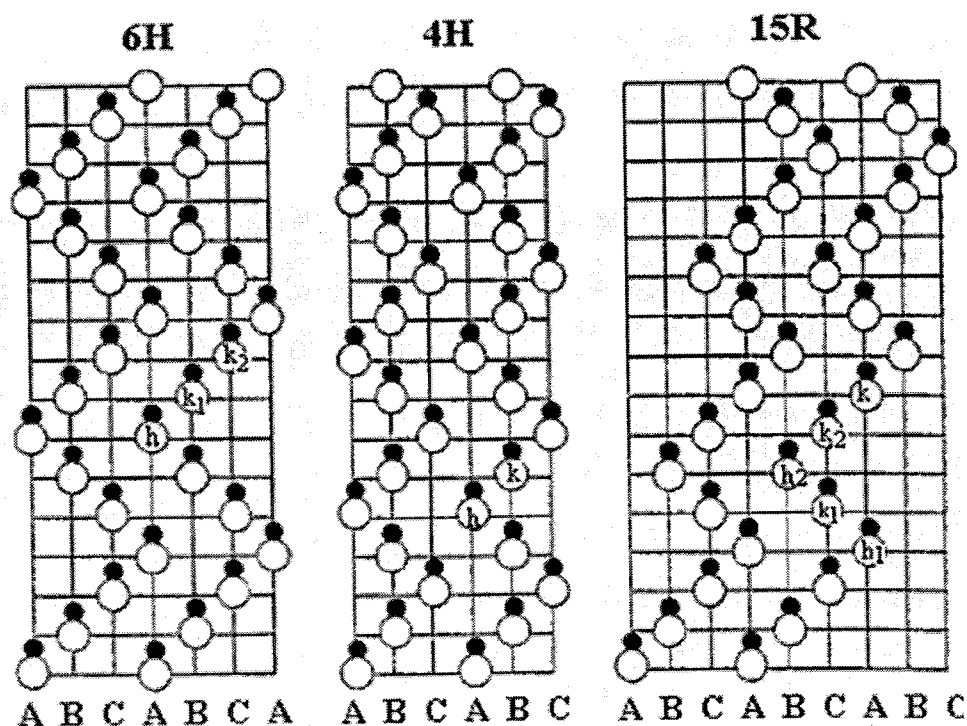


图 1.3 4H、6H 和 15R-SiC 晶体沿 $[0001]$ 方向的堆垛方式示意图

表 1.2 常见晶型的 SiC 晶体的单胞参数和空间群表

晶型	a[Å]	b[Å]	c[Å]	α	β	γ	空间群
3C	4.36	4.36	4.36	90°	90°	90°	F $\bar{4}3m$
4H	3.073	3.073	10.053	90°	90°	120°	P6 ₃ mc
6H	3.073	3.073	15.12	90°	90°	120°	P6 ₃ mc
15R	12.69	12.69	12.69	13°55'	13°55'	13°55'	R3m

1.2.2 SiC 的物理和化学性质

SiC 具有很高的德拜温度[21], 达到 1200-1430K, 这决定了该材料对于各种外界作用下的稳定性, 在力学、化学方面有优越的技术特性, 主要表现在:

(a)力学性质: SiC 的硬度非常高, 莫氏 (Mohs) 硬度为 9.2~9.3, 仅次于金刚石。克氏硬度在 2900~3100 kg/mm² 范围内, 可以切割红宝石。它还具有高耐磨性, 仅次于金刚石[22]。

(b)热学性质: SiC 的热稳定性较高, 在常压下不可能被熔化。在高温下, SiC 升华并分解为含 C 和 Si 的 SiC 蒸汽。SiC 的热导率甚至超过了金属铜, 是 Si 的 3 倍, 是 GaAs 的 8-10 倍, 从而由器件产生的热量可以迅速被驱散, 这对于大功率器件非常重要。

(c)化学性质: SiC 的化学性质非常稳定, 耐腐蚀性非常强, 常温下不与任何已知的酸性蚀刻剂发生反应[23]。SiC 表面易氧化生成 SiO₂ 薄层, 能防止其进一步氧化, 在高于 1700℃时, 这层 SiO₂ 熔化并迅速发生氧化反应。SiC 能溶解于熔融的氧化剂物质, 如熔融的 Na₂O₂ 或 Na₂CO₃~KNO₃ 混合物。在 300℃下可溶于熔融的 NaOH 和 KOH。

(d)电学性质: 4H-SiC 和 6H-SiC 的带隙高达 3eV, 约是 Si 的三倍, GaAs 的两倍, 所以 SiC 器件的漏电流较小; 4H-SiC 的带隙比 6H-SiC 更宽, 其击穿电场强度高于 Si 一个数量级, 饱和电子漂移速度是 Si 的 2.5 倍, 电子迁移率接近 3C-SiC, 而且各向异性弱, 被认为是在大功率应用方面最有前途的 SiC 材料。

(e)颜色[24,25]: 6H-SiC 因掺 N 呈绿色, 15R-SiC 呈黄色, 4H-SiC 呈黄绿色。立方结晶投射和反射出黄色, 纯六方晶系晶体因带隙较宽而呈无色。

(f)SiC 的掺杂: SiC 的掺杂物有 N(n 型)和 Al、B、Be、Ga、O、Sc(P 型)等。通常 N 是最常用的 N 型掺杂物, Al 是最常用的 P 型掺杂物。施主激活能的变化范围较大, 与测量技术、材料质量、多型结构和掺杂浓度都有关系[26]。

1.2.3 SiC 材料研究现状

由于碳化硅在常压下难以生成熔体, 加热到 2400°C 左右就会升华, 因而难以象一般晶体那样通过籽晶在熔体中的缓慢生长来制备单晶, 大多采用升华法让籽晶直接在碳化硅蒸汽中生长。其难度自然比锗、硅、砷化镓等常用半导体的制备困难得多。制备碳化硅单晶的气相法主要经历了三个发展阶段: Acheson 法, Lely 法和 PVT 法。

1885 年 Acheson 第一次使用焦炭与硅石混合物以及一定量含 NaCl 等物质的掺入剂, 放在槽形电熔炉中高温加热, 首次生长出 SiC 单晶[27]。1892 年, Acheson 将石英砂、焦炭、少量木屑以及 NaCl 的混合物放在电弧炉中加热到 2700°C, 最终获得了 SiC 鳞片状单晶[28]。这种 SiC 晶体的生长方法被称为 Acheson 法。之后人们才开始对 SiC 感兴趣。但由于晶体的尺寸小, 并且其中存在大量的缺陷, 早期的 SiC 材料不能用于制作电子器件。直到 1955 年, 飞利浦实验室的 Lely 发明了一种采用升华法生长高质量单晶的新方法, 从而开辟了 SiC 材料和器件研究的新纪元[29]。该方法是将 SiC 粉料置于石墨坩埚内, 在 2500°C 下 Ar 或 H₂ 气氛中加热, 在此温度下 SiC 发生明显的分解与升华, 产生 Si 和 SiC 蒸气压, 在高温炉内形成的温度梯度的作用下向低温方向输送, 并凝聚在顶部和底部较低温度处结晶生成薄板状单晶。此后, 有关 SiC 的研究工作全面展开。然而由于上世纪 60 年代中期到 70 年代中期 Si 技术的成功以及迅猛发展, 使得人们对 SiC 的研究兴趣下降, 发展缓慢。直到 1978 年, 前苏联科学家 Tairov 和 Tsvetkov 开创性的提出采用籽晶升华法 (Seeded sublimation method) 来生长 SiC 单晶[30], 即所谓“改进的 Lely 法”(Modified Lely method)和物理气相传输法 (Physical Vapor Transport, 简称 PVT 法)。该方法是将 SiC 粉料加热到 2200-2400°C, 使其升华到冷端籽晶上结晶成块状晶体; PVT 法最重要的特征是添加了 SiC 籽晶使得形核过程得以控制, 实现了大体积单晶 SiC 的制备。他们的这一发现, 显示出 SiC 单晶材料已具备进入商业领域的诱人前景, 使得 SiC 材料和器件的研究又获得新的发展机遇。

近二十年来 SiC 材料在生长技术上取得突破, SiC 晶片的质量和尺寸在过去的几年里稳步提高[31-33]。以美国 Cree 公司为代表的晶片制造商, 已经实现了 2 英寸和 3 英寸 SiC 晶片的商业化, 并且成功研制出 4 英寸 SiC 晶片[34]。国际上目前已经实现 SiC 单晶生长产业化的公司还有 Sterling Semiconductor、ATMI、Northrop Grumman、II-VI Inc.、SiCrystals 和 Nippon Steel 等。在 SiC 单晶生长技术方面, 物理气相传输法 (PVT) 仍是目前 SiC 单晶生长主要采用的方法, 使用该法已经制备出 6H、4H、3C 和 15R 的 SiC 单晶。器件的性能取决于 SiC 晶片质量的好坏。目前的 SiC 晶片仍然存在许多结构缺陷, 如微管、位错、夹杂以及镶嵌结构等[35-40], 所以大规模应用到器件上还存在一定的差距。

我国对 SiC 材料及其器件的研究起步较晚, 但国内几家科研力量很强的单位在 SiC 单晶生长与器件的研究方面也取得一定的进展。本研究组自 1999 年至今, 一直致力于 SiC 晶体生长研发工作, 在该研究领域已有近十年的积累, 处于国内领先水平。目前利用自主研制的晶体生长炉, 本研究组已掌握了制备高质量 2 英寸 6H-SiC 及 4H-SiC 单晶的核心技术, 掌握了降低 SiC 晶体微管缺陷的方法, 所生长晶片的 2 英寸微管缺陷密度的最佳水平分别可达 18 个/平方厘米和 15 个/平方厘米, 达到国内领先水平。在此基础上, 物理所又瞄准国际前沿, 在国内率先开展了半绝缘 SiC 晶体生长研究, 目前 2 英寸 4H-SiC 晶片电阻率已达到 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 最佳水平已达到 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, SiC 晶片的 5 点平均摇摆曲线半高宽最佳可达到 42 rad·s, 表明晶片的结晶质量已达到较高水平。物理所与天科合达公司 (TanKeBlue Semiconductor Co. Ltd.) 合作, 在国内首次建立了一条完整的从切割、研磨到化学机械抛光 (CMP) 的碳化硅晶片试验线, 建成了 100 级超净室, 开发出碳化硅晶片表面处理, 清洗封装工艺技术, 获得的碳化硅晶片达到即开即用 (Epi-ready) 国际 SiC 晶片商品水平。

随着碳化硅晶体生长技术和外延及器件制造技术的进一步完善, 今后几年内各种碳化硅电力电子器件都会在成品率、可靠性和价格方面获得较大改善, 从而进入全面推广应用的阶段。这极有可能引发电力电子技术的一场新的革命。因此, 碳化硅电力电子器件的诞生和开发是电力电子技术在世纪之交的一次革命性进展。

1.2.4 SiC 器件研究现状

SiC 种类繁多, 性质各异, 可以满足各种不同电子元器件的要求。不同 SiC 多型体在 Si-C 双层密排面的晶格排列完全相同, 它们有相同的化学性质。但是在物理特性方面, 特别是带隙、载流子迁移率、击穿电压等半导体特性方面性质各不相同。利用 SiC 的这些物理特性可以制作 SiC 不同多型体的晶格完全匹配的异质复合结构和超晶格。由于它们的晶格完全匹配, 从而能够获得性能优异的微电子器件[41]。正是因为 SiC 所具备的优良特性和 SiC 器件所展示的巨大应用潜力及在国防应用上具有的特殊地位, 国际上非常注重 SiC 材料与器件的研究开发。美国制订了“国防与科学计划”中规定了宽带隙半导体的发展目标。近两年日本成立了一个新能源及工业技术发展组织, 制定了一系列关于 SiC 材料与器件的国家计划, 如“国家硬电子计划”, 主要发展高能, 高速, 高功率的开关器件, 用于空间, 原子能, 存储及信息通讯[42]。在欧洲的一些国家也设立了有关 SiC 宽带隙半导体研究开发计划。

近年来, 随着 SiC 单晶材料的质量和尺寸不断提高, 不同衬底的单晶薄膜外延技术也已获突破, 而且制造 SiC 器件的工艺, 如离子注入、氧化、欧姆和肖特基接触以及刻蚀等工艺, 都日渐成熟, 这些为 SiC 器件的研制及应用奠定了基础[43]。一些新型的 SiC 功率器件相继问世, 如双极晶体管、CCD 器件、双注入 MOS 器件、CMOS 集成电路(包括 NAND、NOR、XOR 等在内的数字电路)和功率 DMOS 集成电路等, 特别是 SiC 蓝色发光二极管、肖特基势垒二极管和 MESFET 器件等已实现商品化, 其它 SiC 器件也处于研发阶段[44]。国内对 SiC 器件的研究起步较晚, 但也已取得了显著的进展。

1) SiC p-n 结和肖特基二极管

肖特基二极管是结构最简单的 SiC 电子器件。考虑器件的两项重要参数, 即反向击穿电压和通导电阻率, SiC 二极管都明显优于 Si 二极管以及 GaAs 为基的二极管。4H-SiC 肖特基二极管在 1000V 时的通导电阻分别是 GaAs 和 Si 肖特基二极管的 1/15、1/200。最近有报道称已经制备出通导电阻率为 $2\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、击穿电压 1000V 以及通导电阻率为 $114\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、击穿电压为 800V 的 4H-SiC 二极管, Neudeck 等报道已经制备出击穿电压为 2000V 的 6H-SiC 二极管[45-51]。

2) 场效应管

已研制出多种不同类型的 SiC 场效应管[52], 如各种金属-氧化物-半导体场效应管(MOSFET)、金属-半导体场效应管(MESFET)、结型场效应管(JFET)等, 这

些器件可在高温、高辐射等环境下使用。SiC 制成的 MOSFET 的电子迁移率可达 $46\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 最高工作温度为 650°C [53, 54]。目前报道的 SiC 基 MESFET 最高使用频率为 42GHz , 该器件是用半绝缘的 4H-SiC 制备的, 在 850MHz 时其功率密度是目前 GaAs 为基器件的 3 倍。目前报道的最大的功率转换器是 450W 的 SIT(600MHz 下操作)。

3) SiC 光电器件

目前开发出的 SiC 光电器件有: SiC 蓝、绿光发光二极管(LED), 紫外光电二极管等。美国 Cree 公司开发出的蓝光发射二极管已产业化, 该蓝光 LED 的输出功率为 $25\sim 35\mu\text{W}$, 波峰在 470nm 。Vodakov 等报道制备出了绿光 LED, 波峰在 530nm , 输出功率在 $5\sim 15\mu\text{W}$ 。SiC 发光二极管的功率利用率很低, 约为 0.03% , 远不如 III-V 族化合物半导体器件, 但 SiC 单晶是外延生长 III-V 族化合物最理想的衬底, 将会在超亮可见光发射器件中起重要作用。Brown 等制备的 SiC 紫外光探测器使用温度可达 3500°C , 功率利用率在 $82\%\sim 96\%$ 之间, 应用前景广阔。

SiC 器件显示了其它材料无法替代的优越性, 特别在极端的环境下一旦大尺寸、高质量、低成本的 SiC 单晶研制出来, 将会带来良好的经济效益和社会效益。为了打破西方国家对我国实行的高科技特别是军事高新科技封锁, 我国决不能长期依靠进口价格昂贵的 SiC 单晶及其器件来发展第三代半导体产业, 深入开展 SiC 晶体生长和器件的研究具有很强的紧迫性和必要性。

1.3 金属半导体接触

在半导体科学中, 不论是对半导体物理和材料性能的研究, 还是对半导体器件制造, 总需要有金属与半导体相接触。任何一种半导体材料要在实际器件或电路中得到应用, 必须先解决金属-半导体接触的问题。金属-半导体接触指的是由金属和半导体互相接触而形成的结构, 简称金-半接触或 M-S 接触。用金属触针轻轻的接触半导体基片的表面, 或者用真空蒸发(溅射)方法在半导体表面淀积金属均可实现 M-S 接触。金属与半导体之间的接触分为整流与非整流两种情况。一类是整流接触亦称肖特基接触, 具有单向导电的特性。由于 Schottky 在 1939 年为整流器奠定了理论基础, 因而这类接触的器件称为 Schottky 势垒器件; 而非整流接触不论外加电压的极性如何, 接触的电阻均可忽略不计, 具有线性电流-

电压特性，所以又称为欧姆接触。由于不好的接触会引起大的肖特基势垒高度，产生很大的接触电阻，使得半导体样品的电流-电压特性不是由样品本身的电阻确定，而是由接触确定。因此为实现电子系统中的相互连接，所有半导体器件和集成电路都需要实现欧姆接触[55]。

对金属半导体接触整流作用和非整流作用的理论解释是建立在能带理论的基础之上。1931年肖特基(Schottky)等人提出在 M-S 接触处存在某种势垒，即将半导体一侧出现的势垒称为肖特基势垒，它奠基了 M-S 接触整流的理论基础。1947年巴丁(Bardeen)进一步提出了 M-S 之间有界面态存在，因而存在受到表面态控制的巴丁势垒。对肖特基势垒的形成主要有两种解释，即 Schottky-Mott 模型[56-58]和 Bardeen 模型[59]。

1.3.1 理想的金属-半导体接触

为了解金属半导体接触时如何形成势垒，首先应考虑假设没有表面态存在的 Schottky-Mott模型。以功函数为 ϕ_m 的金属与功函数为 ϕ_s ($\phi_m > \phi_s$) 的 n 型半导体的理想接触为例，如图 1.4 所示。假设金属和半导体都是电中性的，并且彼此分开。金属导体内部有大量的导电电子，n 型半导体中，杂质通常在室温下是完全电离的浅施主。当金属与半导体接触(二者距离只有原子大小的数量级)时，金属的费米能级低于半导体的费米能级。在热平衡下两种材料的费米能级必须相等，电子就会从半导体进入金属(即电子从电子系统的平均势能较高的一侧流向较低的一侧)迫使两者的费米能级取得一致。此外，真空能级必须是连续的，这两个要求确定了理想金属-半导体接触的能带图[60]。

这样当金属与半导体完全接触时，就在半导体一侧积累起电离施主产生的正的空间电荷，而在金属表面一侧积累起负电荷。由于金属是理想导体，负电荷只能分布在表面为原子大小的一个薄层内，而对于 n 型半导体来说，施主型的杂质原子失去电子成为正离子，但因掺杂浓度有限，这些正离子必须分布在较大的厚度中。所以会形成如图 1.4 (b) 所示的电荷分布，产生类似于 p-n 结 n 型一侧的导带电子被耗尽的区域，这一区域被称为势垒区、空间电荷区或耗尽区。但是，与 n 型半导体和 p 型半导体接触形成的 PN 结不同，金属和 n 型半导体接触之后，耗尽层只在 n 型半导体一侧，因而势垒区全部落在半导体一边。在空间电荷区内便存

在一定的电场，其方向由N型区指向金属，造成能带弯曲，使半导体表面和内部之间存在电势差。随着热电子发射自建场增加，与扩散电流方向相反的漂移电流增大，最终达到动态平衡，在金属与半导体之间形成一个接触势垒，这就是肖特基势垒。在半导体表面形成的势垒从半导体一侧来看， V_b 为电子由半导体导带上欲进入金属时遇到的内建电势：

$$V_b = \phi_m - \phi_s \quad (1.1)$$

其中电势 V_b 称为扩散电势或接触电势差，它标志着能带的弯曲程度。从金属一侧看到的势垒高度 ϕ_b 可以表示为：

$$\phi_b = \phi_m - \chi_s \quad (1.2)$$

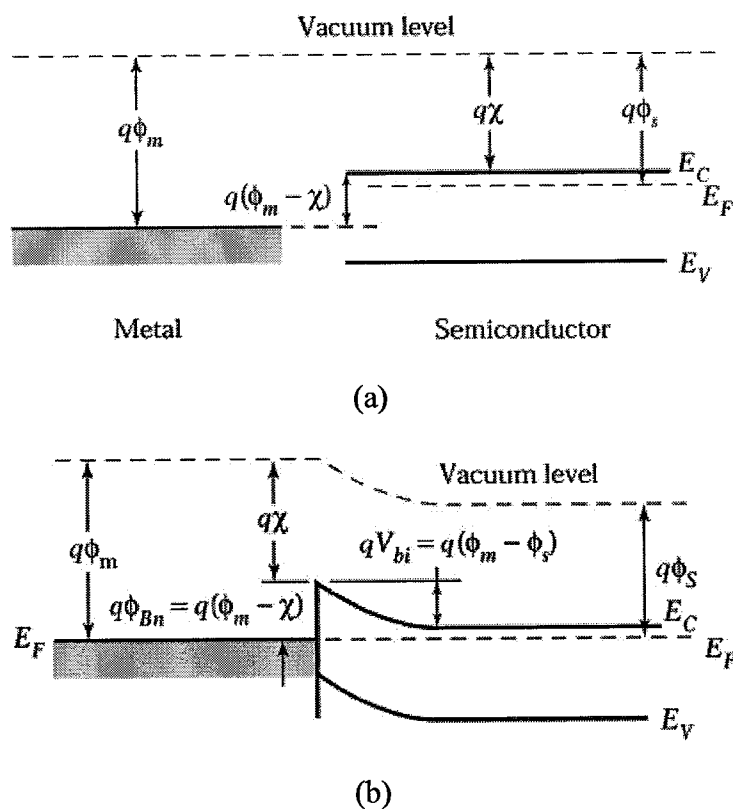


图1.4 金属-n型半导体接触势垒能带图($\phi_m > \phi_s$)

(a)孤立金属和n型半导体的能带图 (b)热平衡时金属一半导体接触的能带图

Schottky-Mott 模型的一个很重要的假设是不存在表面态，但大多数实际的金属半导体接触从未达到过图 1.4 所示的理想情况，这是因为在半导体表面通常存

在 $10-20\text{\AA}$ 厚的氧化层, 这种绝缘层常被称为界面层。然而, 由于氧化层对电子的势垒是很窄的, 电子很容易遂穿它。因此, 氧化层中的电势降落非常小, 方程(1.2)仍然是很好的近似。对于这种理想情况, 当不同金属与同一种半导体接触时, 势垒高度 ϕ_b 由金属功函数决定, 因此在 Schottky-Mott 模型中 $\phi_m - \chi_s$ 就是决定金属半导体接触势垒高度的基本物理量。

我们把类似的讨论推广到金属与 n 型半导体接触 $\phi_m < \phi_s$ 的情况, 可以得到其平衡状态的能带图, 如图 1.5 所示, 这时不出现电子势垒, 对于电流来说没有势垒阻挡。如果在这一接触上加使电子从半导体流入金属的偏置, 则电子碰不到势垒; 如果加上使电子向反方向流动的偏置, 则在半导体中能带向下弯的区域电子浓度比较高(一般称为积累区), 它的作用就如同一个能大量提供电子的阴极, 这时电流由半导体的体电阻确定, 这正是欧姆接触的重要特征。

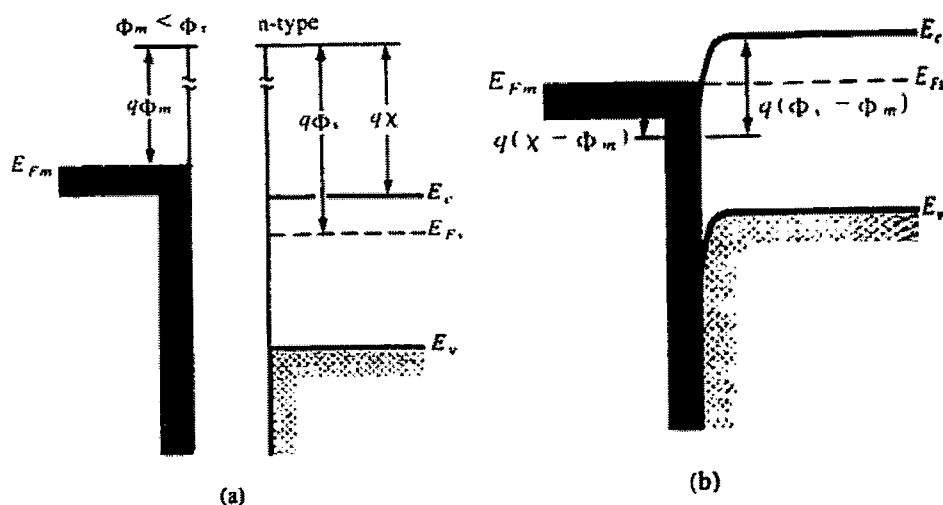


图1.5 金属-n型半导体接触势垒能带图($\phi_m < \phi_s$)

(a)孤立金属和n型半导体的能带图 (b)热平衡时金属—半导体接触的能带图

图 1.6 是金属与 p 型半导体接触的能带图。在不考虑有表面态时的情况下, 金属与 P 型半导体接触的情况与 n 型半导体正好相反。对于 $\phi_m > \phi_s$ 的 p 型半导体, 得到如图 1.6(b)所示的能带图, 它也表现为欧姆接触。 $\phi_m < \phi_s$ 的 p 型半导体的情况见图 1.6(d), 表现出整流的性质。图 1.6(b)和图 1.5(b)所示的情况实际中是很少见的, 大多数金属半导体的组合会形成整流的接触。

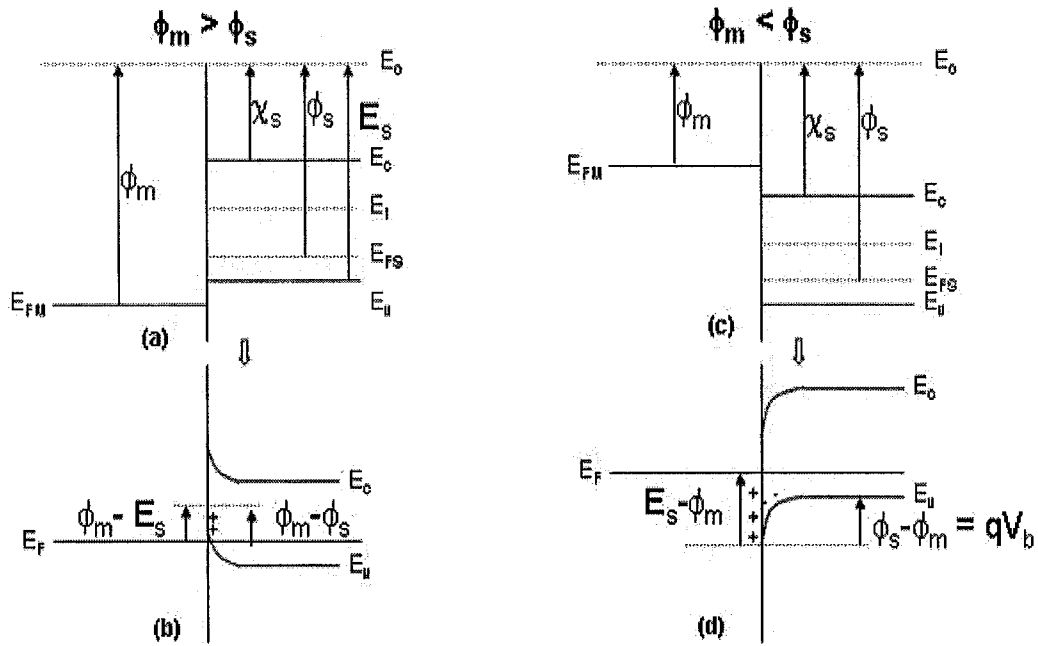


图1.6 金属-p型半导体接触势垒能带图

当 $\phi_m > \phi_s$ 时(a) 孤立金属和半导体的能带图, (b)接触势垒;

当 $\phi_m < \phi_s$ 时(c) 孤立金属和半导体的能带图, (d)接触势垒。

表 1.3 理想金属半导体接触特性与功函数的关系

	N 型半导体	P 型半导体
$\phi_m > \phi_s$	整流接触	欧姆接触
$\phi_m < \phi_s$	欧姆接触	整流接触

1.3.2 表面态的影响

对于理想的金属-半导体接触, $\phi_m - \chi_s$ 是决定接触势垒高度 ϕ_b 的基本物理量, 势垒高度与金属的功函数有关。然而, 实验表明, 实际的 MS 接触势垒高度 ϕ_b 对金属功函数的依赖性很弱, 在一定情况下 ϕ_b 几乎与所选用的金属无关。

巴丁 (Bardeen) 从半导体表面大量存在的表面态入手, 建立了另外一套关于金属半导体接触的肖特基势垒形成理论, 提出了费米能级钉扎的概念。在实际的金属半导体接触界面上, 由于晶格失配在禁带内产生大量局域在表面的电子态,

这些表面态可能起施主或受主作用, 从而影响势垒高度的实际值。表面态和杂质能级一样也可以接受或放出电子。如果表面态中无电子时表面为电中性, 则称此态为类受主型表面态; 如果表面态中被填满时表面为电中性, 则称此态为类施主型表面态。一般表面态在半导体表面禁带中形成一定的分布, 表面处存在一个距离价带顶为 $q\phi_0$ 的能级。电子正好填满 $q\phi_0$ 以下的所有表面态时, 表面呈电中性。 $q\phi_0$ 以下的表面态空着时, 表面带正电, 呈现施主型; $q\phi_0$ 以上的表面态被电子填充时, 表面带负电, 呈现受主型。对于大多数半导体, $q\phi_0$ 约为禁带宽度的三分之一。

假定在一个 n 型半导体表面存在表面态。半导体费米能级 E_F 将高于 $q\phi_0$, 如果 $q\phi_0$ 以上存在有受主表面态, 则在 $q\phi_0$ 到 E_F 间的能级将基本上为电子填满, 表面带负电。这样, 半导体表面附近必定出现正电荷, 成为正的空间电荷区, 结果会形成电子的势垒, 势垒高度 qV_b 。恰好使表面态上的负电荷与势垒区正电荷数量相等。如果表面态密度很大, 只要 E_F 比 $q\phi_0$ 高一点, 在表面态上就会积累很多负电荷, 由于能带向上弯, 表面处 E_F 很接近 $q\phi_0$, 势垒高度就等于原来费米能级 (设想没有势垒的情形) 和 $q\phi_0$ 之差, 该势垒高度将不受金属功函数和半导体的亲和能的影响。这时势垒高度称为被高表面态密度钉扎(Pinned)。

上面的分析说明, 当半导体的表面态密度很高时, 由于它可屏蔽金属接触的影响, 使半导体内的势垒高度与金属的功函数几乎无关, 而基本上由半导体的表面性质所决定, 接触电势差全部降落在两个表面之间。当然, 这是极端的情形。实际上, 由于表面态密度的不同, 紧密接触时, 接触电势差有一部分要降落在半导体表面以内, 金属功函数对表面势垒将产生不同程度的影响, 但影响不大, 这种解释符合实际测量的结果。

1.4 金属-半导体接触的载流子输运机理

与pn结少数载流子导电机理不同的是, 金属半导体接触的电流通常由多数载流子负载。因此以金属半导体接触制作的器件, 由于没有过剩少数载流子的存储问题, 在频率特性上大大优于pn结器件。欧姆接触的形成机理可用金属与半导体

接触的电传输机制来说明。以 n 型半导体与金属的接触为例，图1.7示出了n型半导体在正向偏压下，电子越过金属半导体结的输运方式有四种[61-66]。反向偏压下发生相反的过程。输运机理有：

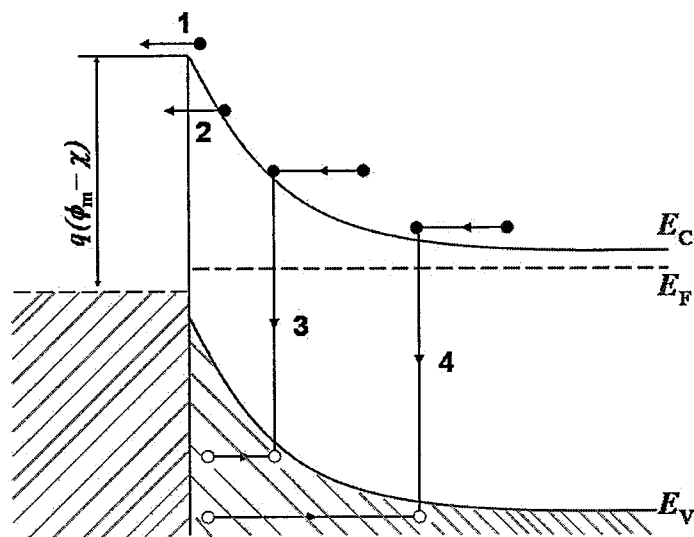


图 1.7 n 型半导体上肖特基势垒在正向偏压下的电荷输运过程

- (1)电子越过势垒顶部从半导体发射到金属中的热电子发射机理[67]；
- (2)通过量子力学隧道效应穿过势垒的场发射机理[68]；
- (3)在空间电荷区的电子与空穴的复合；
- (4)在半导体中性区电子与空穴的复合(“空穴注入”)。

在这四种输运方式中，第四种方式在一般情况下可忽略，第三种方式使肖特基势垒偏离理想行为，但也可以用这种机理来形成欧姆接触。

其中(1)的情况时掺杂浓度较低，空间电荷区较宽，隧道穿透可以忽略，金属和SiC之间的电子只能越过肖特基势垒顶部进行电流输运，称之为热电子发射(TE)，是形成肖特基整流接触的载流子的主要输运机理。

其中(2)的情况又可分为两种，随着掺杂浓度的增高，空间电荷区逐渐变窄，势垒也逐渐变薄，电子的隧道穿透几率也逐渐增大。一种是当掺杂浓度很高时(简并半导体)，势垒将变得非常薄，电子可以在导带底附近进行隧道穿透，称为场发射(FE)。另一种是如果掺杂浓度较高时，电子在导带底隧道穿透较困难，但无需越过势垒，温度升高，电子被激发到较高能量，此时电子“遇到”一个比较薄而低的势垒，因此隧道穿透几率很快增加，这种情况称热电子场发射(TFE)。

如果温度进一步增加,实际上所有的电子最终都能越过势垒顶部的能量,隧道效应可以忽略,因而出现纯粹的热发射。

1.5 欧姆接触

实际的金属-半导体接触总存在着势垒,当金属-半导体接触的接触电阻(R_c)相对于半导体主体或串联电阻可以忽略不计时,则可被定义为欧姆接触,其电流-电压之间的关系是遵从欧姆定律的线性关系。良好的欧姆接触并不会严重降低器件的性能,并且当通过所需电流时所产生的电压降比降落于器件有源区的电压降还要小。 R_c 的大小除了和金属与半导体种类及制作方式有关外,也与金属半导体间的接触面积的大小成反比关系,因此,我们无法以 R_c 值来客观评估欧姆接面的好坏。于是,引入接触电阻率 ρ_c (specific contact resistance) 来作为反映金属/半导体欧姆接触质量好坏的重要参数[69-72]。

接触电阻率 ρ_c 定义为电压趋于零时单位面积上的接触电阻即电流密度对电压导数的倒数。由 (1.4) 式, ρ_c 可以从金属与半导体接触的 J-V 特性计算得到。

$$R_c = \rho_c / A \quad (\Omega) \quad (1.3)$$

$$\rho_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)^{-1}_{V=0} \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (1.4)$$

由于形成欧姆接触的机理非常复杂,简单的使用式 (1.4) 的接触电阻率的理论计算与实际值差别较大,因此目前比接触电阻很少用理论计算的方法得到,比较精确的数据都是通过测试方法得到的。

根据上述讨论,金属半导体接触虽然一般都会形成势垒,但是如果半导体是重掺杂的,则窄的空间电荷区允许金属与半导体之间通过隧道效应来进行载流子输运。这时接触的电流电压特性将是线性的欧姆接触。载流子隧道穿透几率的大小与掺杂浓度的高低密切相关。当金属与低掺杂 n 型半导体接触,如果 $N_D < 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 空间电荷区较宽,隧道效应可以忽略。根据金属半导体接触的载流子输运机理,形成欧姆接触的方法基本上有三类:

1. 在金属-半导体界面的半导体一侧进行重掺杂,使得半导体掺杂浓度足够高,空间电荷区(即耗尽区)变得非常薄,电子通过场发射遂穿势垒变得很容易,

这时即使在高势垒的情况下，肖特基势垒对电子不再起阻挡作用，从而接触呈现为欧姆接触。这是大多数半导体工艺中最常用的制备欧姆接触所采用的方式。

2. 在金属-半导体界面上形成一个可以忽略的势垒，这包括选择合适的金属材料以及通过把杂质引入半导体表面来引入表面态，使费米能级降低，从而形成欧姆接触。这种方式通常是低掺杂衬底上制备欧姆接触的主要方法。
3. 在金属-半导体附近引入复合中心。如果这种复合中心的密度足够高的话，则空间电荷区中复合电流将是主要的导电机理，这就会使接触电阻大大降低，从而使接触性能大为提高。

1.6 SiC 材料欧姆接触的研究现状及存在的问题

为实现电子系统中的相互连接，对于任何半导体器件，欧姆接触都是制造过程中必不可少的基本工艺之一，其质量的优劣对器件性能会产生非常大的影响，早期欧姆接触的研究主要侧重于硅基器件，随着半导体器件和集成电路的发展，欧姆接触的内涵在不断地深入。近年来，碳化硅器件的发展极为迅速，欧姆接触是 SiC 器件制备的重要工序，它引入的串联电阻直接影响器件的噪声、增益、开关速度、效率以及器件的可靠性。为了能够实现 SiC 器件的实用化，不仅要制备高质量的 SiC 材料，也要开展 SiC 与金属间欧姆接触方面的研究。如果欧姆接触的制备工艺不过关，将很难发挥出 SiC 材料的优异特性，所以欧姆接触的制备是 SiC 器件研究的重点，也是制造工艺过程中的难点，尤其是高温环境下欧姆接触的稳定性非常重要。欧姆接触的低接触电阻和稳定性是决定器件性能的两个关键因素。

在 SiC 材料生长过程中不容易得到足够高浓度的载流子浓度，并且 SiC 的离子注入困难使得高掺杂浓度的 SiC 衬底难以获得，因而在 SiC 上制作高性能和低电阻的欧姆接触比其他半导体要困难。如何在低掺杂衬底上制备性能良好的欧姆接触成为 SiC 材料应用的一个重要制约因素。目前国内外对碳化硅欧姆接触工艺的研究比较多地着眼于 Ni、Cr、W、Mo、Al 和 Ti 等耐高温材料或 Ni_2Si 等硅化物材料，这些材料一般是沉积在掺杂为 $10^{16} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 SiC 衬底上；欧姆接触的形成需要借助于一定的退火工艺，其厚度及电学性能依赖于退火的条件，快速热退火是降低欧姆接触的比接触电阻的有效方法。针对不同的电极材料采取相

应的合金温度，接触电阻率可达 $10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

在 SiC 欧姆接触的金属方面，可供选用的范围很广，Ni 是用来形成 n-SiC 欧姆接触的使用最广泛的金属。目前 n 型 SiC 的欧姆接触通常是将 Ni 金属沉积在中到重度掺杂 ($>5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 的 SiC 上进行高温退火 ($>800^\circ\text{C}$)，许多研究结果都成功地实现了 10^{-5} 左右的低接触电阻率。对 p-SiC 而言，欧姆接触使用最广泛的金属为 Al-Ti。SiC 材料的欧姆接触金属的选择已从只用单一的金属向多层金属或合金的研究方向发展，并且出现了硅化物、碳化物、氮化物等，如 Pt/Ti/WSi/Ni, Ni/Ti/W, Cr/MoW, Ti/Ni/Ti, MoSi₂, TiSi₂, TaSi₂, TaC, WC, TiN 和 WN 等[66]。关于欧姆接触制备的退火工艺研究较多，低温和免退火的欧姆接触制备方法仍在不断探索之中。

关于 SiC 单晶的接触材料已经进行了相当多的研究，并取得了一定的成果。但是目前 SiC 材料的欧姆接触仍存在着种种问题：首先是形成欧姆接触时金属电极的成分和厚度不确定，并且形成欧姆接触所需的合金化退火工艺的时间、温度、氛围等工艺参数相差很大；其次是得到的欧姆接触的接触电阻率参差不齐，可重复性差。而造成这些问题的主要原因在于欧姆接触形成的机理及物理模型还不够清楚。即使是对于广泛应用的 n 型 SiC 材料的 Ni 基欧姆接触，其欧姆接触的形成机理和物理模型也是众说纷纭，没有定论。为了使 SiC 器件实用化，以上这些理论和工艺问题亟待解决。

1.7 本论文的主要研究内容及意义

欧姆接触质量的好坏直接影响着 SiC 器件特性，所以对器件中制备的欧姆接触有着严格地要求，良好的欧姆接触应同时具有以下几个主要特点：

- 1) 可重复得到的低接触电阻率。这是对欧姆接触最根本的要求。高性能器件中要求欧姆接触具有很小的接触电阻，否则，会导致器件特性的恶化。
- 2) 高温工作时的热稳定性及良好的机械性能。
- 3) 接触界面物相分布均匀、界面分明；平滑的表面形貌，边缘整齐。在高性能器件中，电极之间的间隔很小，边缘整齐避免短路。
- 4) 耐腐蚀性。在器件研制过程中，要经过一定的清洗过程，所选用的合金材料必须耐腐蚀，保证接触的完整性。
- 5) 辐射损伤电阻小。因为 SiC 器件较 Si, GaAs 器件抗辐射，SiC 器件已被做为

辐射环境中的候选者，所以，采用系统中的产物也应抗辐射。

6) 抗氧化。

7) 良好的粘附性。

目前来看，SiC 器件的欧姆接触质量还远远未能达到上述良好欧姆接触的标准，由此可见 SiC 器件的欧姆接触研究任重道远。

SiC 材料的欧姆接触大多是经过合金化退火以后形成，是一个复杂的过程，涉及到各种各样的固态反应。合金化退火过程中金属和 SiC 发生反应的过程和相关的电学性质的变化对研究 SiC 材料欧姆接触形成的机理具有重要意义，这也是本文研究工作的重点。SiC 由于难以获得高掺杂浓度的衬底而使其高性能和低电阻的欧姆接触难以获得，如何在低掺杂衬底上制备性能良好的欧姆接触成为 SiC 材料应用的一个重要制约因素。基于上述原因，本论文工作主要围绕以下几个方面进行了研究：

(1) 对不同金属材料，及多层金属结构与 n 型 SiC 材料的接触特性，如界面化学，电学性质和表面形貌等进行了表征。在中度掺杂浓度($N_D > 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 的 SiC 体材料上获得了良好欧姆接触，Ta/Ni(Pt)/Ta/SiC 系统的接触电阻率低至 $10^{-4} \Omega \text{cm}^2$ 。在分析合金化退火过程中接触界面反应的基础上，探讨了欧姆接触的形成机理并进行了实验验证。建立了 Ta/Ni(Pt)/Ta 电极与 n 型 SiC 欧姆接触的界面区能带模型；并基于该模型，对欧姆接触的制备工艺进行了讨论。

(2) 对 SiC 单晶的电学参数进行测量研究，利用范德堡方法测量了 SiC 晶体的电导、载流子浓度和迁移率，并获得了 SiC 晶体介电、热释电方面相关信息，为 SiC 单晶制备和特性研究提供技术支持。

(3) 采用加热分解和电子束轰击 4H-SiC 晶片的方法在其表面获得石墨层，基于该方法获得石墨一半导体欧姆接触，对其表面重构和接触特性进行表征。探讨了热分解后 SiC 的表面结构及欧姆接触的形成机理。

参考文献

1. S.M. Sze, Semiconductor devices: Physics and Technology, John Wiley and Sons, 1985, p.30.

2. J.B. Casady, R.W. Johnson, Status of silicon carbide (SiC) as a wide-band gap semiconductor for high-temperature applications: a review, *Solid State Electronics*, 39 (1996) 1409-1422.
3. J.J. Sumakeris, J.R. Jenny, A.R. Powell, Bulk crystal growth, epitaxy, and defect reduction in silicon carbide materials for microwave and power devices, *Mrs Bulletin*, 30 (2005) 280-286.
4. J.C. Zolper, M. Skowronski, Advances in silicon carbide electronics, *Mrs Bulletin*, 30 (2005) 273-275.
5. 李嘉席, 孙军生, 陈洪建, 张怀恩, 第三代半导体材料生长与器件应用的研究, *河北工业大学学报*, 31 (2002) 42-51.
6. P.T.B. Shaffer, A review of the structure of silicon carbide, *Acta. Cryst.*, B 25 (1969) 477-488.
7. V.E. Chelnokov, A.L. Syrkin, High temperature electronics using SiC: actual situation and unsolved problems, *Mater. Sci. Eng. B*, 46 (1997) 248-253.
8. A.A. Lebedev, V.E. Chelnokov, Wide-gap semiconductors for high-power electronics, *Semiconductor*, 33 (1999) 999-1001.
9. 郝跃, 彭军, 杨银堂著, 碳化硅宽禁带半导体技术, 科学出版社, 160, 2000.
10. Schulze N, Barrett D L and Pensl G, Near-equilibrium growth of micropipe-free 6H-SiC single crystals by physical vapor transport, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 1632-1634.
11. R.C. Glass, D. Henshall, V.F. Tsvetkov, C.H.J. Carter, SiC seeded crystal growth, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 202 (1997) 149-162.
12. P.G. Neudeck, J.A. Powell, G.M. Beheim, E.L. Benavage, P.B. Abel, Enlargement of step-free SiC surfaces by homoepitaxial web growth of thin SiC cantilevers, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002) 2391-2400.
13. S.G. Müller, R.C. Glass, H.M. Hobgood, V.F. Tsvetkov, M. Brady, D. Henshall, D. Malta, R. Singh, J. Palmour, C.H.J. Carter, , Progress in the industrial production of SiC substrates for semiconductor devices, *Mater. Sci. Eng. B*, 80 (2001) 327-331.

14. R. Yakimova, E. Janzén, Current status and advances in the growth of SiC, *Diam. Relat. Mater.*, 9 (2000) 432-438.
15. C. Li, J.S. Duster, K.T. Kornegay, A nonvolatile semiconductor memory device in 6H-SiC for harsh environment applications, *IEEE Trans. Electron Devices*, 24 (2003) 72-74.
16. X.Y. Peng, P. Kruger, J. Pollmann, Metallization of the 3C-SiC (001)-(3×2) surface induced by hydrogen adsorption: a first-principles investigation, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 245320-(1-12).
17. J.F. Seely, B. Kjomrattanawanich, G.E. Holland, R. Korde, Response of a SiC photodiode to extreme ultraviolet through visible radiation, *Opt. Lett.*, 30 (2005) 3120-3122.
18. H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI znse-based semiconductor-device technologies, *J. Appl. Phys.*, 76(1994)1363-1398.
19. T.L. Daulton, T.J. Bernatowicz, R.S. Lewis, S. Messenger, F.J. Stadermann, S. Amari, Polytype distribution of circumstellar silicon carbide: microstructural characterization by transmission electron microscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (2003) 4743-4767.
20. M. Ikeda, H. Matsunami, T. Tanaka, Site effect on the impurity levels in H-4, 6H, and 15R SiC, *Phys. Rev. B*, 22 (1980) 2842-2854.
21. G. Pensl, W.J. Choyke, Electrical and optical characterization of SiC, *Physica B*, 185 (1993) 264-283.
22. P.T.B. Shaffer, Effect of crystal orientation on hardness of beta silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (1965) 601-602.
23. C. Haberstroh, R. Helbig, R.A. Stein, Some new features of the photoluminescence of SiC(6H), SiC(4H), and SiC (15R), *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 509-5131.
24. J.A. Cooper, A.K. Agarwal, K. Hara K, J.W. Palmour, D. stephani, Special issue on silicon carbide electronic devices-Forword, *IEEE Trans. Electron Devices* 46

- (1999) 442-443.
25. S.T. Allen, J.W. Palmour, V.F. Tsvetkov, S.J. Macko, C.H. Carter, K.E. Moore, Frequency and power performance of microwave SiC FET's, *Silicon Carbide and Related Materials*, 142 (1996) 761-764.
 26. Y.M. Tairov, V.F. Tsvetkov, General principles of growing larged-size single crystals of various silicon carbide polytypes, *J Cryst Growth* 52 (1981)146-150.
 27. W.F. Knippenberg, Growth phenomena in silicon carbide, *Phillips Res. Repts.*, 18 (1963) 161-274.
 28. Acheson A G, *Pat. Engl*, (1892) 17911.
 29. R. Yakimova R, M. Syväjärvi, M. Tuominen M, T. Iakimov, R. Råback, A. Vehanen, E. Janzén, Seeded sublimation growth of 6H and 4H-SiC crystals, *Mater. Sci. Eng. B*, 61-62 (1999) 54-57.
 30. Y.M. Tairov, V.F. Tsvetkov, *Proc. 1st European conference of crystal growth, Zurich*, (1976) 188.
 31. M. Kanaya, J. Takahashi, Y. Fujiwara, A. Moritani, Controlled sublimation growth of single crystalline 4H-SiC and 6H-SiC and identification of polytypes by X-ray-diffraction, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 56-58.
 32. K. Furukawa, Y. Tajima, H. Saito, Y. Fujii, A. Suzuki, S. Nakajima, Bulk growth of single-crystal cubic silicon-carbide by vacuum sublimation method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L645-L647.
 33. K. Nishino, T. Kimoto, H. Matsunami, Photoluminescence of homoepitaxial 3C-SiC on sublimation-growth 3C-SiC substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) L1110-L1113.
 34. S.G. Müller, R.C. Glass, H.M. Hobgood, V.F. Tsvetkov, M. Brady, D. Henshall, J.R. Jenny, D. Malta, C.H.J. Carter, The status of SiC bulk growth from an industrial point of view, *J. Cryst. Growth*, 211 (2000) 325-332.
 35. D.I. Cherednichenko, Y.I. Khlebnikov, I.I. Khlebnikov, R.V. Drachev T.S. Sudarshan, Dislocations as a source of micropipe development in the growth of silicon carbide, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 4139-4141.

36. N. Sugiyama, A. Okamoto, K. Okumura, T. Tani, N. Kamiya, Step structures and dislocations of SiC single crystals grown by modified Lely method, *J. Cryst. Growth*, 191 (1998) 84-91.
37. H.P. Iwata, U. Lindefelt, S. Öberg, P.R. Briddon, Stacking faults in silicon carbide, *Physica B*, 340-342 (2003) 165-170.
38. L. Ottaviani L, P. Hidalgo, H. Idrissi, M. Lancin, S. Martinuzzi S, Pichaud B, Structural characterization of 6H- and 4H-SiC polytypes by means of cathodoluminescence and X-ray topography, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) S107-S114.
39. L.N. Zhu, H.Q. Li, B.Q. Hu, X. Wu, X.L. Chen, New type of defects in SiC grown by the PVT method, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17 (2005) L85-L91.
40. T.A. Kuhr, E.K. Sanchez, M. Skowronski, W.M. Vetter, M. Dudley, Hexagonal voids and the formation of micropipes during SiC sublimation growth, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 4625-4630.
41. H. Okumura, Characterization of 3C-SiC crystals grown by thermal decomposition of methyltrichlorosilane, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 1134-1140.
42. X.M. Ren, Development of SiC single crystal growth and device study, *Semi. Info.*, 135 (1998) 7-12.
43. 郝跃.贾新章.吴玉广.微电子概论.高等教育出版社, 2003
44. C.M. Johnson, N.G. Wright, M.J. Uren, Recent progress and current issues in SiC semiconductor devices for power applications, *IEE Proc-Circuit Devices Syst.*, 148 (2001) 101-105.
45. Hatayama T, Suezaki T, Kawahito K, , *Mater. Sci. Forum* 2001; 353-356:615
46. S.R. Smith, A.O. Evwaraye, W.C. Mitchel, Capacitance dispersion in ion implanted 4H and 6H-silcon carbide, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 4465-4469.
47. C. Raynaud, K. Isoird, M. Lazar, *J. Appl. Phys.*, Barrier height determinatiion of SiC Schottky diodes by capacitance and current-voltage measurements, 91 (2002) 9841-9847.
48. C.V. Reddy, S. Fung, C.D. Beling, Current transport at low temperature in

- Al/6H-SiC Schottky barriers, *Inst. Phys. Conf Ser.*, 142(1996) 669-672.
49. J. Pernot J, S. Contreras, J. Camassel, Free electron density and mobility in high-quality 4H-SiC, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 4359-4361.
50. T. Jang, G. Rutsch, B. Odekirk, L.M. Porter, A Comparison of single- and multi-layer ohmic contacts based on tantalum carbide on n-type and osmium on p-type silicon carbide at elevated temperatures, *Mater. Sci. Forum*, 338-342 (2000)1001.
51. L. Kassamakova, R. Kakanakov, I. Kassamakov, Origin of the excellent thermal stability of Al/Si-based ohmic contacts to p-type LPE 4H-SiC, *Mater. Sci. Forum*, 1009 (2000)338–343.
52. C.E. Weitzel, J.W. Palmour, C.H.J. Carter, K. J. Nordquist, 4H-siC mesfet with 2.8-W/MM powder-density at 1.8-GHZ, *IEEE Electron Device Lett.*, 15 (1994) 406-408.
53. R. Held, M. Fullmann, E. Niemann, SiC-power rectifiers, *Mater. Sci. Forum*, 338-342 (2000)1407.
54. Das M K, Cooper J A, Metal-oxide-semiconductor capacitors formed by oxidation of polycrystalline silicon on SiC, *Mater. Sci. Forum*, 338-342 (2000) 1069.
55. 郝跃, 杨银堂, SiC 材料和器件发展状况与趋势, *电子技术评论*, 1998, No1, 33.
56. W. Schottky, *Z. Phys. B*, 118 (1942) 539-543.
57. W. Schottky, *Zeit. F. Phys.*, 113 (1939) 367.
58. N.F. Mott, Metal-semiconductor rectifier theory, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 34 (1938) 568-571.
59. J. Bardeen, Surface states and rectification at a metal semiconductor contact, *Phys. Rev.*, 71 (1947) 717-727.
60. 刘恩科, 朱秉生, 罗晋生, “半导体物理学”, 第 6 版, 北京:电子工业出版社, 2003, 8, pp221-223
61. E.H. Rhoderick, R.H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, vol. 19, 2nd ed.

Oxford: Clarendon Press, 1988.

62. L. Kassamakova, R. Kakanakov, I. Kassamakov, Origin of the excellent thermal stability of Al/Si-based ohmic contacts to p-type LPE 4H-SiC, *Mater. Sci. Forum*, 1009 (2000)338–343.
63. K. Vassilevski, K. Zekentes, K. Tsagaraki, , G. Constantinidis, I. Nikitina, Phase formation at rapid thermal annealing of Al/Ti/Ni ohmic contacts on 4H-SiC, *Mater. Sci. Eng. B*, 80 (2001) 370-373.
64. A. Scorzoni, F. Moscatelli, A. Poggi, Contact resistivity and barrier height of Al/Ti ohmic contacts on p-type ion implanted 4H-and 6H-SiC, *Mater. Sci. Forum*, 881 (2004)457–460.
65. J. Crofton, P.A. Barnes, J.R. Williams, J.A. Edmond, Contact resistance measurements on p-type 6H-SiC, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 384-386.
66. T.V. Blank, Y.A. Gol'dberg, Mechanisms of current flow in metal–semiconductor ohmic contacts, *Semiconductors*, 41 (2007) 1263–1292.
67. H.A. Bethe, Theory of the boundary layer of crystal rectifiers, *MIT Radiat. Lab. Rep.*, 1942 vol. 43-12,
68. F.A. Padovani, R. Stratton, Field and thennionic-field emission in Schottky barriers, *Solid-State Electron.*, 9 (1966) 695-707.
69. J. Crofton, J.R. Williams, M.J. Bozack, P.A. Barnes, The physics of ohmic contacts to SiC, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 137* (1994) 719-724.
70. J. Crofton, E.D. Luckowski, J.R. Williams, T. Isaacs-Smith, M.J. Bozack, R. Siergiej, Specific contact resistance as a function of doping for n-type 4H and 6H-SiC, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 142* (1996) 569-572.
71. J. Crofton, P.A. Barnes, J.R. Williams, J.A. Edmond, Contact resistance measurements on P-type 6H-SiC, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 384-386.
72. 吴鼎芬, 颜本达.金属一半导体界面欧姆接触的原理、测试与工艺.上海: 上海交通大学出版社, 1989 年.

第二章 实验方法及原理

本章简单介绍论文中涉及的电极材料的制备方法及其性能表征手段,包括电学测量、X射线粉末衍射分析、扫描俄歇微探针、扫描电镜分析及拉曼散射光谱分析等,同时介绍了欧姆接触电阻率 ρ_c 及其测量方法。

2.1 样品制备系统及制备方法

2.1.1 SiC 单晶衬底制备

论文中所用的 SiC 晶体均采用 PVT(Physical Vapor Transport)法制备,使用本组自主研制的中频感应加热晶体生长装置进行晶体生长[1]。图 2.1a 和 b 分别是该生长装置的照片和结构示意图。生长过程中需要控制的主要工艺参数包括生长温度、温度梯度、生长面与料面间距以及惰性气体压力等。一般地,生长温度控制在 2000-2400°C 之间,惰性气体压力<20Torr,温度梯度控制在 15—35°C/cm 之间,生长面与料面间距可以在几毫米到数十毫米之间变化,典型的生长速率为 0.2—2mm/小时[2, 3]。

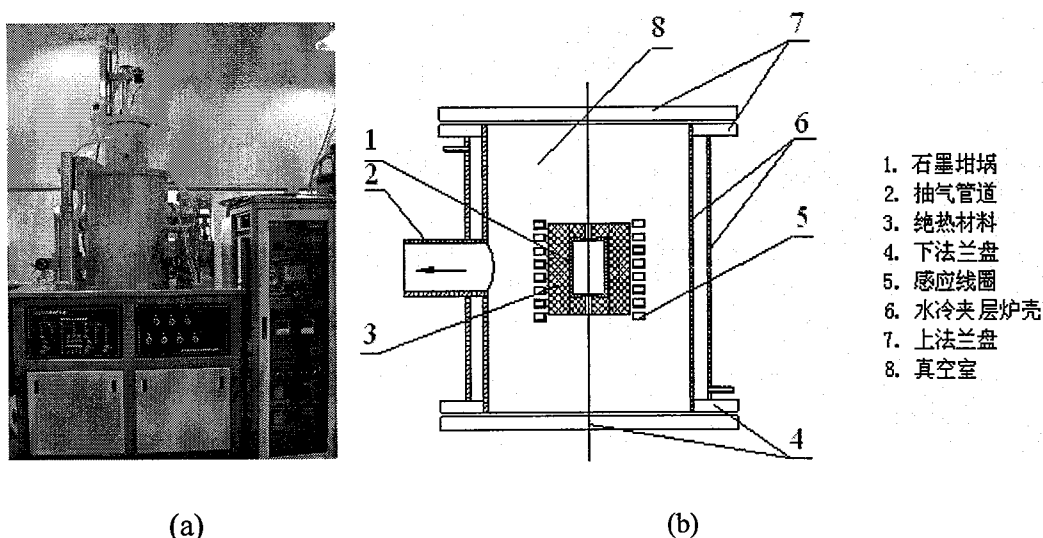


图 2.1 中频感应加热晶体生长装置(a)和结构示意图(b)

经 X-射线定向仪定出 SiC 单晶晶体学 c 轴方向。沿垂直于 c 轴方向,采用日本高鸟公司的 MWS-34SN 线切割机将生长获得的晶锭切割成 1mm 左右厚度的晶片。使用金刚石研磨料和抛光料依次对 SiC 晶片的两面进行研磨和抛光,获得

较高光洁度的表面。经过抛光的晶片,用肉眼在日光灯下确认晶体表面没有划痕、陷坑、波纹、麻点等。

2.1.2 晶体的切割

经过研磨和抛光工艺处理完成后,将晶片装于 EC 400 数字控制划片机上进行切割。切割时,样品用自制的松香和石蜡混合胶固定在夹具上。刀片为外圆镀有金刚石的圆锯片,其高速旋转可以切割硬度低于金刚石的大多数样品,定位精度可达 0.01 毫米。该切割机既可以用计算机进行控制也可以手动切割,自动切割时,可视样品的具体情况通过 MTI 操作软件设定切割参数,以满足实验的需要。将 2 英寸的 4H-SiC 和 6H-SiC 晶片切割为 10mm×10mm 的小面积晶片。

2.1.3 碳化硅晶片的清洗

在金属与半导体接触中, SiC 表面玷污层起到阻碍载流子移动的作用,如同引入一个附加的势垒,当玷污层厚度约为 2nm 时,附加势垒高度约为 0.2~0.3eV。因此我们采用表面处理以除去玷污层,降低 SiC 与金属间的势垒高度,从而减小欧姆接触电阻率。SiC 样品的清洗过程类似于 Si 和 GaAs,是以传统的 Radio Corporation of American (RCA)清洗步骤为基础[4],用于清洗 SiC 晶片的化学试剂见表 2.1,清洗步骤如下:首先用超声清洗晶片,然后用 1 号和 2 号液清洗,1 号清洗液即碱性过氧化氢清洗液,由去离子水、30%的过氧化氢和 25%的浓氨水按比例混合而成,其体积比为 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}=5:1:1$ 。2 号清洗液即酸性过氧化氢清洗液,由去离子水、30%的过氧化氢和 37%的浓盐酸按比例混合而成,其体积比为: $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}=6:1:1$ 。每个清洗步骤完毕,均用高纯去离子水清洗,用 N_2 气快速吹干。

表 2.1 用于清洗 SiC 晶片的化学试剂

试剂	温度/时间	补充
$\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}=5:1:1$	75°C/5min	RCA-1
$\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}=6:1:1$	75°C/5min	RCA-2
$\text{HF}:\text{H}_2\text{O} (1:10)$	25°C	稀释
$\text{HCl}:\text{HNO}_3(3:1)$	50°C/5min	王水

2.1.4 碳化硅上电极的制备

(1) 电极图案的制作

在制备电极之前，首先通过光学曝光技术得到预期的图形[5]。光学曝光即光复制图形技术，是通过光学系统以投影方法将掩膜上的大规模集成电路器件的结构图形“刻”在涂有光刻胶的基片上，是微加工技术中最主要的一种技术。图 2.2 是光学曝光技术示意图：

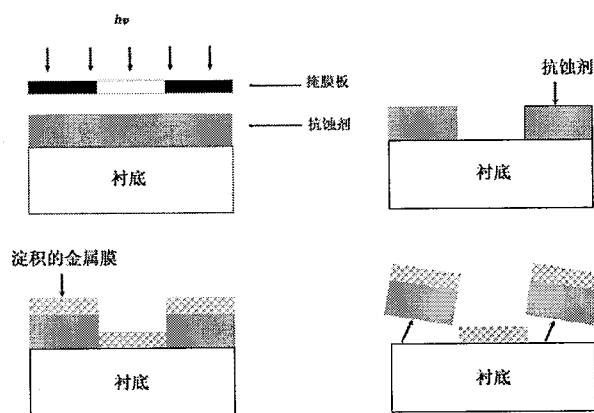


图 2.2 光学曝光技术示意图

本文研究中所采用的是紫外曝光系统，设备是德国 KARL SÜSS 公司生产的 MA6 紫外曝光系统。它采用的是汞灯，紫外光波长可以为 405nm 和 365nm，可以在 3 英寸、5 英寸、6 英寸的基片上曝光，接触方式可以是软接触，硬接触和真空接触等，最小精度可以达到 0.5 μm 。该方法的主要工艺流程如下：

- a. 清洗：丙酮，超声清洗 3min；无水乙醇，超声清洗 3min；DI water 冲洗；N₂ 吹干。
- b. 旋转涂布光刻胶：晶片置于一真空吸附的旋转盘（匀胶台），将 2cm³-3cm³ 的抗蚀剂滴在晶片中心处，然后晶片被快速加速至 4400rpm，并在此转速下匀胶约 1min。最终涂布厚度约 0.5~1 μm 。光刻胶是一种高分子有机化合物，由光敏化合物、树脂和有机溶剂组成。受特定波长光线的照射后，光刻胶的化学结构将发生变化。如果光刻胶受光照的区域在显影时容易除去，称之为正性胶；反之如果在显影中曝光的胶被保留，未曝光的胶被除去，则称之为负性胶。图 2.2 中表示的是采用正性胶的情况。
- c. 前烘：将涂好胶的晶片放于 115℃ 左右的热板上烘 60s，常用红外线加热或热板前烘方法。此步骤增加了光刻胶对晶片的吸附力，并将光刻胶中部分有机

溶剂去除，保持光刻胶干燥。

- d. 曝光：利用光学图形曝光系统，将晶片依照掩膜版上的图案进行对准，然后用一定波长的紫外光照射，使光刻胶发生光化学反应。掩膜板是一种采用玻璃制作的照相底版。
- e. 显影：将晶片放入显影液进行显影 40s，再将晶片冲水并且甩干。经过曝光后的光刻胶中受到光照的部分因发生光化学反应，大大地改变这部分光刻胶在显影液中的溶解度。本实验使用正性胶，受光照的那部分光刻胶溶解于显影液，得到与模板相同的图形。
- f. 坚膜。显影完成后，为了增加抗蚀剂对衬底的吸附力，将晶片后烘，温度为 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

完成上述步骤后，在样品上依次沉积各层金属，最后利用 Lift-off 技术将不需要的部分剥离，得到我们需要尺寸的测试图形，如图 2.3 所示。

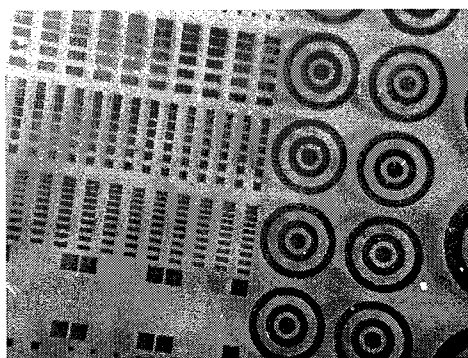


图 2.3 电学测试图形

(2) 电极薄膜的制备

生长高质量的电极材料薄膜，需要了解必要地薄膜生长技术，以便找到最有效的手段来实现薄膜的生长。目前，薄膜的制备方法主要分为气相、液相和固相三种，以气相为主。薄膜生长中常用的气相沉积方法主要包括以下两个大类：物理气相沉积(PVD)，沉积过程只发生物理过程，如：真空蒸发镀膜，溅射镀膜，以及分子束外延(MBE)；第二类为化学气相沉积(CVD)，包括PECVD，微波、回旋共振，以及MOCVD等。其中，溅射是应用最为广泛的薄膜生长手段，适用于沉积各类不同体系的材料。据文献调研可知，电极薄膜材料，如Ti、Pt、Ni等金属材料，主要是通过溅射和热蒸发的办法来实现。

本实验利用磁控溅射技术沉积薄膜，之所以采用溅射法代替蒸发法，一方面

是由于金属Ta具有高达2996℃的熔点，采用蒸发法有一定的难度；另一方面，溅射法制备薄膜同蒸发法相比的一个突出的优点是在溅射过程中，入射离子与靶材之间有很大能量的传递，因此溅射出的原子将从溅射过程中获得很大的动能（10eV~50 eV）而蒸发法仅为0.1 eV~0.2 eV。由于动能的增加，可以提高溅射原子在淀积表面上的迁移能力，改善了台阶覆盖和薄膜与衬底之间的附着能力。

样品在GP560B型直流磁控溅射系统上生长。此生长系统有4个靶位，16个基片位。系统的本底真空优于 3×10^{-5} Pa，溅射时高纯Ar气(99.9999%)的工作气压设为0.5 Pa。采用高纯金属单质Ta(99.9%)、Pt(99.99%)、Ni、Ru、Ti、Au(99.9%)和CoFe合金(95%)做溅射靶。在沉积生长之前，先用挡板挡住样品，辉光放电1min清洁靶材表面。各种靶材的溅射速率大概在2nm/min左右，样品各层的厚度由溅射时间控制。基片采用上述经紫外曝光后的4H-SiC和6H-SiC晶片，衬底温度为100℃。所有金属膜均生长在SiC的Si面，依次沉积各层金属，多层膜的具体结构见以后各章节。生长结束后，利用前文所述lift-off技术，用丙酮清洗样品，将多层膜上不需要的部分剥离，得到预期的测试电极。

(3) 电极的退火

将制备好的样品封于石英玻璃管合金化或者放入真空退火炉中快速退火，进行热处理操作时的真空环境优于 10^{-3} Pa，充入Ar气保护。退火温度在400℃~1200℃之间，退火时间从1min到10min。退火结束后降低衬底温度至室温并取出样品。

2.2 样品的表征手段

2.2.1 电学性能测试

(1) I-V 特性测试

本研究中的 I-V 曲线的测量主要是采用安捷伦公司的 Agilent 4156C Precision Semiconductor Parameter Analyzer 半导体分析仪，此系统可广泛应用于各种不同类型的物理参数的测量。电流精度是 fA 级，背景电流小于 10fA。假定给样品施加 1V 的直流电压，测量得到的电流值应该高于背景电流两个数量级，因此被测样品的电阻应该小于 10^{12} Ohm。

此测量系统配有一套微操纵变温真空探针台(Micro-manipulated Cryogenic &

Vacuum Probe Systems, JANIS 公司)。样品放在探针台的样品托上，通过调节三轴微机械操作装置，探针可以在 X、Y 和 Z 轴方向上自由移动，方便地改变测量点。探针台可以采用液氮或液氦制冷，通过控温仪实现样品的变温测量。探针臂上装有连接电缆，可以用于直流或交流信号。

(2) 霍尔测量

在半导体材料分析中，霍尔（Hall）效应有着广泛的应用。利用霍尔效应，可以研究包括各种外延层在内的半导体材料的导电过程和输运现象，可以提供材料的导电类型、电阻率、薄膜电阻、表面载流子浓度、体载流子浓度、迁移率，以及杂质电离能（包括浅、深杂质）、禁带宽度和杂质补偿度等信息。1879 年，霍尔发现：如果在电流的垂直方向加以磁场，则在同电流和磁场都垂直的方向上将建立起一个电场。我们将这一现象称为霍尔效应。如图 2.4 所示，把通有电流的半导体放在均匀磁场中，设电场沿 x 方向，磁场方向和电场垂直，沿 z 方向，磁感应强度为 B_z ，则在垂直于电场和磁场的方向将产生一个横向电场 E_y 。

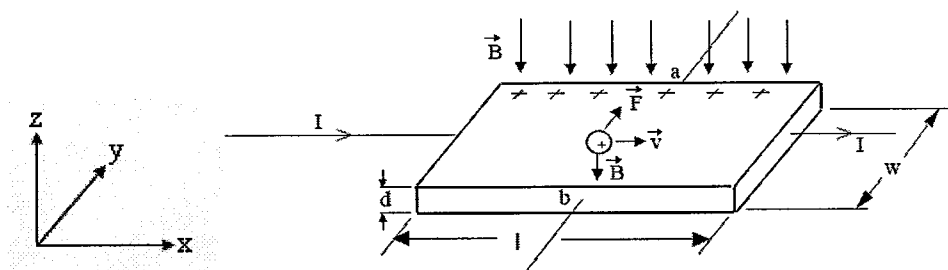


图 2.4 霍尔效应示意图

对 P 型半导体，当沿 x 方向加电场 E_x 时，空穴漂移速度为 v_x ，电流密度 $J_x = pqv_x$ ；在垂直磁场 B_z 作用下，空穴受到洛伦兹力 $qv_x \times B_z$ ，方向沿 -y 方向。空穴在洛伦兹力作用下向 -y 方向偏转，如同附加一个横向电流，因而在样品两端引起电荷积累，在 +y 方向产生横向电场，当横向电场对空穴的作用与洛伦兹力作用相抵消时，即稳定时，霍尔电场应满足：

$$qE_y - qv_x B_z = 0$$

$$E_y = v_x B_z = \frac{J_x}{pq} B_z \quad (2.1)$$

系数 $R_H = \frac{1}{pq}$ 称为霍尔系数 >0 ，单位为 m^3/C 。

n 型和 p 型半导体的霍尔电场方向相反，故霍尔系数的符号是相反的。

实验中通过测量霍尔电压 V_H 以求 R_H ，采用厚度和宽度比长度小得多的矩形样品。设样品厚度为 t

$$R_H = \frac{tV_H}{IB} \times 10^8 \quad (2.2)$$

$$\text{霍尔迁移率 } \mu_H, \quad \mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (2.3)$$

假定所有载流子都具有相同的漂移速度,则载流子浓度的表达式为:

$$n(p) = \frac{1}{q|R_H|} = \frac{6.242}{|R_H|} \times 10^{18} \quad (2.4)$$

低阻样品的霍尔测试在 BIO-RAD Microscience Division HL5200 型霍尔测试仪上进行。该仪器恒流源输出范围为 $0.1\mu\text{A} \sim 19900\mu\text{A}$ ；磁铁为恒磁铁，磁通密度为 3200 高斯；样品最大尺寸 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ ，样品周长不小于 15mm。高阻样品的霍尔测试系统由包括 Keithley Model 237 电流源和输入阻抗大于 $2 \times 10^{14} \Omega$ 的静电计组成。

(3) 介电性能测试

在电场作用下，晶体正、负束缚电荷的重心不再重合，从而引起电极化的性质，被称为介电性质。由于所有的晶体在电场作用下都将发生电极化过程，其宏观表现可以用晶体的介电常数 ϵ 来表征。本论文工作中采用 HP 公司生产的 4274A 与 4275A 多频电感电容电阻测定仪对样品的介电性能进行了测量，频率测试范围为 120Hz-10MHz，其实验装置如图 2.5 所示。介电常数 ϵ_{33} 可以通过下列公式：

$$\epsilon_{33} = \frac{4\pi d}{S} \cdot C \quad (2.5)$$

得到，式中 C 为仪器所读出的电容值， S 为样品的表面积， d 为样品[001]方向的厚度。

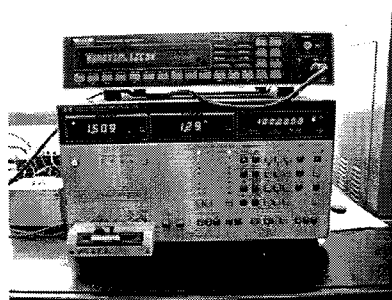


图 2.5 介电常数 ϵ_{33} 测试的实验装置图

2.2.2 X-射线衍射分析

X 射线衍射分析是利用 X 射线在晶体中发生衍射的现象对物质结构进行研究的一种方法。它是用来探索物质微观结构及结构缺陷等问题强有力的工具[6,7]。本论文工作采用 MAC Science MXP21VAHF/M21X 转靶 X 射线粉末衍射仪来进行衍射数据的收集工作。X 射线源采用 Cu 靶 $K\alpha$ 线 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) 作为辐射源, 采用石墨单色器; 扫描方式为步进, 步长为 0.01° ; 扫描时工作电压为 50 KV, 工作电流为 200 mA, 接收狭缝宽度为 0.15 mm。

2.2.3 扫描俄歇微探针

俄歇电子能谱仪(Auger Electron Spectrometer, 简称AES), 可以提供有关固体表面和界面的元素种类, 相对含量及化学状态等信息[8,9]。该方法的优点是: 在靠近表面5-20埃范围内化学分析的灵敏度高; 数据分析速度快; 能探测周期表上 He 以后的所有元素。现已发展成为表面元素定性、半定量分析、元素深度分布分析和微区分析的重要手段。

俄歇过程产生的俄歇电子峰可以用它激发过程中涉及的三个电子轨道符号来标记。X 射线激发的俄歇线往往具有复杂的形式。它多以谱线群的形式出现, 与相应的光电子线相伴随。它到光电子线的距离与元素的化学状态有关。在 XPS 谱图中可以观察到 KLL、LMM、MNN 和 NOO 四个内层型俄歇线系列。另外还有价型俄歇线, 如: KVV、LVV、LMV 等。除 H 和 He 外所有原子受激发后都可产生俄歇电子, 利用每个元素所产生的俄歇电子的特征能量, 可以对样品中存在的元素进行定性鉴定。利用其俄歇峰强度与元素浓度的线性关系可进行定量分析。利用化学环境对俄歇动能的影响, 就可以对元素的化学价态进行鉴别。

(1) 元素定性鉴定: 一般利用AES谱仪的宽扫描程序, 收集从20~1700 eV动能区域的俄歇谱。为了增加谱图的信噪比, 通常采用微分谱来进行定性鉴定。一般用微分谱负峰对应的能量确定元素种类, 进行表面化学组成定性分析。

(2) 元素的半定量分析: AES 能给出半定量的分析结果, 即相对含量而不是绝对含量。由 AES 提供的定量数据是以原子百分比含量表示的, 这种比例关系可以通过下列公式换算:

$$c_i = \frac{I_i / S_i}{\sum_{i=1}^{i=n} I_i / S_i} \quad (2.6)$$

式中 c_i - 第 i 种元素的摩尔分数浓度;

I_i - 第 i 种元素的 AES 信号强度;

S_i - 第 i 种元素的相对灵敏度因子。

可根据式 (2.6) 将扫描俄歇峰的相对强度 (峰—峰值) I_i 换算成样品中各元素的相对含量 c_i , 从而可得知各元素的分布情况。

(3) 元素的化学价态分析: 元素化学价态分析是 AES 分析的一种重要功能。俄歇化学位移比 XPS 的化学位移大得多, 且结合深度分析可以研究界面上的化学状态。因此, 近年俄歇电子能谱的化学位移分析在薄膜材料的研究上获得了重要的应用, 取得了很好的效果。但是, 由于我们很难找到俄歇化学位移的标准数据, 要判断其价态, 必须用自制的标样进行对比, 这是利用俄歇电子能谱研究化学价态的不利之处。此外, 俄歇电子能谱不仅有化学位移的变化, 还有线形的变化。俄歇电子能谱的线形分析也是进行元素化学价态分析的重要方法。

(4) 元素沿深度方向的分布分析: AES 的深度分析功能是俄歇电子能谱最有用的分析功能。其分析原理是先用 Ar 离子把样品表面一定厚度的表面层溅射掉, 然后再用 AES 分析剥离后的表面元素含量, 这样就可以获得元素在样品中沿深度方向的分布。由于俄歇电子能谱的采样深度较浅, 因此俄歇电子能谱的深度分析比 XPS 的深度分析具有更好的深度分辨率。

本论文中使用的俄歇电子能谱仪(AES)为PHI-700型扫描俄歇电子探针 (SAM), 该系统采用同轴电子枪和CMA能量分析器, 主要技术规格和功能如下: 电子枪发射电子束的能量为3 keV, 入射角为30°, 能量分辨率为1‰, 束流为100 nA; 分析室真空度为 3.9×10^{-9} Torr。电子枪激发的俄歇电子经双通道筒镜能量分析器 (CMA) 分析。采用扫描型Ar⁺枪, 其离子束能量为500eV, 标样为热氧化 SiO₂/Si。AES 数据均在室温下获得。在样品进入分析室之前, 用超声波清洗, N₂ 气吹干再送入真空室。

2.2.4 扫描电镜和电子能谱分析

扫描式电子显微镜(Scanning Electron Microscope, 简称 SEM), 主要是用来观察材料的表面形貌, 影像解析度高[8]。扫描电子显微镜一般由电子枪、聚光镜、电子束偏转线圈和信号探测系统等组成。利用电子枪所产生的电子束加以 0.2-40KV 的电压加速, 电子束与样品相互作用, 会产生二次电子、背散射电子、吸收电子、X-射线、俄歇电子、阴极发光等信号。其二次电子成像来自于样品表面 50-500 Å 的区域, 对样品表面状态非常敏感, 能有效地显示试样表面的微观形貌。一般扫描电镜利用二次电子、背散射电子和吸收电子三种信号进行成像, 成像过程与电视成像原理相似。电子束在试样表面扫描, 显像管内电子束作同步扫描, 通过探测器接收试样产生的电子信号, 加到显像管栅极, 调制显像管上的亮度从而形成图像。

本论文工作中, 采用美国 FEI XL30 S-FEG 场发射扫描电镜(FE-SEM)对 SiC 样品经不同温度退火后的形貌进行分析, 并利用 SEM 设备上配备的 X 射线电子色散能谱仪(EDS)对样品表面的化学成分进行了分析。

2.2.5 拉曼光谱分析

由分子振动、固体中的光学声子等元激发与激发光相互作用产生的非弹性散射称为拉曼散射。拉曼散射是一种无损伤测试手段, 不需要对样品进行特别处理, 是研究材料晶格振动、应力、结晶性能以及均匀性等微观特征的有效手段[10]。从原理上讲, 拉曼散射可以研究固体中各种激发元(声子、电磁激元、磁振子、电子激发和等离激元等), 拉曼频移代表了元激发的能量, 只要其能量在拉曼技术的可测范围(波数大致在 $10\text{-}3000\text{cm}^{-1}$)内就有可能用拉曼光谱进行研究。对于测得的样品的拉曼谱, 要先根据 32 种点群的拉曼活性振动模及本体材料的拉曼谱线对这些谱线的归属进行分析判定。由于这些谱线的线形、位置等与所测材料的尺寸、微结构、缺陷等因素密切相关, 再根据所得材料的谱线外形、位置等与本体材料谱线外形、位置的不同来推测所制备材料的特征。

本论文工作中涉及的拉曼光谱是在室温下测试的, 使用激发光源波长为 633nm 的固体激光器, 所用仪器为 JY-64000 拉曼光谱仪, 空间分辨率为 1 μm , 波数分辨率为 0.1 cm^{-1} 。

2.3 欧姆接触电阻率及其测量

欧姆接触质量如何，一般是通过电流—电压特性和接触电阻率 ρ_c 这两个方面来评价。测量接触电阻率的方法很多，一般常用传输线法 (Transmission Line Methods) 来提取欧姆接触参数，该法是评价欧姆接触制备质量的有效、简便的方法。

线性传输线模型(L-TLM)由 Shockley 在 1964 年提出, 后经 Murrman, Wdman, Berger 等多次改进, 已成为测试欧姆接触比电阻的主要方法, 被广泛使用。其制备和测试较简单, 结果较准确。该方法是把电流在金属与半导体接面, 及其下所通过的路径, 看成一个线性传输线的等效电路模型。

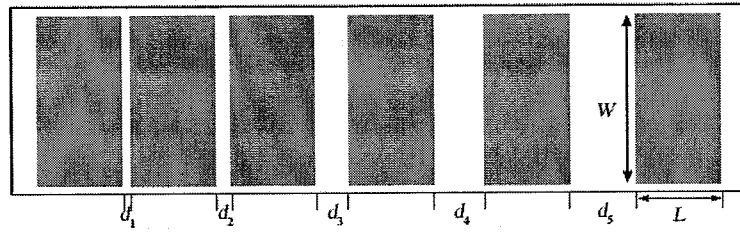


图 2.7 TLM 测试结构图

根据图 2.7 所示的 TLM 欧姆接触测试结构图, 两个相邻的欧姆电极之间的总电阻包括接触电阻和体电阻, 可由下列公式表达[11]:

$$R_T = 2R_c + \frac{R_{sh}}{W}d \quad (2.7)$$

其中, R_c 为电极与 SiC 间的接触阻值, R_{sh} 为接触合金下半导体薄层电阻, W 为电极宽度, d 为电极间的距离。在不同电极间测出一系列对应的 R_T , 可作出 R_T 与距离 d 的曲线。接触电阻率由下列方程计算:

$$\rho_c = R_c A_{eff} = R_c \cdot L_T \cdot W \quad (2.8)$$

其中, L_T 是传输长度, 定义为从电极边缘至电流密度降至其初值 $1/e$ 时位置的距离。 $2L_T$ 和 $2R_c$ 分别为 $R_T \sim d$ 曲线在 X 轴和 Y 轴的截距。

我们用 L-EDIT 软件设计了欧姆接触单元, 应用标准光刻工艺制作了线性传输线结构, 其中每组电极的宽度和其间距如表 2.2 所示。

表 2.2 TLM 样品的几何尺寸 (单位: μm)

	W	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
A	200	10	20	40	60	80	--
B	100	5	10	20	30	40	60
C	150	5	10	15	20	25	30
D	50	10	20	30	60	120	180

参考文献

73. Li H Q, Chen X L, Ni D Q and Wu X, Factors affecting the graphitization behavior of the powder source during seeded sublimation growth of SiC bulk crystal, J. Cryst. Growth, 2003 (258): 100-105.
74. Li H Q, Chen X L, Ni D Q and Wu X, An analysis of seed graphitization for sublimation growth of SiC bulk crystal, Diam. Relat. Mater., 2004 (13): 151-156.
75. Ohtani N, Fujimoto T, Katsuno M, Aigo T and Yashiro H, Growth of large high-quality SiC single crystals, J. Cryst. Growth, 2002 (237-239): 1180-1186.
76. Kern W. Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and Applications[M]. New Jersey: Noyes Publications, 1993.
77. S. M. Sze, 1988, VLSI Technology, McGraw Hill.
78. 梁敬魁, 粉末衍射法测定晶体结构, 北京: 科学出版社, 2003.
79. 梁敬魁, 陈小龙, 晶体结构的 X 射线粉末衍射法测定, 物理, 1995 (24): 483-491.
80. 王华馥, 吴自勤主编. 固体物理实验方法. 北京: 高等教育出版社, 1990
81. 中国科学院半导体研究所理化分析中心研究室编著. 半导体的检测与分析. 第一版. 北京: 科学出版社, 1984.
82. 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹编著. 拉曼光谱在化学中的应用. 第一版. 东北大学出版社, 1998
83. H. H. Berger, Models for contacts to planar devices. Solid-State Electron. 15 (1972) 145-158.

第三章 Ta/Ni/Ta/ SiC 电极的界面化学和电学特性

3.1 引言

早期欧姆接触的研究主要侧重于硅基器件,随着半导体器件和集成电路的发展,欧姆接触的内涵在不断地深入。近年来,碳化硅器件的发展极为迅速,其在高速数字、模拟电路和光电器件等方面得到了广泛的应用。欧姆接触是 SiC 器件制备的重要工序,其质量直接影响 SiC 器件的效率、增益、开关速度等性能指标。欧姆接触的低接触电阻和稳定性是决定器件性能的两个关键因素。

SiC 的欧姆接触电极通常是通过沉积金属膜,然后于惰性气氛或真空中高温退火得到。在 SiC 欧姆接触的金属方面,可供选用的范围很广, Ni 是用来形成 n-SiC 欧姆接触的使用最广泛的金属。目前 n-SiC 的欧姆接触通常是将 Ni 金属沉积在中到重度掺杂 ($>5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 的 SiC 上进行高温退火 ($>800^\circ\text{C}$) 来得到,表 3.1 中列出了文献中使用 Ni 基金属形成欧姆接触的结果[1-8]。可以清楚地看出许多研究结果都成功地实现了 10^{-5} 左右的低接触电阻率。但是 Ni 基欧姆接触电极存在的问题有:由于金属/SiC 界面热力学不稳定[9],在形成欧姆接触的高温退火过程中 Ni 与 SiC 形成 Ni_xSi_y 化合物,而 SiC 分解产生的多余的 C 以石墨态聚集在界面或贯穿整个接触层,成为电学不稳定的潜在因素,尤其是器件在高温下长时间操作后[10-12]; Ni 向 SiC 衬底的扩散及界面反应引起的界面宽化和粗糙化限制了器件的使用可靠性;界面的氧化则会使得到低的接触电阻困难,并会导致器件性能的恶化。为了改善上述问题, SiC 材料的欧姆接触金属的选择已从只用单一的金属向多层金属或合金的研究方向发展,并且出现了硅化物、碳化物和硼化物等[11-17]。

本论文工作关于 Ni 基多层金属欧姆接触材料的选择基于以下三个原则:首先是为使金属半导体接合面电压降最小,要得到可重复的低接触阻值;其次得到均匀且界面分明的金属/半导体界面,界面物相纵向均匀;为满足高温稳定性的需要,要减少退火后界面处多余的 C。本章实验选取多层金属电极 Ta/Ni/Ta/SiC 作为研究对象就是为了满足上述这些要求。该结构的优点在于:位于电极中间的基础金属层通过形成金属硅化物来形成欧姆连接;底层金属位于基础层金属之下,它通过延长扩散距离和形成扩散势垒来控制界面反应,底层金属同时生成碳

化物来减少电极层中多余的 C 原子；而表面金属层则降低了中间基础层金属的氧化。

对于金属的选择，因为 Ni 易与 SiC 反应生成低阻、高稳定性的 Ni 的硅化物，所以选用 Ni 作为本工作中 n-SiC 上欧姆电极的基础层金属。对于底层和表面层金属均选用 Ta，因为 Ta/SiC 系统高温退火后反应生成 TaC[18]，它能生成碳化物从而能控制扩散速率并减少多余的 C 原子，且 Ta_xO_y 具有低的生成焓，在电极表面提供了保护氧化层。本工作研究了多层金属电极 Ta/Ni/Ta/SiC 退火前后的界面化学、电学性质和表面形貌，获得了接触电阻率在 $10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$ 范围的欧姆接触电极。

表 3.1 n-SiC 上 Ni 基金属形成欧姆接触的结果

Metallization	SiC polytype, face	Annealing condition	$\rho_c (\Omega \text{ cm}^2)$	SiC carr.conc. (cm^{-3})	Ref.
Ni	6H, Si	1000°C/20s	1.7×10^{-4}	4.5×10^{17}	[1]
Ni	6H, Si	950°C/5min	10^{-2}	4.7×10^{18}	[2]
Ni	6H, C	1000°C/5min	1×10^{-6}	4.5×10^{20}	[3]
Ni-Cr	4H, Si	1100°C/3min	1.0×10^{-4}	4.8×10^{17}	[5]
Ni-Cr	6H, Si	950°C/5min	1.8×10^{-3}	4.7×10^{18}	[2]
Ni-Si	4H, Si	950°C/10min	2.7×10^{-5}	1.0×10^{19}	[12,6]
Ni-Si	6H, Si	300°C/9h	7.0×10^{-4}	1.5×10^{19}	[8]
Ni/Si/Ni	4H, Si	800°C/3min	1.4×10^{-5}	1.0×10^{19}	[7]
W/Ti/Ni	6H, Si	1050°C/5min	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	9.8×10^{17}	[4]

3.2 实验过程

通过 PVT 法 (Physical Vapor Transport Method) 生长获得了非故意掺杂的 2 英寸 4H-SiC 和 6H-SiC 单晶[19]。将晶片切割成大小为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的晶片，分别用 10% HF, 10% HCl 和煮沸的丙酮清洗 10min，然后用去离子水清洗，最后用 N_2 吹干。通过磁控溅射方法在 Si 面上顺序淀积 Ta 和 Ni 薄膜，各电极金属层厚度见表 3.2；随后将样品封于石英玻璃管合金化或者放入真空退火炉中快速退火，在 Ar 气氛下于 500 至 1000°C 退火各 10min。

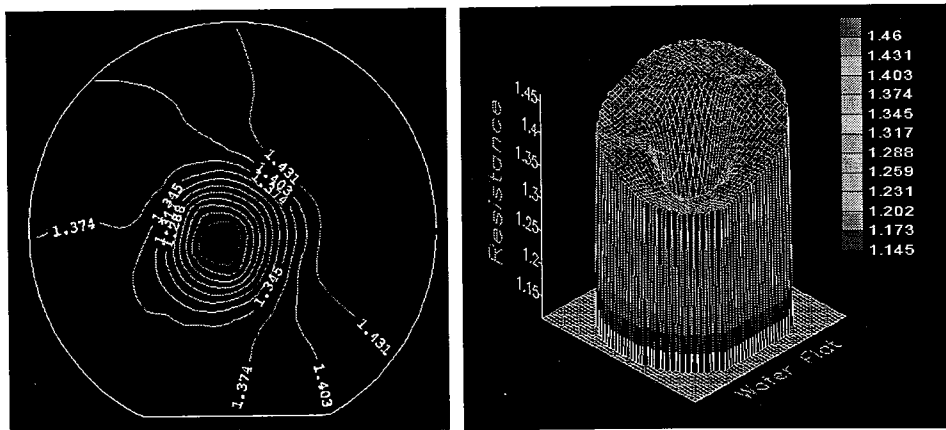
表3.2 SiC上Ta/Ni/Ta多层膜电极结构

Sample No.	Structure (nm)	Film thickness (nm)
1	Ta(10)/Ni(100)/ SiC	110
2	Ta(10)/Ni(40)/Ta(20)/SiC	70
3	Ta(10)/Ni(70)/Ta(20)/SiC	100
4	Ta(10)/Ni(100)/Ta(20)/SiC	130
5	Ta(10)/Ni(70)/Ta(40)/SiC	120

采用 MAC-M18XHF 衍射仪, 用铜靶 $\text{CuK}\alpha$ 作为辐射源(50 kV, 200 mA)来分析电极退火前后的物相变化。电极表面及界面形貌采用场发射扫描电镜(FEI XL30 S-FEG)进行表征, 并利用 SEM 设备上配备的 X-射线电子色散能谱仪对材料的成分进行分析。扫描俄歇显微镜 (Perkin-Elmer PHI-700) 被用来表征金属/半导体界面退火后不同元素随深度变化的情况。采用 Agilent 4156C 半导体参数分析仪和 JANIS 公司微型探针台测量了电极退火前后室温下的 I-V 特性曲线。结合制备工艺的要求, 用 L-EDIT 设计了欧姆接触单元, 应用标准光刻工艺制作线性传输线模型(L-TLM)的结构, 用以测定接触电阻率; 其中每组包括间距为 10-80 μm 的六个电极($100 \times 200 \mu\text{m}^2$), 如图 3.3 所示。通过 5~7 组 TLM 图形计算结果的平均值得到接触电阻率(ρ_c)。

3.3 电学性质表征

3.3.1 SiC 单晶电学参数测量


 图 3.1 2 英寸 SiC 单晶方块电阻 Mapping 图($\Omega/\square$)

利用涡流原理, 采用非接触非损伤方块电阻测量仪(Contactless Measurement System, Lehighton Electronics, Inc.)表征了 2 英寸 SiC 晶片的电导及其变化特征。测试结果如图 3.1 所示。由图可知, 本章实验所用 SiC 晶片表面电阻平均值为 $1.37 \Omega/\square$ 。

3.3.2 金属/半导体界面 I-V 特性

欧姆接触质量的好坏, 一般通过 I-V 曲线和 ρ_c 这两个方面来评价, 金属/半导体接触界面没有势垒, 则 I-V 曲线呈良好线性。图 3.2 给出了经不同 RTA 温度退火后, 电极结构为 Ta(10nm)/ Ni(70nm)/Ta(20nm)/SiC 的样品 3 在室温下的 I-V 特性曲线 (表 3.2, 结构 3)。当金属/半导体接触界面没有势垒时, 其 I-V 曲线应呈良好线性对称。由图 3.2 可知, 退火前的电极与 SiC 晶体呈整流接触, 500°C 退火后亦为非欧姆接触, 但随着退火温度的升高逐渐向欧姆特性转变。 800°C 退火后, I-V 曲线变成线性, 这表明电极已形成良好欧姆接触。而 1000°C 退火后, I-V 曲线斜率继续增大, 说明电极阻值进一步降低。因此, 在 500 至 1000°C 温度范围内退火有效地降低了电子输运的肖特基势垒高度, 显著地提高了电极导电性能, 从而获得该电极的欧姆接触。

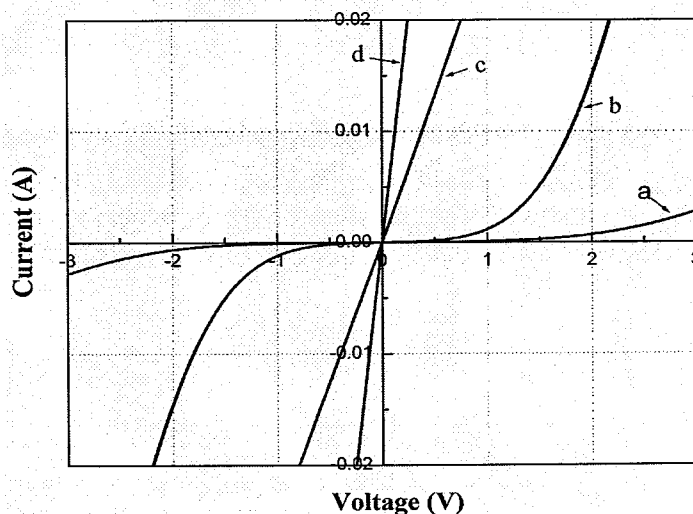


图 3.2 Ta(10nm)/ Ni(70nm)/Ta(20nm)/SiC 样品的 I-V 特性曲线
(a) 退火前; (b) 500°C 退火; (c) 800°C 退火; (d) 1000°C 退火。

用线性传输线 (L-TLM) 结构测定了各样品的接触电阻率 (ρ_c)。图 3.3 给出了 1000°C 退火后样品上每对电极间总电阻 R_T 与其间距 d 的函数关系。由 I-V 曲线的斜率计算得到 R_T 数值, 且 R_T 可由下列公式表达[20-21]:

$$R_T = 2R_c + \frac{\rho_s}{W}d \quad (3.1)$$

其中, R_c 为电极与 SiC 间的接触阻值, ρ_s 为接触合金下半导体薄层贡献的电阻, W 为电极宽度 (我们采用的宽度是 200 μm)。接触电阻率由下列方程计算:

$$\rho_c = R_c A_{\text{eff}} = R_c \cdot L_T \cdot W \quad (3.2)$$

其中, L_T 是传输长度, 定义为从电极边缘至电流密度降至其初值 $1/e$ 时位置的距离。 $2L_T$ 和 $2R_c$ 分别为 X 轴和 Y 轴的截距。该组电极尺寸大小为 100 $\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$, 电极间距为 10、20、40、60 和 80 μm 。由方程(3.2)计算得出, 该电极的 ρ_c 约为 $3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$ 。

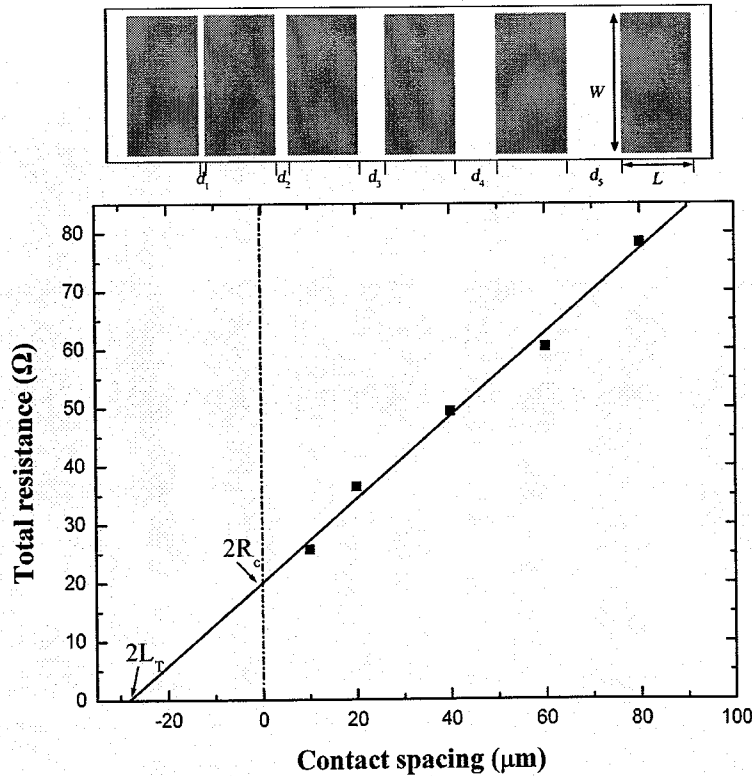


图 3.3 1000°C 退火后 Ta(10nm)/Ni(70nm)/Ta(20nm)/SiC 样品上的 TLM 结构图及电极间的总电阻 R 与电极间距 d 的关系。

当电极各金属层厚度发生变化时,通过实验比较了它们经过 1000°C 快速退火后的电学性质,如图 3.4 所示。在 Ta/Ni/Ta/SiC 中,当靠近 SiC 的底层 Ta 的厚度保持为 20nm, Ni 层厚度为 40nm 和 70nm 时,它们的 I-V 特性曲线均呈良好线性;当 Ni 层厚度达到 100nm 时,该电极与 SiC 呈整流接触,如图 3.4(c)所示。而当 Ni 层厚度保持为 70nm,底层 Ta 的厚度由 20nm 增至 40nm 时, I-V 曲线仍保持良好线性。

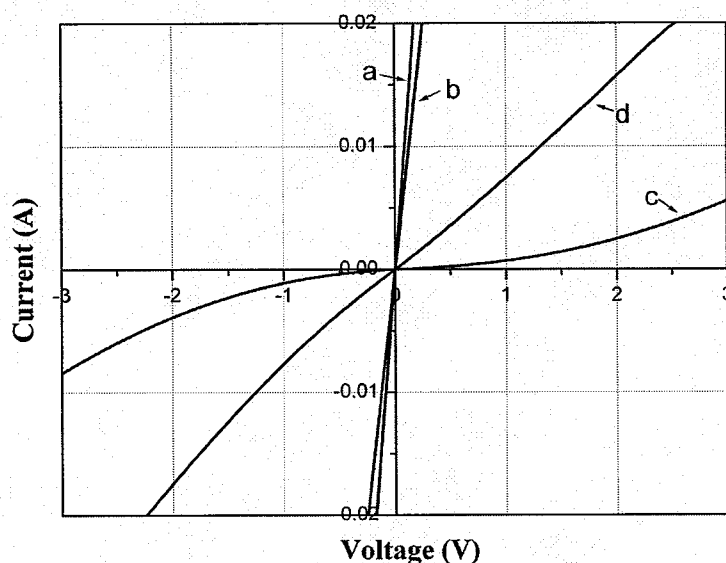


图 3.4 1000°C 退火后,不同金属层厚度 Ta/ Ni/Ta/SiC 样品的 I-V 特性曲线

a- 10nm/40nm/20nm, b- 10nm/70nm/20nm, c- 10nm/100nm/20nm,

d- 10nm/70nm/40nm

3.4 形貌变化

样品 3 退火前后表面形貌的变化见图 3.5。退火前的电极表面平滑光亮,如图 3.5(a)所示;图 3.5(b)中 500°C 退火后的样品表面基本无变化;而经 800°C 退火后,金属化表面形貌变得粗糙,如图 3.5(c)所示; 1000°C 退火后,电极表面发生了显著变化,变为一种蜂窝状的、夹杂颗粒的结构。扫描电镜照片表明,经过退火后金属熔化收缩形成的岛状区域轮廓清晰,合金较致密。由图可以看出,退火温度高达 800°C 时,金属膜与衬底发生了剧烈反应。结合图 3.2 中 800°C 退火后电极由整流特性向欧姆特性的转变,我们可推断上述反应区域的形成是欧姆接触形成的原因之一。

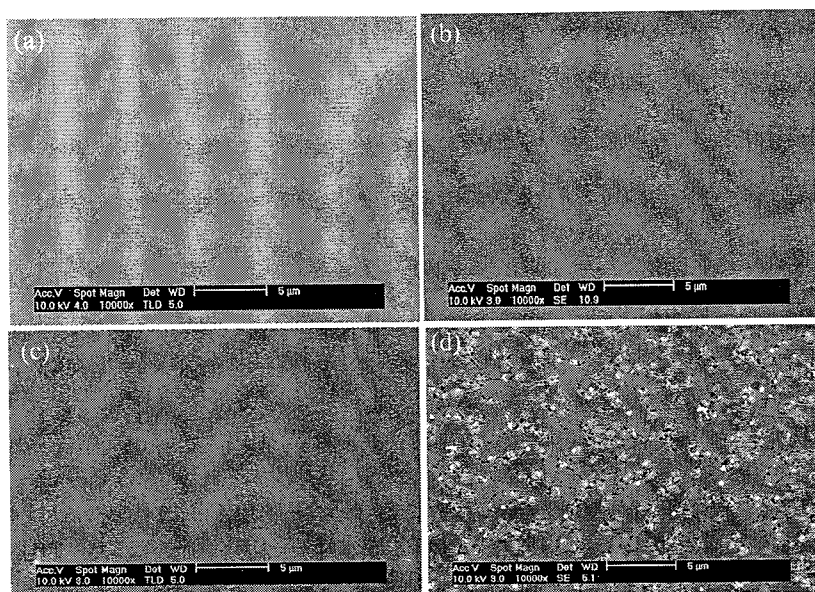


图 3.5 样品 3 经不同温度退火后表面形貌 (a) 退火前, (b) 500°C, (c) 800°C, (d) 1000°C

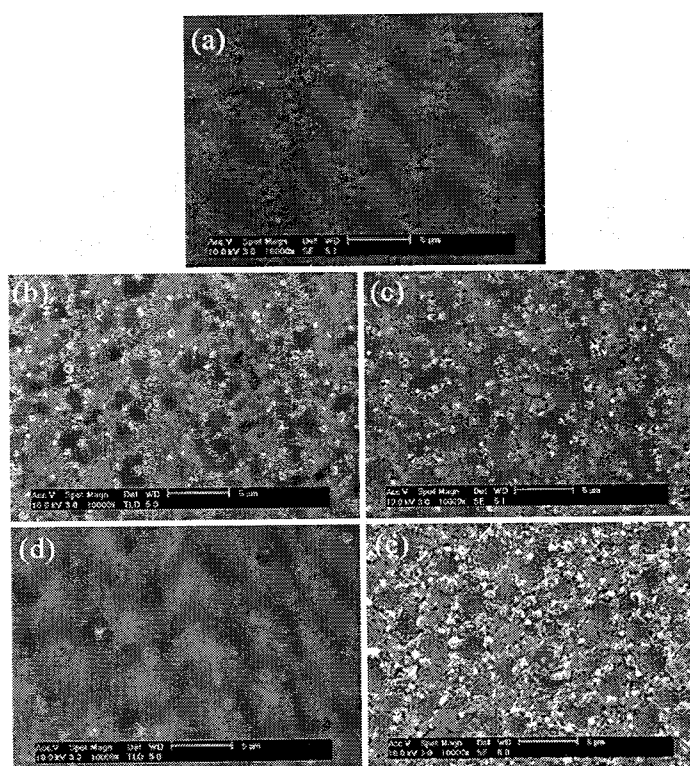


图 3.6 1000°C 退火后, 不同金属层厚度 Ta/ Ni/Ta/SiC 样品的表面形貌
(a) 10nm/100nm/0nm; (b) 10nm/40nm/20nm; (c) 10nm/70nm/20nm;
(d) 10nm/100nm/20nm; (e) 10nm/70nm/40nm

如图 3.6 所示, 1000°C 退火后, 1[#]样品 为 Ta(10nm)/Ni(100nm)/SiC, 其 SEM 照片(图 3.6a)显示其表面为平整的黑色絮状物, 而 2[#]~5[#]样品表面呈蜂窝状结构夹杂白色颗粒的形貌(图 3.6b~ e)。层 Ta 厚度保持不变, 随着 Ni 层厚度的增加, 白色颗粒减少, 4[#]表面仍为大面积的黑色絮状。与 3[#]比较, 当 Ni 层同为 70nm 时, 5[#]中底层 Ta 增至 40nm 时, 表面白色颗粒显著增加。由此可推测, 白色颗粒可能为 Ta_xC_y , 而黑色絮状物可能为由于 Ni_2Si 的生成而产生的石墨态的 C。

图 3.7 为样品 3 退火前后截面的扫描电镜图。500°C 退火后的金属层断面宽度与退火前接近, 但经 800°C 退火后, 接触截面扩散宽度显著增加。单层金属 Ni 与 SiC 的接触经高温退火后会产生 Kirkendall 孔洞, 该孔洞能使接触电极内产生应力并导致分层; 然而我们在退火后的 Ta/Ni/Ta/SiC 的界面处却未观察到 Kirkendall 孔洞。在 SiC 上采用多层金属膜 Ta/ Ni 取代单层金属 Ni 做电极, 能有效地改善电极表面形貌。

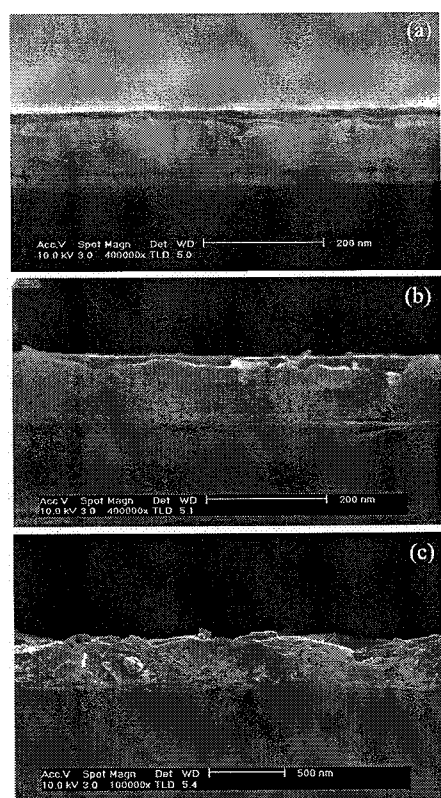


图 3.7 样品 3 接触层断面 SEM 照片(a)退火前, (b)500°C 退火, (c)800°C 退火

3.5 金属/半导体界面固相反应

3.5.1 XRD 分析结果

图 3.8 给出了样品 3 在不同温度退火后的反应产物。未退火的 Ta/Ni/Ta 样品的 XRD 图谱中只有 Ni 和 SiC 的衍射峰。随着退火温度的升高, Ta、Ni 和 SiC 开始发生固相反应, 500°C 退火 10 分钟后, Ni 和 SiC 开始起反应, 图谱中有微弱的 Ni_2Si 峰出现; 然而此时电极仍然呈整流特性, 界面处的接触阻值仍然很高。当退火温度升高至 800°C 后, Ni_2Si 峰的强度增大, 并出现微弱的 TaC 的衍射峰; 此温度下, 由 I-V 曲线可知电极的阻值相较于图 3.2(b) 中 500°C 退火的样品有了显著下降。1000°C 退火 10min 后, XRD 图谱中出现强的 Ni_2Si 和 TaC 的衍射峰, 并存在弱的 Ta_2O_5 的峰。由 XRD 图谱可得知, 电极中并未生成 Ni 的碳化物和 Ta 的硅化物。

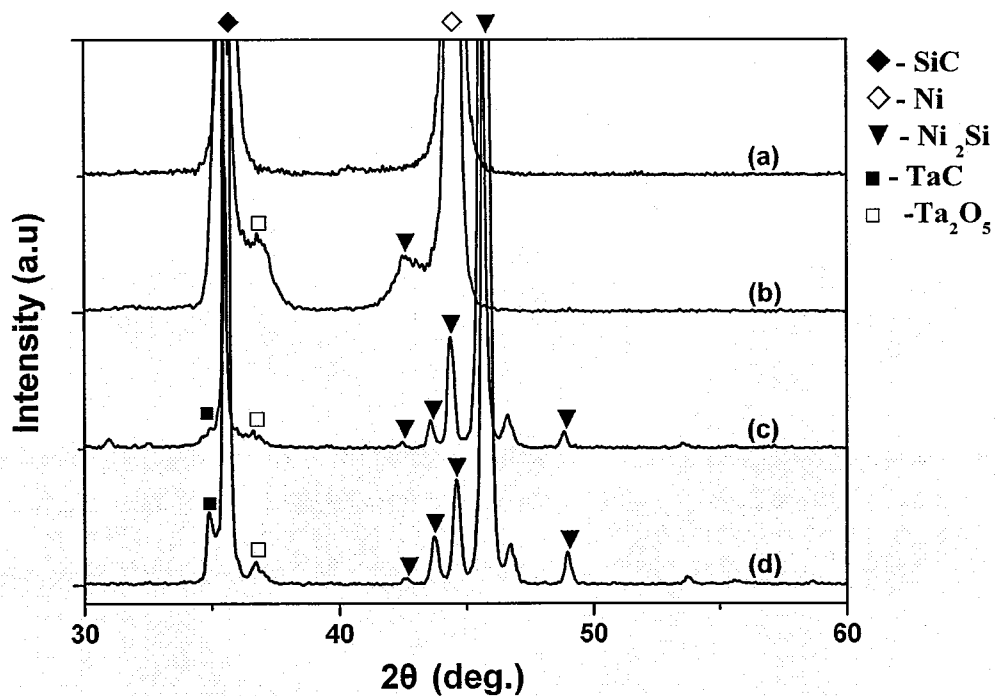


图 3.8 样品 3 经不同温度退火后的 XRD 图谱(a)退火前; (b)500°C;
(c)800°C; (d)1000°C

图 3.9 中给出了 900°C 时 Ni-Si-C 三元系统的相图[22]。从图中可以看出, 该系统无 Ni 的碳化物出现, 且 Ni_xSi_y 与 C 和 SiC 都有连线, 所以高温退火后 Ni/SiC 系统中反应的最终产物应为 Ni 的硅化物和 C。

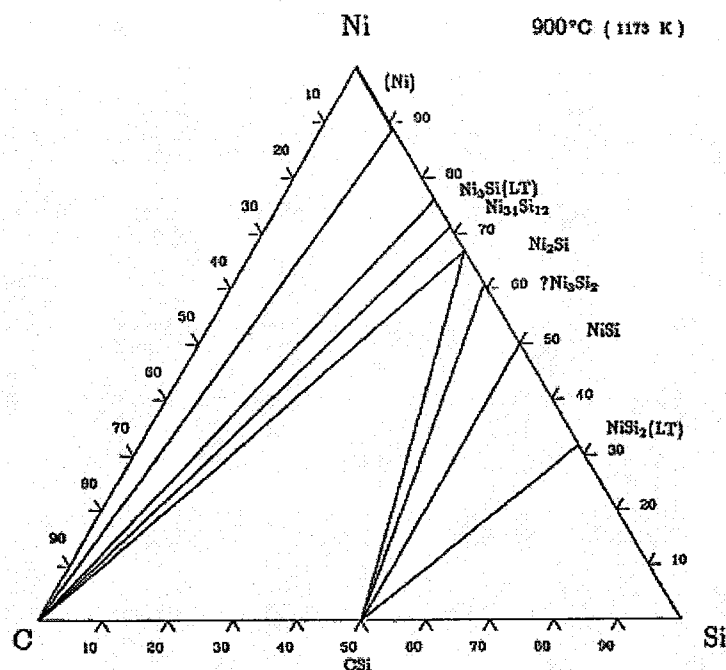


图 3.9 Ni-Si-C 三元相图 900°C 等温截面

关于 n-SiC 上 Ni 基欧姆电极的化学反应报道很多,然而在开始形成硅化物的温度上没有定论,一般认为该系统在 300~600°C 之间开始形成硅化物。Pai 等人 [23] 利用 XRD 和 RBS 研究了界面反应,他们认为 Ni 与 SiC 在低于 400°C 时无明显反应,而 500°C 时 Ni 已全部与 SiC 反应,此时 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_2Si 共存。不同退火温度下的反应产物及其 Ni/Si 原子比见表 3.3。经 700°C 到 900°C 退火后,仅观察到 Ni_2Si 。本章实验报道的 Ni 和 SiC 反应形成硅化物的路线与上述结果一致。

如表 3.3 所示,对于 Ni/Si 系统,250°C 形成 Ni_2Si , 400°C 转变为 NiSi , 800°C 转变为 NiSi_2 。与之比较, Ni/SiC 系统初始反应则需较高的温度,而且首先形成富金属的相。反应温度的差别起源于 Si 和 C 的结合能对在 SiC 上形成硅化物起到了重要作用。硅的电负性为 1.8, 碳的电负性为 2.6, 由此确定离子性对键合的贡献约占 12%, SiC 具有很强的离子共价键,决定了它是一种结合稳定的结构, Si 在 SiC 中的活性明显低于 Si 单晶。因为破坏 Si-C 键困难,所以反应时需要提供高温才能获得反应所需 Si 原子。

表 3.3 Ni 分别与 SiC 和 Si 的退火反应产物[23]

T (°C)	Ni/SiC		Ni/Si
	Phase identified	Ni to Si atomic ratios	
300	No reaction	No reaction	Ni ₂ Si
400	No reaction	No reaction	NiSi
500	Ni ₃₁ Si ₁₂ , Ni ₂ Si	2.3	NiSi
600	Ni ₃₁ Si ₁₂ , Ni ₂ Si	2.2	NiSi
700	Ni ₂ Si	1.8	NiSi
800	Ni ₂ Si	1.8	NiSi ₂
900	Ni ₂ Si	...	NiSi ₂

3.5.2 AES 分析结果

俄歇线形包含了许多化学信息[1]。可以通过深度剖析研究固体化学反应的元素扩散情况；也可以运用俄歇化学效应研究元素的化学反应产物等信息。因此，在研究金属和合金的表面及界面反应时，通常运用线形的变化或者峰位的移动来研究元素化学价态的变化。可采用灵敏度因子法对俄歇电子能谱进行定量分析，该方法的定量计算可以用下式进行[24]

$$c_i = \frac{I_i / S_i}{\sum_{i=1}^{i=n} I_i / S_i} \quad (3.3)$$

式中 c_i 为第*i*种元素的摩尔分数浓度； I_i 为第*i*种元素的AES信号强度； S_i 为第*i*种元素的相对灵敏度因子；可根据式(3.3)将扫描俄歇峰的相对强度（峰—峰值） I_i 换算成样品中各元素的相对含量 c_i ，从而可得知各元素的分布情况。

为了进一步了解界面的反应机理，我们对 1000°C 退火后 3[#]样品的欧姆电极层进行了 AES 元素深度分布的测试，如图 3.10 所示，横坐标为溅射时间，与溅射深度有对应关系，纵坐标为元素的原子百分比，其中 Ar⁺离子剥蚀速率约为 18nm/min。金属/SiC 界面在热处理过程中，通过扩散和相变反应，化学成分和结构发生显著的变化。

由图 3.10 可知，在样品表面处存在 C 和 O，且在 1 分钟的溅射程内，Ta 和

O 元素含量同时增长至峰值, 说明表面层组分为 Ta_xO_y 。接着, Ta 与 C 元素的含量呈增加趋势, 而 Ni 与 Si 的信号均很弱, 结合上述 XRD 结果可推断该层组分为 TaC。随着剥蚀深度增加, Ta 元素和 C 元素百分含量逐渐减少, 而在 5~15 分钟的时候, Ni 与 Si 的元素含量百分比逐渐增加到最大值, 45% 和 22%; 此时, Ta 含量由最大值 50% 减少到 3% 左右, 而 C 含量则由 42% 降至 28%。由各元素的浓度分布曲线可判断 Ni 已转变为了 Ni_xSi_y , 结合 XRD 结果可得知该硅化物为 Ni_2Si 。在 15-38 分钟的溅射程内, Ni 元素开始减少, 从 45% 减少至 2%; Si 元素继续增加, 由 22% 增至 38%; C 元素开始增加, 从 28% 增至 52%。 Ar^+ 离子剥蚀 22 分钟后到达 SiC 基片与电极层的接触界面。由于 Ta_2O_5 生成焓 (-1522.9 KJ/mole) 很低, 所以电极表面存在着薄的 Ta_2O_5 层。

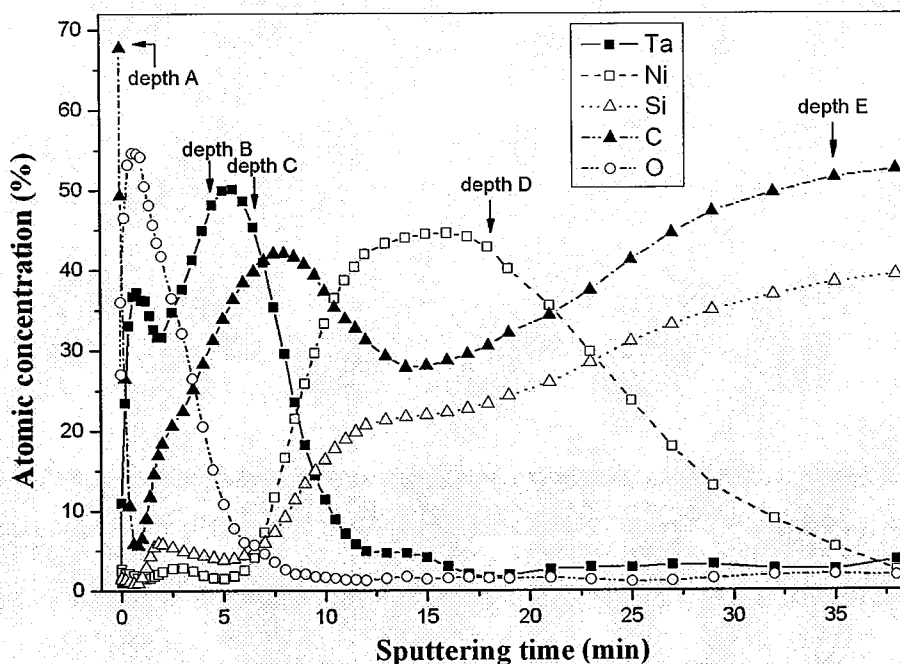


图 3.10 1000°C 退火后 10 分钟后, Ta(10nm)/Ni(70nm)/Ta(20nm)/SiC 电极的 AES 深度分布图

此外, 界面扩散反应的产物还可以通过俄歇线形来鉴定。计算机采集的俄歇电子能谱为积分态模式, 信背比很低, 其俄歇峰基本被二次电子的信号所掩盖。为了提高信背比, 把俄歇峰从二次电子的背景中分离出来, 可以采用数字微分的方法取得俄歇电子能谱的微分谱, 是 $dN(E)/dE$ 对 E 的分布。根据 C 元素在深度

剖析过程中的谱峰变化, 本文从图 3.10 中 C 元素深度剖析中选取了 5 个点, 每个点对应一个 C 的俄歇线形微分谱。图 3.11 中样品的 C KLL 俄歇线形微分谱分别对应于图 3.10 中标注的深度 A-E。而 depth D 对应的线性谱则对应于石墨相, 说明接触层与 SiC 界面处未被 Ta 结合的 C 以石墨相存在。Depth A, 即样品表面处为无定形的碳。参照文献[25], depth E 处的峰形与 SiC 一致, 即深度 E 处已达到 SiC 衬底。与标准的 TaC 的俄歇线性谱相比较, depth B 和 depth C 处的俄歇线形与标准的 TaC 的俄歇线形非常接近, 可以认为在该深度范围内存在着 TaC 物相。

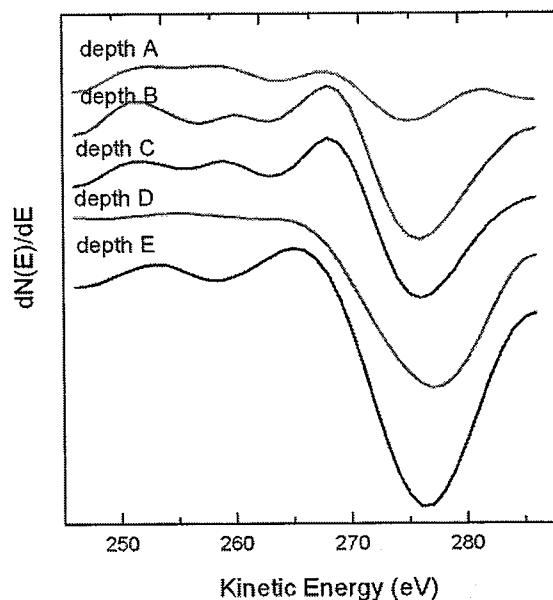


图 3.11 1000°C 退火后 10 分钟后, Ta(10nm)/Ni(70nm)/Ta(20nm)/SiC 电极的不同深度处的 C KLL 俄歇线性微分谱

结合 I-V 特性曲线、XRD 图谱和 AES 结果分析得知: Ni 原子向着接触层与 SiC 的界面扩散, 从热力学三元相图判断 Ni-Si-C 系统中不存在三元化合物和 Ni 的碳化物, 因此 Ni 与 SiC 中的 Si 反应生成硅化物; 此时 SiC 分解释放 C 原子, C 原子半径小于 Ni 和 Ta, 向电极表面扩散, 从而在界面处留下大量的空位。靠近 SiC 界面的 100nm 范围内不存在 Ta 元素, 表明底层的 Ta 原子已经沿相反的方向全部向电极表面扩散, 并在高于 500°C 时与 SiC 释放的 C 原子反应, 生成 XRD 图谱中的 TaC。

我们利用 Material Studio 软件包中的 Castep 计算了在退火过程中形成的几种

主要物相的能带，以便了解其电导性质，因为这些化合物的电学特性对欧姆接触的形成及性能有很大影响。图 3.12 中给出了计算得到的 Ni_2Si 的能带结构图(3.12a)和态密度分布图(3.12b)，从图中可以看出其价带和导带交叠在一起从而使其具备类似于金属的导电性。 TaC 的能带结构图和态密度分布图如图 3.13(a, b)所示，由于 d 轨道的存在 (3.13b)，费米能级以上态密度大，表明其为电的良导体，其导电性几乎可以与纯金属导体相比拟。此外， Ni_2Si 和 TaC 层阻值均较低且具有较高的熔点 (3880°C) 和良好的热稳定性[24]。因而经高温退火制备的 $\text{Ta}/\text{Ni}/\text{Ta}/\text{SiC}$ 具有良好的高温稳定性。

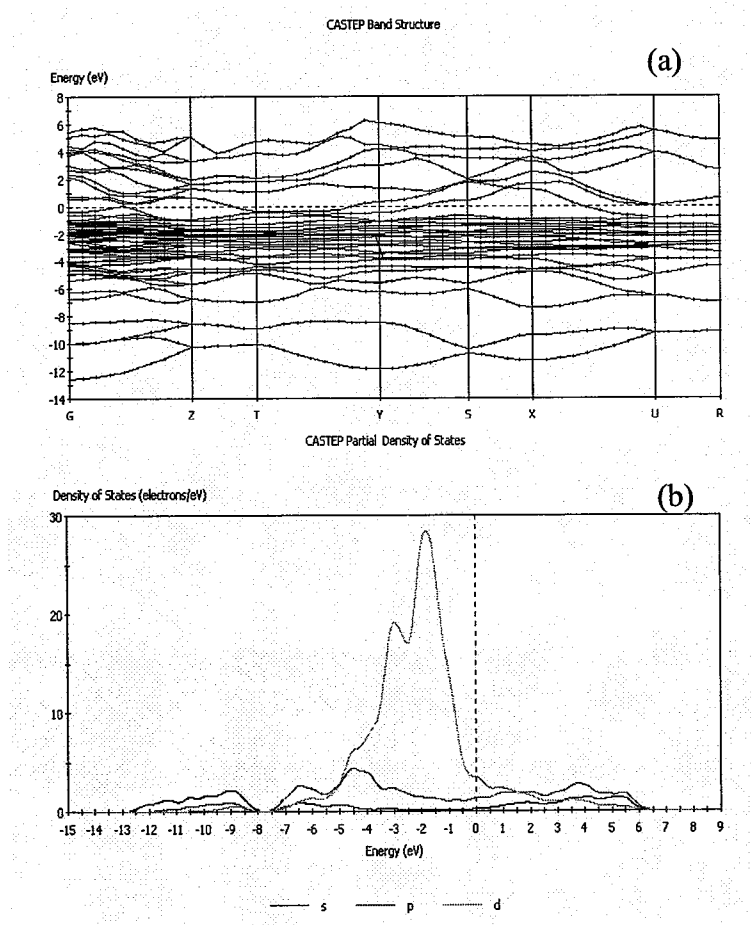


图 3.12 Ni_2Si 的能带结构图和态密度分布图

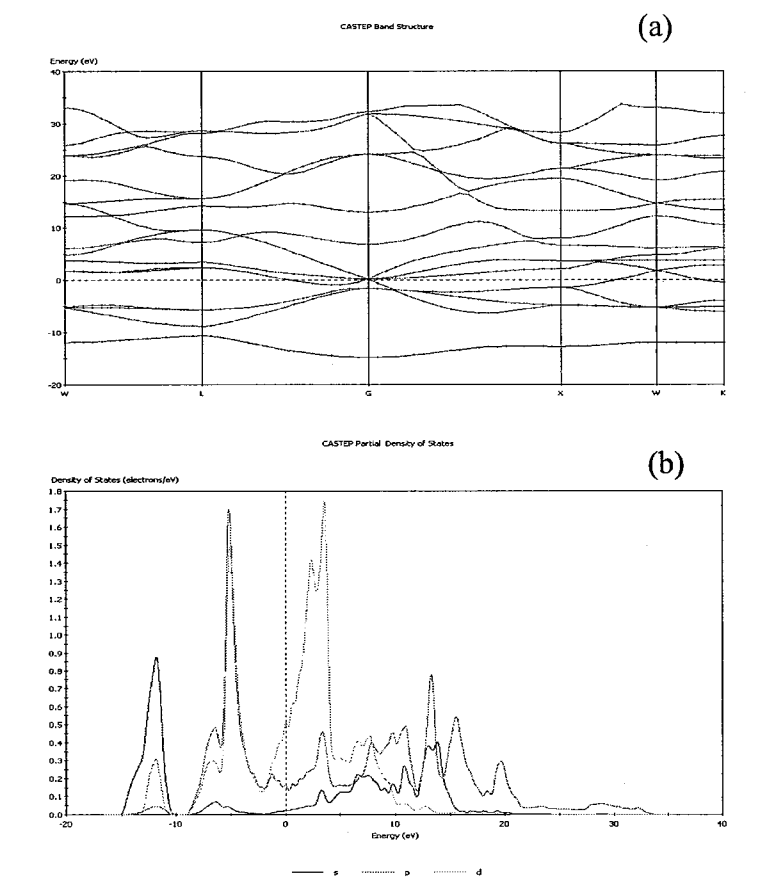


图 3.13 TaC 的能带结构图和态密度分布图

通常认为 SiC 上 Ni 形成硅化物的过程带来的多余的 C 是欧姆电极不稳定的潜在因素[27,28], 而在 Ni 电极中引入的 Ta 与 C 结合, 有效地减少了金属/SiC 退火后界面处由于生成 Ni_2Si 而产生的多余的 C 原子, 提高了电极的稳定性。这也是图 3.4(c)中 I-V 曲线呈整流特性的原因。Ta(10nm)/Ni(100nm)/Ta(20nm)/SiC 样品中 Ni 层相对其他样品较厚, 退火后生成 Ni_2Si 产生了更多的 C 原子, 这些 C 原子未能与足够的 Ta 完全反应, 而在合金化界面带来石墨沉淀, 使电极势垒增高。

3.6 金属/半导体界面欧姆接触形成机理

实验数据表明, 高温退火后形成了欧姆接触, 目前对其中的物理机理还不十分清楚。退火后的 Ta/Ni/Ta/SiC 电极中, 生成的 Ni_2Si 与 SiC 相邻, 一般推测发生肖特基-欧姆转变的原因是形成了 Ni_2Si 层。有文献报道, Ni 基系统中, 退火

过程中形成的 Ni 的硅化物,特别是 Ni_2Si 和 NiSi 是 Ni 基材料在 SiC 上形成欧姆接触的关键所在。曾有报道在 SiC 材料上直接使用 Ni 的硅化物或者分别沉积 Ni, Si 两层结构进行退火来形成 Ni 的硅化物,以期达到降低形成欧姆接触的退火温度并减少退火中造成的缺陷的目的。然而本章实验结果表明电极在 500°C 退火后开始出现 Ni_2Si , 而此时并未形成欧姆接触。此外, Ni_2Si 的功函数比 Ni 高 0.36 eV, Ni 的功函数为 4.5 eV, Ni_2Si 的功函数为 4.6~5.0 eV, 4H-, 6H-SiC 的亲势是 3.08-4.0eV。根据能带理论, $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{SiC}$ 界面的肖特基势垒高度 ϕ_b 应该比 Ni/SiC 更高。形成了更高的势垒却得到了欧姆接触,说明 Ni_2Si 的形成并不是实现欧姆接触的决定性原因。那究竟是什么导致了欧姆接触的形成呢?

根据第二章所述的欧姆接触理论,要形成欧姆接触,合金化退火的过程中至少发生了以下两种情况之一:合金化退火导致金属和 SiC 反应间的肖特基势垒降低;经过合金化退火导致了半导体表面接触区的有效载流子浓度增加了。然而对于 SiC 材料来讲,用杂质扩散法来实现选择性区域掺杂是不现实的,因为在小于 1800°C 的温度下(在该温度下,可以保证材料表面的完整性),常见杂质在 SiC 中的扩散系数很小。因此在合金化的过程中,几乎不可能像 Si, GaAs 等半导体那样靠合金中的掺杂剂(如 Al)掺入来提高界面的掺杂浓度,那么是什么导致了有效载流子的增加呢?

我们推测肖特基-欧姆转变应该归因于 C 原子的外逸,金属/SiC 界面处 C 空位的形成,而不是 Ni_2Si 的形成,类似于 Ni/SiC 欧姆接触形成原理。Han 等认为 950°C 时形成的 C 空位对欧姆接触的形成起到了关键性的作用[29-34]。高温退火后, Ni 原子的硅化及 C 原子的外逸会产生 Si 空位和 C 空位, V_{si} 为受主, V_{c} 为施主。 V_{c} 能级在导带下 0.5eV, V_{c} 作为电子施主可增加电极下相对电子浓度,因此电子输运的耗尽层宽度变窄,电子隧穿机率提高;或者电子输运的有效肖特基势垒 ϕ_b 降低,导致接触电阻率的降低,从而在 n 型 SiC 表面形成欧姆接触。

我们进行了如下实验对上述推论进行验证。退火后在样品上均形成了合金相,将经 1000°C 退火后的样品 3 置于超声浴中,使用 HNO_3 : HF : $\text{H}_2\text{O}_2(3:1:1)$ 于 80°C 清洗两次,每次 5min,以达到去除电极表面反应层的目的,然后依次用 10% 的 HF、无水乙醇和去离子水清洗。当表面的电极被腐蚀掉之后,采用紫外曝光工艺制作电极图形,使之与原有电极区域重合。接着用溅射方法淀积 100nm

的 Ta, 最后采用 lift-off 工艺获得电极结构。

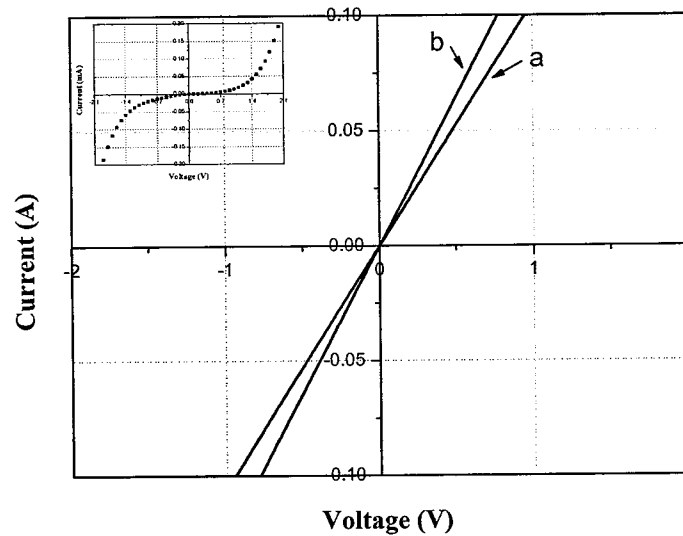


图 3.14 腐蚀 Ta/ Ni/Ta/电极前后 I-V 特性比较: (a) 腐蚀前; (b) 腐蚀后

不经合金化退火, 在室温下采用 Agilent 4156 半导体测试仪进行 I-V 测量, I-V 曲线呈良好线性, 如图 3.14b 所示。该结果表明在去除原有电极的位置上得到的新的 Ta 电极不经退火就与 SiC 形成欧姆接触。而实验结果显示直接沉积金属 Ta 到清洗完毕但未经任何处理的 n-SiC 上时, 形成的接触呈整流特性(见 3.14 插图)。对这一现象的解释就是腐蚀前的电极退火后产生的 C 空位, 导致了有效载流子浓度的增加和接触区电阻的降低。该实验证明了肖特基-欧姆转变的原因并非 Ni_2Si 的形成, 而应该归因于 C 原子的外逸和金属/SiC 界面处 C 空位的形成。C 空位除了可以有效地增加载流子浓度之外, 其所导致的与缺陷有关的遂穿和复合也对欧姆接触的形成起到了一定的作用。

3.7 金属/半导体界面欧姆接触能带结构图探讨

根据第一章 1.4 中的讨论, 形成欧姆接触时, 载流子在不同掺杂浓度的空间电荷区的输运机制可分为以下三种情况:

1. 热电子发射 (TE): 对于低掺杂浓度的金属-半导体接触而言, 热电子发射电流在电流的传导中占有主要的地位[35,36], 此时由载流子的输运方程可推出接触电阻率

$$\rho_c(TE) = \frac{k}{qA^*T} \exp\left(\frac{\phi_b}{kT}\right)$$

式中, A^* 是有效理查逊常数, k 是玻尔兹曼常数。此时输运行为由势垒控制。为了获得较小的 ρ_c , 应该使用具有较低势垒高度的金属-半导体接触。 ρ_c 值随温度的增加和势垒高度的降低而指数减小。

2. 热电子场发射(TFE): 当金属与中度掺杂($\sim 10^{17} \text{cm}^{-3} < N_D < \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$)的半导体接触时, 半导体中的载流子可通过热电子发射和隧穿两种方式通过势垒区进入金属, 即热电子场发射, 此时

$$\rho_c(TFE) \propto \exp\left(\frac{\phi_b}{E_{00} \coth(E_{00}/kT)}\right)$$

其中, $E_{00} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_D}{m^* \varepsilon}} = 1.183 \times 10^{-11} \sqrt{N_D}$, 其中 $\hbar$ 是约化 Plank 常数, m^* 是载流子的有效质量, N_D 是半导体掺杂浓度, ε 是半导体介电常数。

3. 场发射(FE): 当金属与重掺杂($N_D > \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$)的半导体接触时, 由于势垒区的宽度反比于掺杂浓度, 随着掺杂浓度的增加, 势垒宽度将变得很窄, 能够穿透势垒的电子越来越多。此时隧穿电流成为主要的传导电流。隧穿电流正比于隧穿几率[37-39],

$$I \sim \exp\left[-2W \sqrt{2m^* (q\phi_b - qV)/\hbar^2}\right] \quad (3.4)$$

$$\text{式中 } W \text{ 为耗尽区宽度, 它可被近似成 } \sqrt{\left(\frac{2\varepsilon_s}{qN_D}\right)(\phi_b - V)} \quad (3.5)$$

因此高掺杂浓度下的接触电阻率可表示为

$$\rho_c(FE) \sim \exp\left(\frac{C_2 \phi_b}{\sqrt{N_D}}\right) = \exp\left[\frac{4\sqrt{m^* \varepsilon}}{\hbar} \left(\frac{\phi_b}{\sqrt{N_D}}\right)\right] \quad (3.6)$$

上式表示, 隧穿过程接触电阻率 ρ_c 不依赖于温度, 而强烈依赖于掺杂浓度, 并随因子 $\phi_b / \sqrt{N_D}$ 呈指数变化。

由上述分析可知, 在低掺杂情况下, ρ_c 不依赖于 N_D , 而对于高掺杂的材料, 导电过程是场发射, 并且 ρ_c 与 $N_D^{-1/2}$ 成正比, 热场发射则把两者衔接起来。本论

文工作中, 采用的 SiC 衬底的载流子浓度范围在 $10^{17}\text{cm}^{-3}\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 因而欧姆接触形成时, 金属/SiC 界面主要输运机理为热电子场发射或场发射。基于上述关于欧姆接触形成机理的讨论, 我们建立了 Ta/Ni/Ta 电极与 SiC 欧姆接触的能带模型。

图 3.15 为电极与 SiC 接触界面分别在 800°C 和 1000°C 退火后的能带示意图。根据上述讨论, 隧穿过程接触电阻率 ρ_c 强烈依赖于掺杂浓度, 并随因子 $N_D^{-\frac{1}{2}}$ 呈指数变化。在 800°C 退火后, 电极层中形成了 Ni_2Si , 接触面处产生 Si 的空位; V_{Si} 作为受主, 减少了接触下的相对电子浓度。所以, 800°C 退火后的电极表现出整流特性。而在 1000°C 退火后, 由于加入的 Ta 层向外扩散, 并与 C 反应, C 原子的向外扩散, 形成了大量的 V_{C} , 增加了相对电子浓度, 因此耗尽层宽度变窄(式 3.5), 电子隧穿几率提高(式 3.4), 接触电阻率降低(式 3.6), 从而电极呈欧姆接触特性。

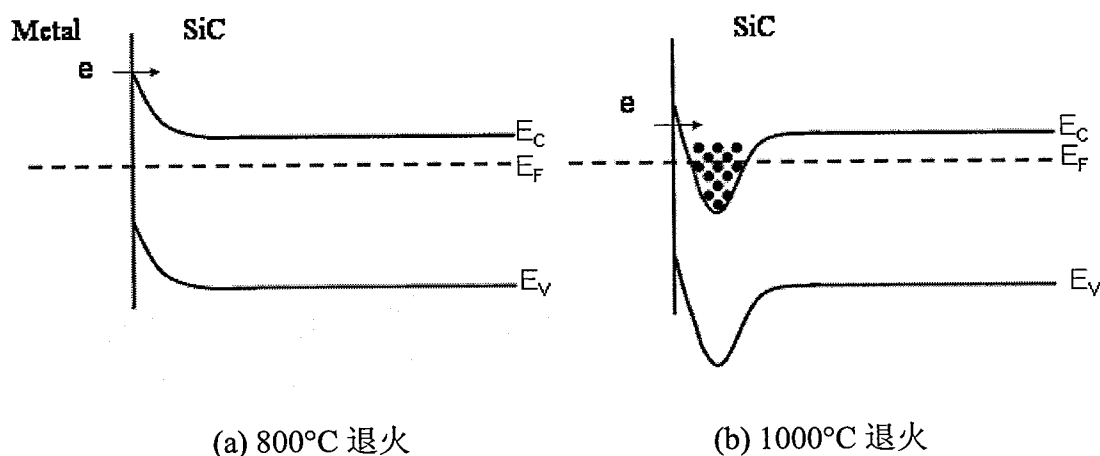


图 3.15 Ta/Ni/Ta/SiC 电极与 SiC 欧姆接触的能带模型

3.8 本章小结

本章的工作研究了多层金属电极 Ta/Ni/Ta/n-SiC 的界面化学, 电学性质和表面形貌等相关性质。结果表明: 电极退火前呈整流特性, 经 800°C 退火 10 分钟后转变为欧姆接触, 界面结构和势垒高度的变化, 使得 I-V 曲线由整流特性变为欧姆接触, 获得了接触电阻率在 $10^{-4}\ \Omega\ \text{cm}^2$ 范围的欧姆接触电极。

AES 和 XRD 结果表明, 高温退火后, SiC 表面开始分解, 电极内形成了 Ni_2Si 和 TaC。Ni 层向金属/SiC 初始界面扩散, 在与 SiC 相邻处生成 Ni_2Si 。Ta 原子则穿越硅化物层向电极表面扩散, 并与释放的 C 原子生成 TaC 层, 减少了接触界

面处多余的 C 原子的聚集,因此在单层金属电极 Ni/SiC 中引入 Ta 提高了电极的稳定性。

合金化退火中形成的 Ni 的硅化物特别是 Ni_2Si 曾被认为是 Ni 基 n 型 SiC 欧姆接触形成的关键所在,但是事实并非如此。通过实验研究了 Ta/Ni/Ta 电极与 n-SiC 材料欧姆接触的机理,在此基础上提出了欧姆接触界面区的能带模型。退火后电极层与 SiC 的相互反应可以导致 C 原子向电极表面扩散, C 原子的外逸使得 $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{SiC}$ 界面处产生了 C 的空位 (V_C), V_C 的离化能在导带以下 0.5eV, V_C 作为电子施主可增加电极下相对电子浓度,因此电子输运的耗尽层宽度变窄,电子隧穿机率提高,导致了接触电阻率的降低,对 Ta/Ni/Ta/SiC 电极欧姆接触的形成起到了关键作用。通过实验验证了合金化退火中 C 空位的形成对于该系统欧姆接触具有决定性的影响。

参考文献

1. G. Kelner, S. Binari, M. Shur, J.W. Palmour, High-temperature operation of Alpha-silicon carbide buried-gate junction field-effect Transistors, *Electr. Lett.*, 27 (1991) 1038-1040.
2. J. Crofton, J.M. Ferrero, P.A. Barnes, J.R. Williams, M.J. Bozack, C.C. Tin, C.D. Ellis, J.A. Spitznagel, P.G. McMullin, Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV, Eds. Springer-Verlag, Berlin 1992 (p. 176).
3. T. Uemoto, Reduction of ohmic contact resistance on N-type 6H-siC by heavy doping, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995) L7-L9.
4. S. Liu, S.R. Smith, S. Adams, C. Severt, J. Leonard, *ibid.* (p. XIII-9).
5. E.D. Luckowski, J.M. Delucca, J.R. Williams, S.E. Mohny, M.J. Bozack, T. Isaacs-Smith, J. Crofton, Improved ohmic contact to n-type 4H and 6H SiC using nichrome, *J. Electron. Mater.*, 27 (1998) 330-334.
6. A. Kakanakova-Georgieva, T. Marinova, O. Noblanc, C. Arnodo, S. Cassette, C. Brylinski, Characterization of ohmic and Schottky contacts on SiC, *Thin Solid Film*, 343-344 (1999) 637-641.

7. S.J. Yang, C.K. Kim, I.H. Noh, S.W. Jang, K.H. Jung, N.I. Cho, Study of Co- and Ni-based ohmic contacts to n-type 4H-SiC, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 1149-1153.
8. C. Deeb, A.H. Heuer, A low-temperature route to thermodynamically stable ohmic contacts to n-type 6H-SiC. *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 1117-1119.
9. J. Crofton, P.G. McMullin, J.R. Williams, M.J. Bozack, High-temperature ohmic contact to n-type 6H-SiC using nickel, *J. Appl. Phys.*, 77 (1995) 1317-1321.
10. J. Crofton, L. Porter, J. Williams, The physics of ohmic contacts to SiC. *Phys. Status Solidi B*, 202 (1997) 581-589.
11. T. Marinova, V. Krastev, R. Kakanakov, M. Neshev, G. Vincze, Nickel based ohmic contacts on SiC, *Mater. Sci. Eng. B*, 46 (1997) 223-226.
12. F. Roccaforte, F. La Via, V. Raineri, L. Calcagno, P. Musumeci, Improvement of high temperature stability of nickel contacts on n-type 6H-SiC, *Appl. Surf. Sci.*, 184 (2001) 295-298.
13. Y. Gao, Y. Tang, M. Hoshi, T.P. Chow, Improved ohmic contact on n-type 4H-SiC, *Solid-State Electron.*, 44 (2000) 1875-1878.
14. J. H. Park, P. H. Holloway, Interfacial reactions in nickel/titanium ohmic contacts to n-type silicon carbide, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23 (2005) 2530-2537.
15. M.W. Cole, P.C. Joshi, C.W. Hubbard, M.C. Wood, M.H. Ervin, B. Geil, F. Ren, Improved Ni based composite ohmic contact to n-SiC for high temperature and high power device applications, *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) 2652-2657.
16. N. I. Cho, K. H. Jung, Y. Choi, *Semicond. Sci. Technol.* Improved ohmic contact to the n-type 4H-SiC semiconductor using cobalt silicides, *Semiconductor Science and Technology*, 19 (2004) 306-311.
17. C. Hallin, R. Yakimova, B. Pecz, A. Georgieva, T. Marinova, L. Kasamakova, E. Janzen, Improved Ni ohmic contact on n-type 4H-SiC, *Journal of Electronic Materials*, 26 (1997) 119-122.
18. J.O. Olowolafe, J.S. Solomon, W. Mitchel, W.V. Lampert, Thermal and electrical properties of Au/B₄C, Ni/B₄C, and Ta/Si contacts to silicon carbide, *Thin Solid*

- Films, 479 (2005) 59-63.
19. H.Q. Li, X.L. Chen, D.Q. Ni, X. Wu, An analysis of seed graphitization for sublimation growth of SiC bulk crystal, *Diamond Relat. Mater.*, 13 (2004) 151-156.
 20. H. H. Berger, Models for contacts to planar devices. *Solid-State Electron.* 15 (1972) 145-158.
 21. G. Reeves, H. Harrison, *IEEE Electron Device Lett.* 3 (1982) 111-114.
 22. F. Goesmann, R. Schmid-Fetzer, Metal on 6H-SiC: Contact formation from the materials science point of view, *Mater. Sci. Eng., B* 46 (1997) 357-362.
 23. C. S. Pai, C.M. Hanson, S.S. Lau, X-ray diffraction and ion backscattering study of thermally annealed Pd/Si and Ni/siC, *J. Appl. Phys.*, 57 (1985), 618-619.
 24. L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, New York, 1978).
 25. K.M. Geib, C. Wilson, R.G. Long, C.W. Wilmsen, Reaction between SiC and W, Mo, and Ta at elevated temperatures. *J. Appl. Phys.*, 68 (1996) 2796-2800.
 26. E.H. Rhoderick, R.H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 1988).
 27. T. Marinova, V. Krastev, C. Hallin, R. Yakimova, E. Janzen, Interface chemistry and electric characterization of nickel metallisation on 6H-SiC, *Appl. Surf. Sci.*, 99 (1996) 119-125.
 28. L. M. Porter, R. F. Davis, A critical-review of ohmic and rectifying contacts for silicon-carbide, *Mater. Sci. Eng., B*, 34 (1995) 83-105.
 29. S. Y. Han, K. H. Kim, J. K. Kim, H. W. Jang, K. H. Lee, N. K. Kim, E. D. Kim, J. L. Lee, Ohmic contact formation mechanism of Ni on n-type 4H-SiC, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 1816-1818.
 30. S.Y. Han, J.Y. Shin, B.T. Lee, J.L. Lee, Microstructural interpretation of Ni ohmic contact on n-type 4h-SiC, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20 (2002) 1496-1500.
 31. F. L. Via, F. R.V. Raineri, M. Mauceri, A. Ruggiero, P. Musumeci, L. Calcagno, A. Castaldini, A. Cavallini, Schottky-ohmic transition in nickel silicide /SiC-4H

- system: is it really a solved problem? Microelectron. Eng., 70 (2003) 519-525.
32. M.W. Cole, P.C. Joshi, M. Ervin, Fabrication and characterization of pulse laser deposited Ni_2Si ohmic contacts on n-SiC for highpower and high temperature device applications, J. Appl. Phys., 89 (2001) 4413-4416.
 33. I.P. Nikitina, K.V. Vassilevski, N.G. Wright, A.B. Horsfall, A.G. O'Neil, C.M. Johnson, Formation and role of graphite and nickel silicide in nickel based ohmic contacts to n-type silicon carbide, J. Appl. Phys., 97 (2005) 083709.
 34. H Guo, Y. M Zhang, D. Y Qiao, L Sun ei, and Y. M Zhang, The fabrication of nickel silicide ohmic contacts to n-type 6H-silicon carbide, Chinese Physics, 16(6)(2007)1753-1756.
 35. F.A. Padovani, R. Stratton, The physics of ohmic contacts to SiC, Electronics 9 (1966) 695-699.
 36. J. Crofton, L.M. Porter, J.R. Williams, The physics of ohmic contacts to SiC, Phys. Stat. Sol. B, 202 (1997) 581-603.
 37. A.Y.C. Yu, Electron tunneling and contact resistance of metal silicon contact barriers, Solid-State Electron., 13 (1970) 239-247.
 38. C.Y. Chang, Y.K. Fang, S.M. Sze, Specific contact resistance of metal-semiconductor barrier, Solid-State Electron., 14 (1971) 541-547.
 39. S.M. Cho, J.D. Lee, H.H. Lee, Specific resistivity of ohmic contacts to N-type direct band-gap III-V compound semiconductors, J. Appl. Phys. 70 (1991) 282-287.

第四章 Ta/ Pt /Ta/ SiC 电极的界面化学和电学特性

4.1 引言

SiC 的欧姆接触电极通常是通过沉积金属膜,然后在惰性气氛或真空中退火得到。基于第三章的讨论,Ni 基金属为目前制作 n-SiC 欧姆接触的常用金属,其主要原因就是 Ni 对于 C 原子从 SiC 表面析出有催化的作用,从而能够提高退火中产生的 C 空位的数量。在此基础上,具有催化石墨化特性的金属,如 Pt、Co 等,更加适合用来制作 n 型 SiC 的欧姆接触。此外,基于形成 C 空位的机理,和 SiC 反应形成碳化物的金属也可以被用来制作 n 型 SiC 的欧姆接触,如 Ti、W、Ta 等。

很多难熔金属能和 SiC 形成欧姆接触,Pt 是其中常用的金属之一[1-5]。图 4.1 中给出了 1000°C 时 Pt-Si-C 三元系统的相图[6]。从图中可以看出,该系统中无 Pt 的碳化物出现,且 PtSi 与 C 和 SiC 都有连线,所以高温退火后 Pt/SiC 系统中反应的最终产物应为 Pt 的硅化物和 C。SiC 器件和 IC 设计中,硅化物已经被广泛应用于肖特基电极和欧姆电极,硅化物具有热稳定性好和低阻等特点,但是硅化物的形成会带来一些弊端,如在生成硅化物的同时会生成多余的 C 作为夹杂物或者形成非预期的碳化物,将会对器件在高温下使用的可靠性带来不良影响。选择 SiC 接触材料时,引入多层金属或者 Si 层的好处在于,在生成金属硅化物的同时,让多余的 C 与另外的金属反应得到导电性良好的碳化物,从而减少了反应界面处多余 C 的产生。

本章对 Ta/Pt/Ta/n-SiC 多层金属电极退火前后界面化学,电学性质等的变化进行了研究,通过热处理获得了接触电阻率在 $10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ 范围的欧姆接触电极。热稳定性测试结果表明该电极能在高温下保持良好的欧姆接触特性。基于欧姆接触的界面区能带模型,从衬底的掺杂,接触金属的选择,退火工艺三个方面对欧姆接触的制备工艺进行了讨论。

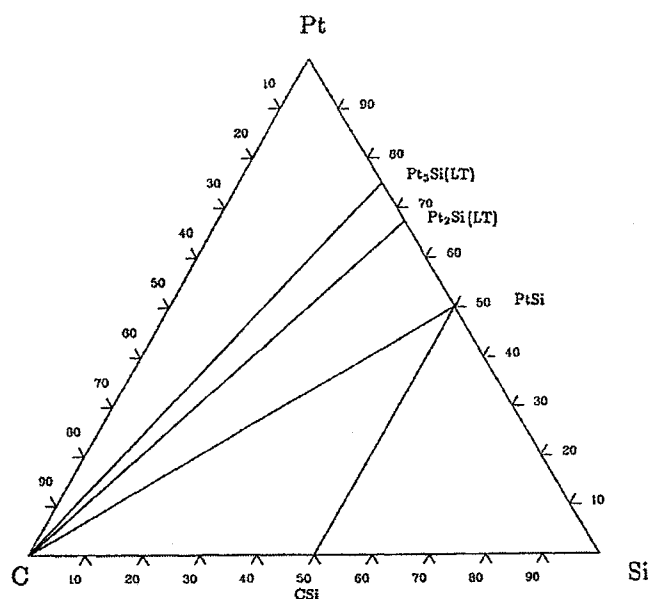


图 4.1 Pt-Si-C 三元相图 1000°C 等温截面

4.2 实验过程

试验所用样品为我组采用 PVT 法生产的 4H-SiC、6H-SiC 单晶材料[7]。将其切割成尺寸为 10mm×10mm 的正方形片，晶片厚度为 0.42mm~1mm；采用 RCA 方法清洗 SiC 晶片，然后用去离子水清洗，最后用 N₂ 吹干。采用直流磁控溅射方法在样品 Si 面制作电极，各电极金属层厚度见表 4.1；随后在 Ar 气氛下于 500°C 至 1000°C 快速退火 5min。在磁场强度 B 为 0.32T 下进行霍尔测量。

采用 MAC-M18XHF X 射线衍射仪，用铜靶 CuK α 作为辐射源 (50 kV, 200 mA) 来分析电极退火前后的物相变化。电极表面及界面形貌采用场发射扫描电镜 (FEI XL30 S-FEG) 进行表征，并利用 SEM 设备上配备的 X 射线电子色散能谱仪对材料的成分进行分析。扫描俄歇显微镜 (Perkin-Elmer PHI-700) 被用来表征金属/半导体界面退火后不同元素随深度变化的情况。采用 Agilent 4156C 半导体参数分析仪和 JANIS 公司微型探针台测量了电极退火前后室温下的 I-V 特性曲线。结合制备工艺的要求，用 L-EDIT 设计了欧姆接触单元，应用标准光刻工艺在样品表面制作传输线模型 (L-TLM) 的电极，用以测定接触电阻率；其中每组包括间距为 5-60 μm 的六个电极 (100×100 μm^2)，如表 2.3 所示。通过 3~5 组 TLM 图形计算结果的平均值得到接触电阻率 (ρ_c)。

表4.1 SiC上Ta/Pt/Ta电极结构

Sample No.	Structure (nm)	Film thickness (nm)
1 [#]	Ta(10)/Pt(60)/ SiC	70
2 [#]	Ta(10)/Pt(20)/Ta(20)/SiC	50
3 [#]	Ta(10)/Pt(60)/Ta(20)/SiC	90
4 [#]	Ta(10)/Pt(20)/Ta(40)/SiC	70
5 [#]	Ta(10)/Pt(60)/Ta(40)/SiC	110

4.3 电学性质表征

4.3.1 SiC 单晶电学参数测量

采用范德堡方法测量 4H-SiC、6H-SiC 体单晶材料的电阻率、霍尔迁移率以及载流子浓度。图 4.2 示出了常见范德堡样品及电极位置。

实验中采用 10mm×10mm 的方形样品，在样品的顶角做四个对称的电极 Au (80nm) /Ni (50nm) /SiC, 970℃ 退火以获得欧姆接触。按逆时针方向升序编号。如图 4.2(c)。在 BIO-RAD Microscience Division HL5200 型霍尔测试仪上进行测试，获得所用样品的电学参数如表 4.2 所示。

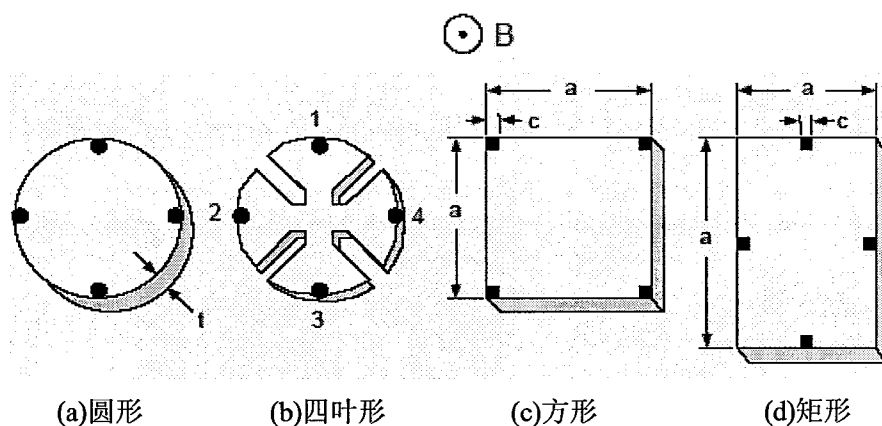


图 4.2 常见范德堡样品及电极位置

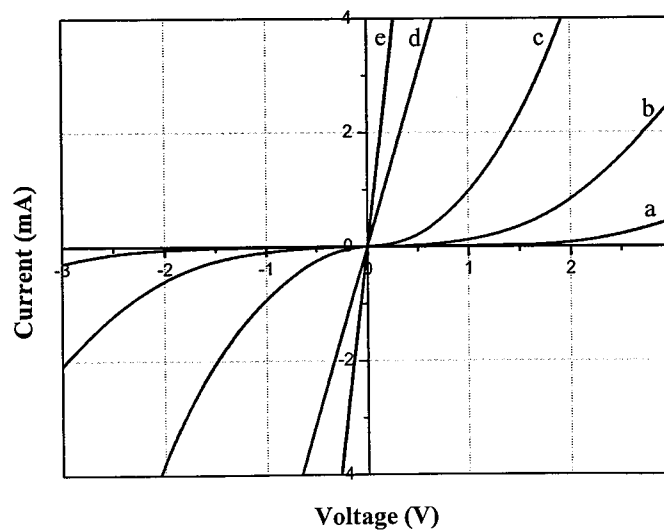
室温下 Hall 测量的结果表明，本章实验所用非故意掺杂 SiC 晶体呈 n 型，载流子浓度大致在 $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，而掺 N 生长的 SiC 单晶的载流子浓度大致为 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 左右。

表 4.2 单晶样品的电学参数

Specimen	Resistivity		Hall		Carrier concentration	
	Sheet Ω/sq	Bulk $\Omega\cdot\text{cm}$	R_H m^2/c	μ_H $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	Sheet cm^{-2}	Bulk cm^{-3}
a	16.171	1.035	-0.063	39	-9.88E15	-1.54E17
	15.304	0.9795	-0.060	39	-1.05E16	-1.64E17
	12.651	0.8096	-0.067	53	-9.32E15	-1.46E17
	12.519	0.8012	-0.069	55	-9.04E15	-1.41E17
b	0.740	0.031826	-0.006	87	-9.70E+16	-2.26E+18
	0.691	0.029693	-0.009	137	-6.58E+16	-1.53E+18
	0.702	0.030183	-0.005	70	-1.27E+17	-2.96E+18

4.3.2 金属/半导体界面 I-V 特性

图 4.3 给出了经不同温度快速退火后，电极结构为 Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC 的 3#样品在室温下的 I-V 特性曲线。欧姆接触质量的好坏，一般通过 I-V 曲线和 ρ_c 值的大小来判断。当金属/半导体接触界面没有势垒时，其 I-V 曲线应呈良好线性对称。由图 4.3 可知，退火前的电极与 SiC 晶体呈整流接触，500°C 和 700°C 退火后亦为非欧姆接触，但随着退火温度的升高逐渐向欧姆特性转变。900°C 退火后，I-V 曲线变成线性，这表明电极已形成良好欧姆接触。而 1000°C 退火后，I-V 曲线斜率继续增大，说明电极阻值进一步降低。

图 4.3 Ta (10nm) /Pt (60nm) /Ta (20nm) /SiC 样品的 I-V 特性曲线 ($N_D \approx 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$):

(a) 退火前; (b) 500°C 退火; (c) 700°C 退火; (d) 900°C ; (e) 1000°C 退火.

同样用线性传输线 (L-TLM) 方法测定了各样品的接触电阻率 (ρ_c) [8].

图 4.4 给出了 1000°C 退火后 3# 样品上每对电极间总电阻 R_T 与其间距 d 的函数关系。该组电极尺寸大小为 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$, 电极间距为 5、10、20、30、40 和 $60\mu\text{m}$ 。由图 4.4 拟合得到曲线 $Y=0.4X+11.83$, 根据我们在第三章介绍的数据处理方法, 通过计算得出该电极的接触电阻率 ρ_c 为 $9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

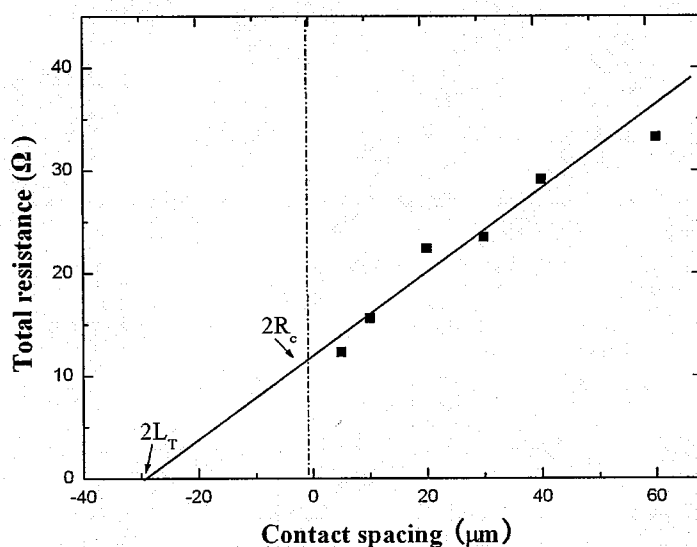


图 4.4 1000°C 退火后 Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC 样品上的 TLM 结构图及电极间的总电阻 R 与电极间距 d 的关系。

图 4.5 为 3# 电极在载流子浓度为 $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的 SiC 晶片上获得的 I-V 曲线。此时电极与 SiC 接触的电学性质随退火温度的变化趋势类似于图 4.3, 区别在于图 4.3 中电极经 900°C 退火后已与 SiC 形成良好的欧姆接触, 而图 4.5 中的电极仍呈整流接触特性。当退火温度达到 1000°C 后, 图 4.5 中 I-V 曲线才转变成线性, 形成良好欧姆接触。图 4.3 中所采用的 SiC 衬底载流子浓度相对较大, 由此可知当金属与掺杂浓度高的半导体接触时, 半导体的空间电荷区相对变薄, 电子通过场发射隧穿势垒相对容易, 因此在载流子浓度大的衬底上更容易形成欧姆接触[9]。

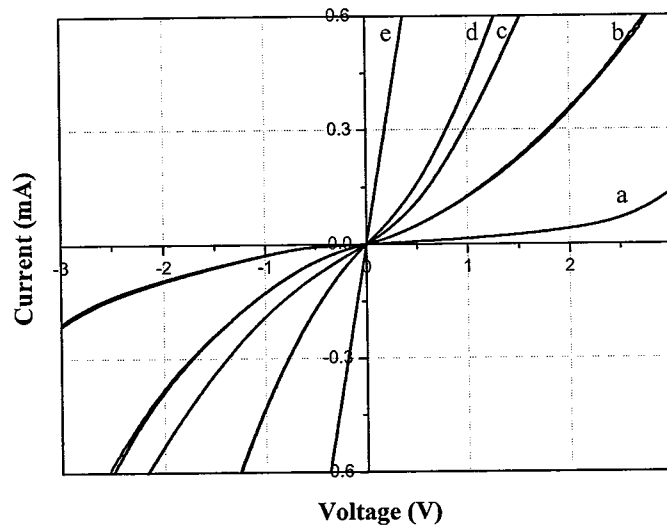


图 4.5 Ta (10nm) / Pt (60nm) / Ta (20nm) / SiC 样品的 I-V 特性曲线 ($N_D \approx 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$): (a) 退火前; (b) 500°C 退火; (c) 800°C 退火; (d) 900°C ; (e) 1000°C 退火。

图 4.6(a)为实验中所采用的所有 Ta/Pt/Ta/SiC 电极经 1000°C 退火后的 I-V 特性曲线。结果表明：经适当的高温退火工艺，所采用的 Ta/Pt/Ta/SiC 电极均能与 SiC 形成良好的欧姆接触。图 4.6(b)中列出了 Pt(100nm)/SiC、Ta(150nm)/SiC 在 1000°C 退火 10min 后得到的 I-V 曲线。可以看出，Pt 基本上与 SiC 形成了欧姆接触，而 Ta/SiC 仍呈整流特性；同等制备条件下，Ta/Pt/Ta/SiC 的 I-V 线性良好，与 SiC 形成欧姆接触的能力更好。

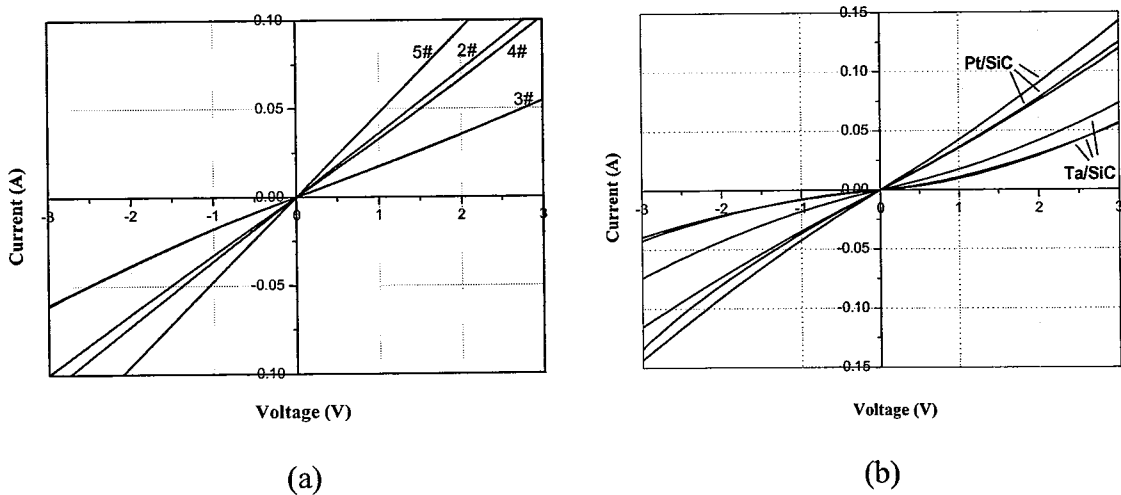


图 4.6 1000°C 退火后，(a)不同金属层厚度 Ta/Pt/Ta/SiC，及(b) Pt(100nm)/SiC、Ta(150nm)/SiC 的 I-V 特性曲线。

4.4 金属/半导体界面在退火过程中的形貌变化。

3[#]样品 Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC 退火前后表面形貌的变化见图 4.7。退火前与 500°C 退火后的电极表面平滑光亮，如图 4.7(a,b)所示；分别经 800°C 和 1000°C 退火后，合金化表面形貌变得粗糙，如图 4.7(c,d)所示。1200°C 退火后，3[#]样品表面发生了显著变化，变为一种均匀的絮状带小孔的蜂窝状结构（图 4.7e）。而 1200°C 退火后，1[#]样品 Ta(10nm)/Pt(60nm)/ SiC 的 SEM 照片显示在其表面出现大小不一的孤岛状颗粒，如图 4.7f 所示。1[#]，3[#]样品退火前的中间 Pt 层厚度同为 60nm，1[#]样品中无底层 Ta，在 3[#]样品中引入底层 Ta 后，表面形貌及粗糙度得到了很大改善。由此推测，引入电极结构中的底层 Ta 与 SiC 高温下分解产生的多余的 C 反应，能有效地改善 Ta/Pt 基电极退火后的表面形貌。SEM 结果显示退火温度升高时，金属膜与衬底发生了剧烈反应。结合图 4.3 中 900°C 退火后电极由整流特性向欧姆特性的转变，我们可推断上述反应区域的形成是欧姆接触形成的原因之一。

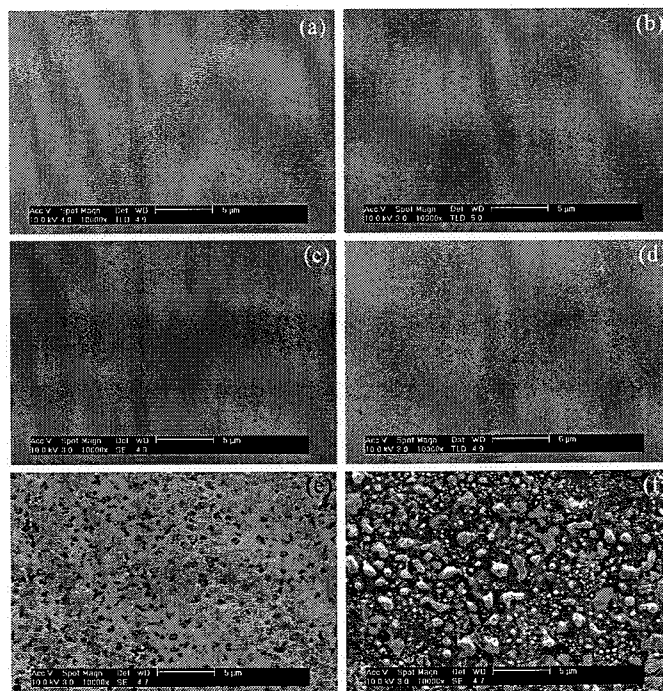
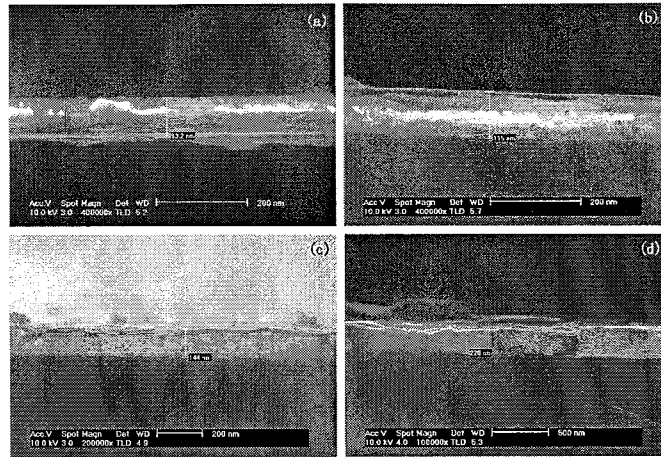


图 4.7 不同温度退火后表面形貌 (a) 退火前, (b)500°C, (c) 800°C, (d) 1000°C, (e) 1200 °C 退火后 Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC; 及(f) 1200 °C 退火的 Ta(10nm)/Pt(60nm)/ SiC

图 4.8 3[#]样品接触层断面 SEM 照片

(a)退火前, (b)500°C 退火, (c) 800°C, (d) 1200°C 退火

图 4.8 为 Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC 退火前后截面的扫描电镜图。经 500°C~1200°C 退火后, 接触截面扩散宽度随退火温度的升高持续增加。

4.5 金属/半导体界面固相反应

4.5.1 XRD 分析结果

电极的电学性质与界面的固相反应密切相关, 图 4.9 给出了样品 3 经 500°C~1200°C 退火后的反应产物。该样品退火前及 500°C 退火后的 XRD 图谱中只有 SiC 和 Pt 的衍射峰, 由于 Ta 太薄, 没有观察到 Ta 的信号, 见图 4.9(a&b)。随着退火温度升高, Ta、Pt 和 SiC 开始发生固相反应。800°C 退火后样品的 XRD 图谱中出现了 Pt_3Si 衍射峰, 此外还有微弱的 Ta_2O_5 存在。根据前人的报道[3], Pt 和 6H-SiC 衬底之间只有在高于 750°C 时才会发生反应; 此温度下, 由 I-V 曲线可知电极的阻值相较于图 4.5(b)中 500°C 退火的样品有了显著下降, 但 800°C 退火的电极仍呈整流特性, 因而 Pt_3Si 的形成不会导致 n-SiC 上肖特基-欧姆接触的转变。当退火温度升高至 1000°C 后, Pt_3Si 转变为 Pt_2Si , 开始出现 TaC 的衍射峰, 此时 Pt_2Si 为主要物相; 进一步在 1200°C 退火后, Pt_2Si 和 TaC 的衍射峰增强, 并出现 Ta_2Si 的峰。伴随着界面的合金化, 电极的形貌也发生了显著的变化, 如图 4.7 所示。

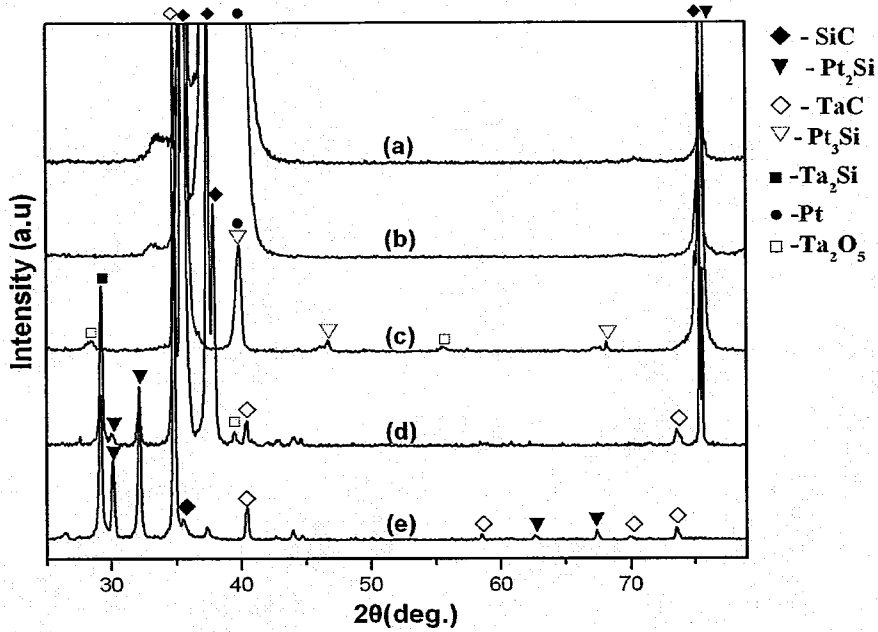


图 4.9 Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC 样品经不同温度退火后的 XRD 图谱。

(a) as-deposited, and annealed at (b) 500 °C, (c) 800 °C, (d) 1000 °C and (e) 1200 °C

图 4.10 为 1200°C 退火后，Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC (3[#]) 与 Ta(10nm)/Pt(60nm)/SiC (1[#]) 样品的 XRD 对比图。从图中可知，由于膜厚的差别，3[#]样品的 XRD 谱图中，TaC 峰值高于 1[#]样品。而 1[#]样品的 XRD 谱图中，Pt₂Si 的强度高于 3[#]，且有富金属相 Pt₁₂Si₅ 生成。根据文献报道，C 原子的存在有利于形成富金属相[1,10]，3[#]样品中引入的底层 Ta 可以中和部分由生成 Pt_xSi_y 带来的多余的 C 原子，因此 3[#]样品中仅有 Pt₂Si 形成，而在 C 原子相对富余的 1[#]样品中会生成 Pt₁₂Si₅。

从合金化退火的物理化学过程进行分析，Pt 和 SiC 在合金化退火的过程中形成多种 Pt 的硅化物，如 Pt₂Si, Pt₁₂Si₅, Pt₃Si，其中还包括 C 作为第二个相[3,4]。最终反应生成物与多种因素有关，如与 SiC 反应的 Pt 的数量，退火温度和退火时间等。Pt 和 SiC 反应形成硅化物的路线图大致如下：Pt + SiC → Pt₃Si → Pt₂Si → PtSi。

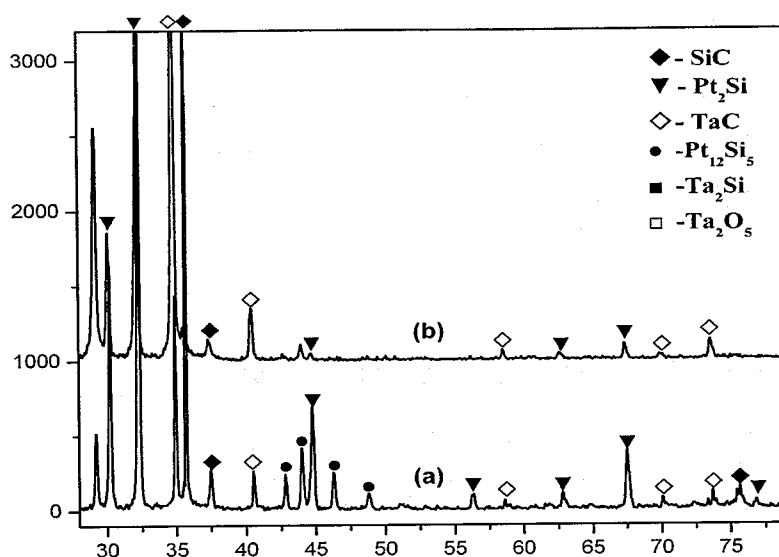
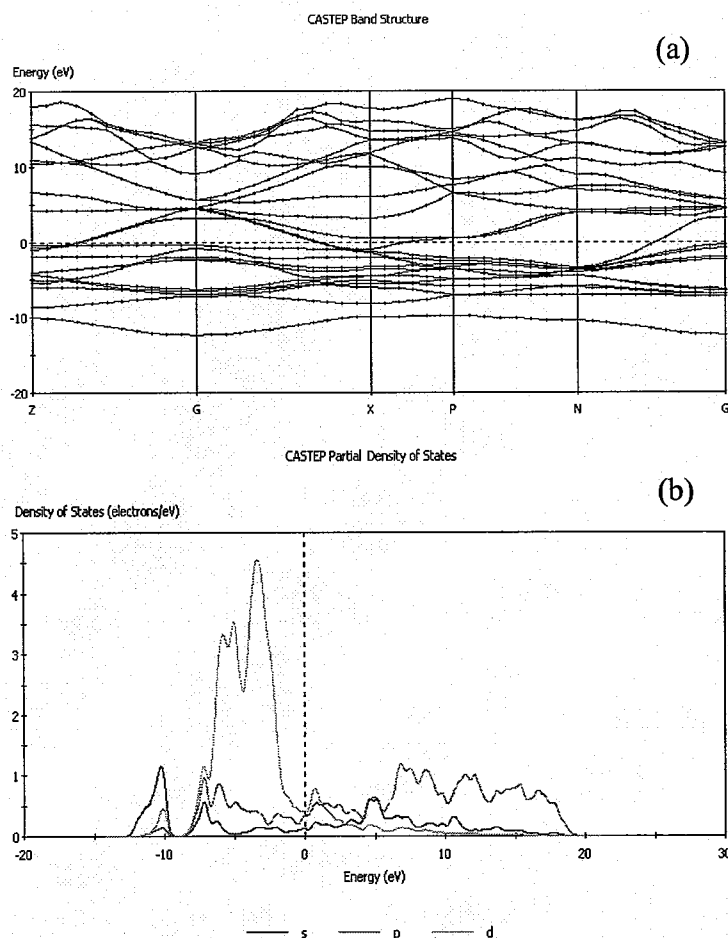


图 4.10 1200°C 退火后的 XRD 图(a) Ta(10nm)/Pt(60nm)/SiC; (b)

Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC.

对于界面反应的产物 Pt_2Si ，利用 Material Studio 软件计算得到其能带结构图 (4.11a) 和态密度分布图 (4.11b)。从图中可以看出 Pt_2Si 的价带和导带交叠在一起，从而使其具备类似于金属的导电性。难熔金属的硅化物是微电子器件中广泛应用的引线材料和欧姆接触材料，是大规模集成电路工艺研究的重要课题，目前已进行了大量的研究。据文献[11]报道，TaC 是 Ta/SiC 系统在高于 1000°C 时能稳定存在的物相，本章电极系统高温退火后也包含该碳化物。根据 TaC 的能带结构图和态密度分布图 (图 3.13)，由于 d 轨道的存在，费米能级以上态密度大，表明其为电的良导体，其导电性几乎可以与纯金属导体相比拟。此外， Pt_2Si 和 TaC 层阻值均较低且具有高的熔点 (3880°C) 和良好的热稳定性。结合以上分析，可以推断 1000°C 退火后的电极具有良好的欧姆接触特性及稳定性。

图 4.11 Pt₂Si 的能带结构图

4.5.2 AES 分析结果

为了进一步了解界面的反应机理, 本工作采用俄歇深度分布来测定薄膜的界面扩散和大致的化学组成。分别对 800°C 和 1000°C 退火后的 Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC 多层膜样品进行了扫描俄歇分析。多层膜中元素 Pt、Ta、Si 和 C 的俄歇峰信号分别是 MNN 系、MNN 系、KLL 和 KLL 系。

图 4.12 是 3[#] 样品经 800°C 退火后, 薄膜界面发生反应后的典型的元素浓度深度分布图。其中 Ar⁺ 离子剥蚀速率约为 20 nm/min。横坐标为溅射时间, 与溅射深度有对应关系, 纵坐标为元素的原子百分比。金属/SiC 界面在热处理过程中, 通过扩散和相变反应, 化学成分和结构将发生显著的变化, 从图上可以清晰地看到各元素在薄膜中的分布情况。

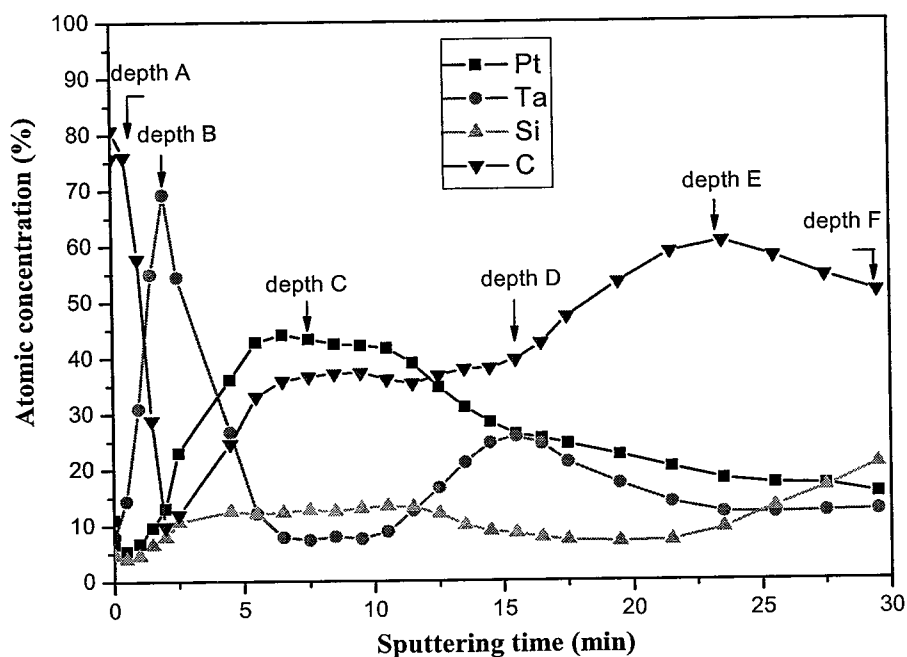


图 4.12 800°C 退火后, Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC 电极的 AES 深度分布图.

由图可知, 经过界面反应后, 表面位置只能检测到 C 和 O; 在深度 A (经 Ar^+ 溅射 1 分钟后) 检测到 C 和 Ta。在深度 B 可检测到 Ta, Pt 和少量的 C, 在这 2.5 分钟的溅射程内, Ta 元素含量迅速增长至峰值, 而 C 元素含量则降到了最低值, 说明表面层组分中应该不存在 Ta_xC_y 。接着, Pt、Si 与 C 元素的含量呈增加趋势, 而 Ta 的信号逐渐减弱, 在深度 C 时, 其含量达到最低值。随着剥蚀深度增加, Pt 元素和 Si 元素百分含量逐渐减少, C 与 Ta 元素的含量逐渐增加; 到达 16 分钟的深度 D 处时候, Ta 元素含量百分比逐渐增加到另一个峰值 (强度弱于深度 B 处峰值)。在随深度继续增加到位置 E 的范围内, C 逐渐增加, 而 Ta 和 Pt 含量逐渐减少。在界面层位置 (深度 E), C 原子含量增多到其峰值。此后, 从 Pt、Ta 原子和 Si 原子的含量走势来看, 经 Ar^+ 离子剥蚀 30 分钟后基本到达了 SiC 基片与反应后电极层的接触界面。

在 SiC 衬底与反应后电极层的接触界面层处 (深度 D-F), 聚集了大量的 C 原子, 而此时 Ta 原子的百分含量逐渐递减, 说明界面层中的 C 原子未与 Ta 完全反应或者不存在 Ta_xC_y ; 且从电极表面开始 2.5 分钟的溅射程内, Ta 元素含量迅速增长至峰值, 而 C 元素含量降到了最低值, 说明表面层组分中应该不存在

Ta_xC_y ; 另外, 从深度 B 开始, C 原子含量一直递增, 与 Ta 原子含量在其间的变化趋势大相径庭。基于上述结果, 推测此时电极层中 C 并未与 Ta 充分结合。再考虑到 Pt-Si-C 三元相图中无 Pt 的碳化物和三元化合物存在, 推测尽管由 SiC 分解产生的 C 原子有可能与 Ta 结合生成了部分 Ta_xC_y , 而大多数的 C 则是贯穿了整个电极层, 成为电极潜在的不稳定的因素。由各元素的浓度分布曲线可判断 Pt 已转变为了 Pt_xSi_y 。

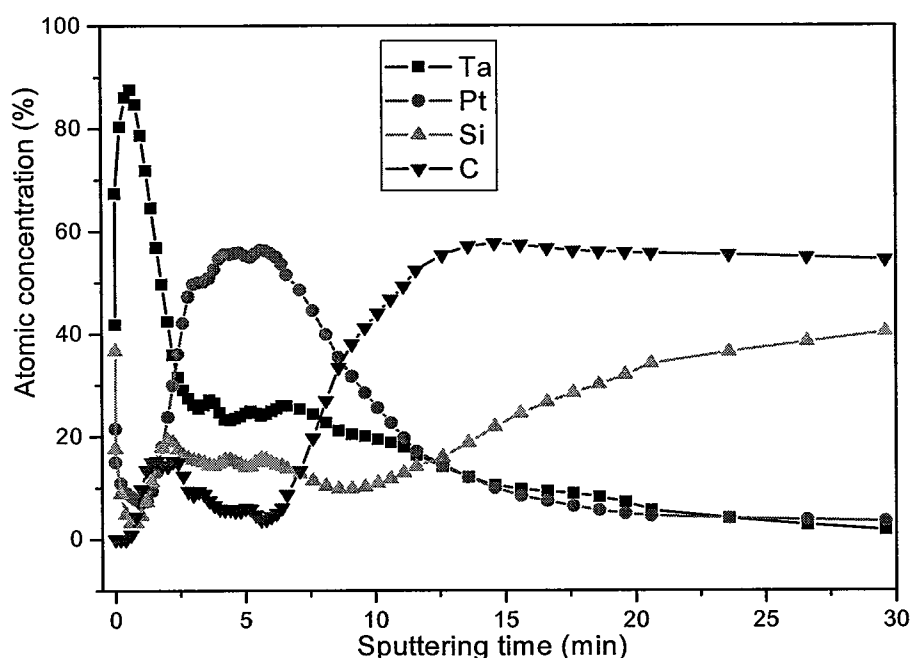


图4.13 1000°C退火后, Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC电极的AES深度分布图

图 4.13 是 1000°C 退火后, Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC 样品的 AES 元素深度分布图。此时, 靠近 SiC 衬底的界面层中 Ta 原子含量很低, 而样品表面存在大量的 Ta 原子, 说明底层的 Ta 原子几乎全部向表面扩散。由图可知, 电极层中 Pt 原子和 Si 原子百分比含量的变化趋势基本相同, 而 Ta 和 C 原子的变化趋势基本相同。该电极经 800°C 退火后, SiC 开始分解, 此时的 C 原子虽已充分扩散, 但并未与 Ta 充分结合, 大部分以 C 原子状态分布于整个电极, Pt 已转变为了 Pt_xSi_y 。而经 1000°C 退火后, 各元素充分扩散并发生反应, 由各元素的浓度分布曲线并结合该电极的 XRD 结果 (图 4.9) 判断得知 1000°C 退火后, 电极层中出现了 Pt_2Si 和 TaC 。从以上实验结果可知, 多层膜与衬底充分反应, 各层

膜之间的扩散行为随退火温度的升高而更加充分，为了使 Ta 与 C 充分反应，必须使退火温度达到 1000°C。

结合 I-V 特性曲线、XRD 图谱和 AES 结果分析得知：Pt 原子向着接触层与 SiC 的界面扩散，与 SiC 中的 Si 反应生成硅化物；经 1000°C 快速退火 5min 后，靠近 SiC 的界面范围内几乎不存在 Ta 元素，表明底层的 Ta 原子已经沿相反的方向全部向电极表面扩散，并在高于 900°C 时与 SiC 分解释放的 C 原子反应，生成 XRD 图谱中的 TaC，从而在界面处留下大量 C 空位。Pt₂Si 和 TaC 层阻值均较低且具有高的熔点（3880°C）和良好的导电性。通常认为 SiC 上 Pt 形成硅化物的过程带来的多余的 C 是欧姆电极不稳定的潜在因素，而在电极中引入的 Ta 与 C 结合，有效地减少了金属/SiC 退火后界面处由于生成 Pt₂Si 而产生的多余的 C 原子，从而改善了电极的表面形貌并提高了电极的稳定性。

4.6 电极的高温热稳定性

接触的热稳定性试验在 400°C、Ar 气中进行。样品选用经 1000°C 退火后的 3# 样品，进行实验前，在电极表面蒸镀 10nm 厚的 Au 作帽层，以防止电极的氧化和恶化。样品接触电阻率 ρ_c 初始值为 $9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由图 4.14 所示，该接触经 500°C 退火 20 小时后 ρ_c 略有下降，而其后样品的 ρ_c 值随退火时间的增长而增加。经 150 小时发现， ρ_c 为初值的两倍左右，而运行 300 小时后， ρ_c 值达到了初值的 3 倍。测试时间增加，导致电极性能恶化，但基本上保持欧姆接触特性。试验结果表明，Ta(10nm)/Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC 接触在寿命测试温度稳定运行 300 小时阻值变化不大，具有较好的高温热稳定性。

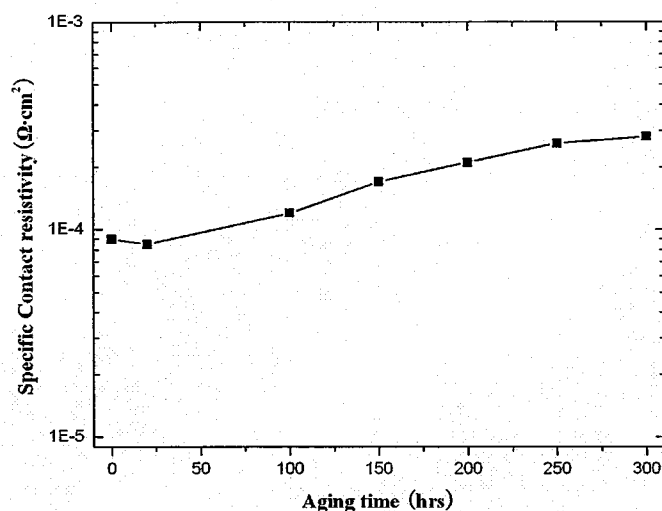


图 4.14 Ta(10nm)/ Pt(60nm)/Ta(20nm)/SiC 电极随 400°C 退火时间的 ρ_c 值变化

对于高温高功率器件，典型的封装电极结构包括最基本三层(1)欧姆接触或肖特基接触层；(2)扩散/氧化阻挡层；(3)帽层。多层金属设计原理图如下图 4.15。其中，对于肖特基接触来说，它应具有低正向开启电压和尽可能低反向漏电流；扩散/氧化阻挡层应具有类金属导电性，同时能阻止或减缓金属层的相互扩散，并防止电极层氧化而增大接触电阻；第三层是帽层，该层作用是保持稳定低阻的外接触，另外也起到了阻止势垒层的金属氧化的作用，一般选择贵金属，使用较普遍的是 Au 和 Cu。而欧姆接触层则应具有低接触电阻和高的热稳定性，这也是决定器件性能的两个关键因素。本工作研究的 Ta/Ni/Ta/SiC 和 Ta/Pt/Ta/SiC 欧姆接触电极基本上达到了此要求。

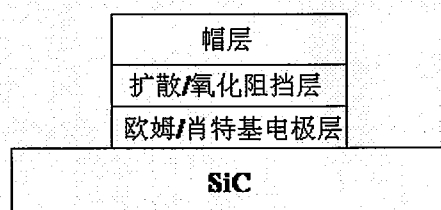


图 4.15 多层金属设计原理图

此外，欧姆接触还应具有良好的力学性质，因而在制作过程和后续工艺或使用过程中必须粘附坚固。通常对于单层金属接触形成的 SiC 欧姆接触，由于器件

制备中金属与 SiC 的化学反应或原子间的扩散, 使之很难满足应用要求。因此, 制备高温欧姆接触较好的办法是采用本论文中使用的多层金属/SiC 的接触系统。在多层接触系统中, 由于过渡族和难熔金属(如 Cr、Ni、Ti、Ta 和 W)与 SiC 形成的碳化物或硅化物变致密和坚固的接触层, 从而保证接触的物理、化学和电学性质稳定。

4.7 金属/半导体界面欧姆接触形成机理

对于 Ta/Pt/Ta/SiC 电极, 只有退火温度高于 900°C 后, 才观察到欧姆特性, 但是 Pt_3Si 是在 800°C 退火后就已经形成了; 然而 Pt 及其硅化物的功函数均在 5.65eV 左右, 高于 n-SiC 的电子亲和能 4.05eV [12], Pt_xSi_y 的形成实际上会增大肖特基势垒, 所以反应产物 Pt_xSi_y 与欧姆接触的形成没有必然的联系。根据第三章的实验验证, 我们证明了 C 空位 (V_c) 在 Ni 基 n 型 SiC 欧姆接触形成的过程中所产生的重要作用。本章实验所测电极结构与 SiC 反应生成 Pt_xSi_y 及 TaC, 亦会导致 SiC 分解释放 C 原子向电极表面扩散, 从而在界面处留下大量 C 的空位; 因此推测肖特基-欧姆转变仍应归因于金属/SiC 界面处 V_c 的形成, 而不是 Pt_xSi_y 的形成。本实验采用的是中度掺杂的 n 型 SiC 衬底($>2\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$), 金属与中等掺杂浓度的 n 型 SiC 接触时, 半导体中的载流子可通过以下两种方式通过势垒区进入金属: 热电子场发射和通过量子力学隧道效应穿过势垒的场发射[13]。如第三章的讨论, V_c 能级在导带下 0.5eV [14-16], SiC 材料中的 V_c 作为电子施主可增加电极下相对电子浓度, 表面费米能级下降, 从而降低金属与半导体间电子输运的肖特基势垒, 耗尽层宽度变窄, 使得电子隧穿几率提高, 对欧姆接触的形成起了重要作用[17-20]。

4.8 金属/半导体欧姆接触制备工艺条件的讨论

基于能带模型, 决定欧姆接触制作结果的因素主要有以下几个方面:

(1) 衬底的掺杂水平

根据上面讨论的结果, 衬底的掺杂水平 (N_D) 越高, 越是有利于欧姆接触的形成。如果金属与高掺杂浓度的半导体接触时, 半导体的空间电荷区变得非常薄, 电子通过场发射隧穿势垒变得很容易, 这时即使在高势垒的情况下, 肖特基势垒对电子不再起阻挡作用, 从而接触呈现为欧姆接触。因此制作的 n 型 SiC 欧姆接触, 提高衬底材料的掺杂浓度很重要。为了实现这一点, 可以通过选择性的离子

注入掺杂提高欧姆接触处的掺杂浓度, 构成金属/ N^+ /N 型半导体或金属/ P^+ /P 型半导体结构。在较高掺杂的条件下, 隧穿过程占主要地位, 接触电阻率 ρ_c 与半导体的掺杂浓度和金属与半导体接触的势垒高度有关, 有以下近似关系:

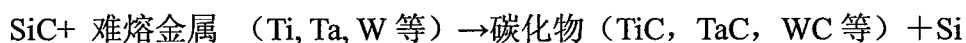
$$\rho_c \propto \exp\left(\frac{\phi_b}{\sqrt{N_D}}\right)$$

其中, N 是半导体掺杂浓度, ϕ_b 是金属与半导体接触的势垒高度, 方程给出了 ρ_c 与两者的变化规律, 它常常被用来研究 ρ_c 与掺杂之间的关系。

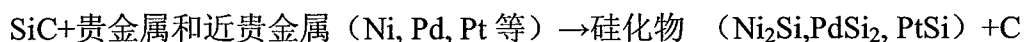
(2) 接触金属的选择

金属的选择关系到能否降低界面处肖特基势垒高度。对于理想的金属-半导体接触, $\phi_m - \chi_s$ 是决定接触势垒高度 ϕ_b 的基本物理量。选择功函数 ϕ_m 低于半导体电子亲和能 χ_s 的金属材料 ($\phi_m < \chi_s$), 无需退火便可与 n 型 SiC 形成欧姆接触。然而实际上, 4H-, 6H-SiC 的电子亲和能为 4.05eV 左右, 除了 In(3.97eV)、Mg(3.61eV)等金属外, 绝大多数金属的功函数都高于此值。由于费米能级在表面态的钉扎, 这些金属在 n 型 SiC 上的肖特基势垒值低于 Schottky-Mott 理论值, 实际上与金属功函数成正比 ($S = \phi_b / \phi_m$), S 值的范围为 0.47~0.7[21-23]。因此考虑选用能在金属-半导体界面生成较低功函数化合物的金属。基于降低势垒的出发点, 有报道直接沉积势垒较低的新材料制作欧姆接触。

在绝大多数情况下, SiC 材料的欧姆接触都是经过合金化退火以后形成, 通常金属与 SiC 的反应可分为:



自 650°C~850°C 开始反应



自 350°C~450°C 开始反应

对于 Pt 和 Ni 而言, 无论生成 NiSi、PtSi 还是 Ni_2Si 、 Pt_2Si , 均为电学特性良好的硅化物, 能兼顾 C 空位的产生和势垒的降低两方面。反应产物中 TaC 则具有高熔点、低功函数(3.14eV)等特点。

(3) 合金化退火的温度、时间、氛围等

Si 工艺中常用高掺杂隧穿效应制备欧姆接触。但杂质在 SiC 中极小的扩散系数及注入离子仅约 5%的电激活率导致这一方法在 SiC 中很难实现。所以通常利

用高温合金法来形成较好的欧姆接触。退火能够显著地改善金属和半导体间的接触，退火工艺经常在真空或者在惰性气体环境（例如 N_2 或 Ar 气）中进行。

合金化的温度，时间和氛围等工艺条件都是围绕 ρ_c 的降低，即根据有利于 C 空位的产生以及势垒的降低的原则来确定系统的合金化温度，对于 Ta/Ni/Ta/SiC、Ta/Pt/Ta/SiC 而言，800°C 以上才会出现大量的 C 空位[15]。退火的时间也需要根据具体的金属来优化，时间过短会导致反应不完全，过长则导致反应结果的变化。如高温退火时间过长，析出的 C 原子过多的话，虽然 C 空位足够的多，但是界面处会形成无定形 C 层，阻碍接触电阻的降低。在电极的退火合金化工艺中，衬底载流子浓度高，则所需退火时间短，衬底载流子低，则所需退火时间长。升降温时间越快越好，这样合金来不及熔化和缩球，所得电极形貌好；快速降温比快速升温更重要。合金化退火过程中合金层的被氧化是绝对需要避免的，因此退火的氛围多采用 Ar 或者 N_2 中添加少量的还原性气体 H_2 ；在退火前金属表面沉积 Au 等不易氧化的金属作为退火中的抗氧化层也是一种可供选择的方案。

4.9 本章小结

本工作研究了多层金属电极 Ta/Pt/Ta/n-SiC 退火前后界面化学，电学性质等的变化，在两种不同掺杂浓度 ($N_D \approx 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 和 $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 的 SiC 体材料上获得了良好欧姆接触。电极退火前呈整流特性，通过热处理界面结构和势垒高度发生变化，在 $N_D \approx 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的样品上获得了接触电阻率在 $10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ 范围的欧姆接触电极。

AES 和 XRD 结果表明，高温退火后，SiC 表面开始分解，电极内形成了 Pt_2Si 和 TaC。Pt 层向金属/SiC 初始界面扩散，在与 SiC 相邻处生成 Pt_2Si 。Ta 原子则穿越硅化物层向电极表面扩散，并与释放的 C 原子生成 TaC 层，减少了接触界面处多余的 C 原子的聚集，因此在单层金属电极 Pt/SiC 中引入 Ta 提高了电极的稳定性并改善了电极的表面形貌。类似于 Ta/Ni/Ta/SiC 系统欧姆接触形成原理。退火后 C 原子的外逸使得 Pt_2Si /SiC 界面处产生了 C 的空位，而 V_c 作为电子施主可增加电极下相对电子浓度，对 Ta/Pt/Ta/SiC 电极欧姆接触的形成起到了关键作用。Ta 层的加入减少了界面处由于生成 Pt_2Si 而产生的多余的 C，抑制了石墨化，热稳定性测试结果表明该电极能在高温下保持良好的欧姆接触特性。基于欧姆接触的界面区能带模型，从衬底的掺杂，接触金属的选择，退火的温度、时间、

氛围等三个方面对欧姆接触的制备工艺进行了讨论。

参考文献

1. J.S. Chen, E. Kolawa, M.A. Nicolet, R.P. Ruiz, L. Baud, C. Jaussaud, R. Madar, Solid-state reaction of Pt thin film with single-crystal (001) β -SiC. *J. Mater. Res.* **9** (3) (1994) 648–657.
2. H.J. Na, J.K. Jeong, M.Y. Um, B.S. Kim, C.S. Hwang, H.J. Kim, Effect of annealing on electrical properties of Pt/ β -SiC. *Solid-State Electron.* **45** (2001) 1565-1570.
3. L.M. Porter, R.F. Davis, J.S. Bow, M.J. Kim, R.W. Carpenter, Chemistry, microstructure, and electrical properties at interfaces between thin films of platinum and alpha (6H) silicon carbide (0001). *J. Mater. Res.* **10** (9) (1995) 2336-2342.
4. I. Shalish, C.E.M. de Oliveira, Y. Shapira, Thermal stability of Pt Schottky contacts to 4H-SiC. *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 5724-5728.
5. T. Jang, J.W. Erickson, L.M. Porter, Effects of Si interlayer conditions on platinum ohmic contacts for p-Type silicon carbide. *J. Electron. Mater.* **31**(5) (2002)506-511.
6. P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, OH, 1995.
7. L.N. Zhu, X.L. Chen, H. Yang, T.H. Peng, D.Q. Ni, B.Q. Hu, Effects of post-thermal treatment on quality of SiC grown by PVT method, *Chin. Phys. Lett.*, **23**, 8 (2006) 2273.
8. H. H. Berger, Models for contacts to planar devices. *Solid-State Electron.* **15** (1972) 145-158.
9. J. Crofton, L. M. Porter, J. R. Williams, The Physics of Ohmic Contacts to SiC. *Phys. Stat. Sol. B* **202** (1997) 581-603.
10. M.R. Rijnders, A.A. Kodentsov, J.A. van Beek, J. van den Akker, F.J.J. van Loo, Pattern formation in Pt-SiC diffusion couples. *Solid State Ionics* **95** (1997) 51-59.
11. J.S. Chen, E. Kolawa, M.A. Nicolet, Reaction of Ta thin-film with single-crystalline (001) β -SiC. *J. Appl. Phys.* **76**(4) (1994) 2169-2175.
12. M.J. Bozack, Surface studies on SiC as related to contacts. *Phys. Stat. Sol. B.* **202**

- (1) (1997) 549–580.
13. E.H. Rhoderick, R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1988.
 14. T. Wimbauer, B.K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann, Negatively charged Si vacancy in 4H SiC: A comparison between theory and experiment. *Phys. Rev. B* 56 (1997) 7384–7388.
 15. M.O. Aboelfotoh, J.P. Doyle, Defect energy levels in electron-irradiated and deuterium-implanted 6H silicon carbide. *Phys. Rev. B* 59 (1999) 10823–10829.
 16. H. Itoh, N. Hayakawa, I. Nashiyama, E. Sakuma, Electron spin resonance in electron-irradiated 3C-SiC. *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 4529–4531.
 17. S.Y. Han, J.Y. Shin, B.T. Lee, J.L. Lee, Microstructural interpretation of Ni ohmic contact on n-type 4H-SiC. *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (4) (2002) 1496–1500.
 18. F. La Via, F. Roccaforte, V. Raineri, M. Mauceri, A. Ruggiero, P. Musumeci, L. Calcagno, A. Castaldini, A. Cavallini, Schottky–ohmic transition in nickel silicide /SiC-4H system: is it really a solved problem? *Microelectron. Eng.* 70 (2003) 519–523.
 19. I.P. Nikitina, K.V. Vassilevski, N.G. Wright, A.B. Horsfall, A.G. O’Neil, C.M. Johnson, Formation and role of graphite and nickel silicide in nickel based ohmic contacts to n-type silicon carbide. *J. Appl. Phys.* 97 (8) (2005) 083709.
 20. N.A. Papanicolaou, A. Edwards, M.V. Rao, W.T. Anderson, Si/Pt Ohmic contacts to p-type 4H-SiC, *Appl. Phys. Lett.* 73 (14) (1998) 2009–2011.
 21. L.M. Porter, R.F. Davis, A critical review of ohmic and rectifying contacts for silicon carbide. *Mater. Sci. Eng. B* 34 (1995) 83–105.
 22. A. Itoh and H. Matsunami, Analysis of schottky barrier heights of metal/SiC contacts and its possible application to high-voltage rectifying devices. *Phys. Status Solidi A* 162, (1997) 389–408.
 23. C. Raynaud, K. Isoird, M. Lazar, C. M. Johnson, and N. Wright, Barrier height determination of SiC Schottky diodes by capacitance and current-voltage measurements. *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 9841–9847.

第五章 几种金属/SiC 接触特性及相关物性的研究

5.1 引言

本章对几种金属电极与 n 型 SiC 退火前后的界面反应和接触特性进行了研究,其中包括:单层金属电极 Ru/SiC,多层金属电极 Ti/Pt/Ti/SiC, Ta/Co_{0.9}Fe_{0.1}/Ta/SiC。在获得欧姆接触的基础上对 α -SiC 晶体的介电和热释电性能进行了测量。

5.2 几种金属电极的制备与表征

5.2.1 Ru/SiC

Ru 是 Pt 族金属,已被成功用作 n 型或 p 型 6H-SiC 的整流电极。其功函数为 5.4eV,具有熔点高(2400°C),化学稳定性好,在其它金属中的固溶度低的特点。采用直流磁控溅射法在 n-SiC 的 Si 面制备好金属电极后,将样品封在抽真空的石英玻璃管中,然后置于马弗炉中,分别于 400°C、500°C、700°C、800°C 和 1000°C 退火 5~10 分钟,经 800°C 和 1000°C 退火后 Ru(40nm)/SiC 电极的 I-V 特性曲线为良好线性,如图 5.1 所示,表明在 SiC 上获得欧姆接触。

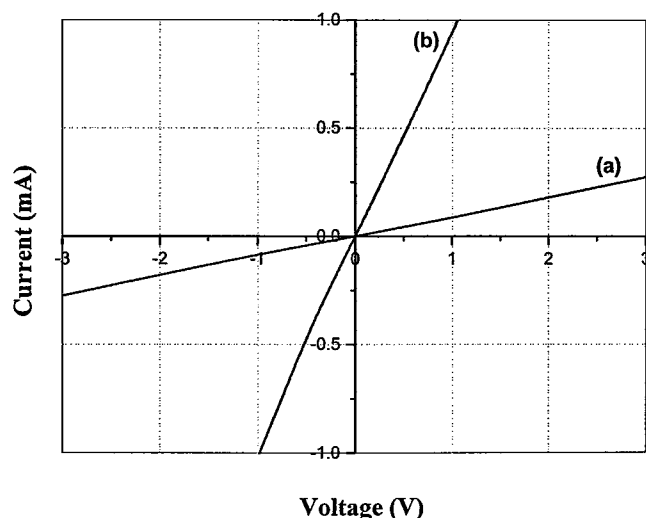


图 5.1 Ru(40nm)/SiC 电极经(a)800°C、(b)1000°C 退火后的 I-V 特性曲线

为了解界面的反应机理,我们对 800°C 退火后的 Ru(40nm)/SiC 电极进行了 AES 元素深度分布的测试,如图 5.2 所示,横坐标为溅射时间,与溅射深度有对

应关系, 纵坐标为元素的原子百分比, Ar^+ 离子剥蚀速率约为 $80\text{nm}/\text{min}$ 。金属/SiC 界面在热处理过程中, 通过扩散和相变反应, 化学成分和结构发生显著的变化。样品表面主要存在着 C, 电极层中无碳化物生成, 且氧的含量极低。结合 XRD 结果可知 800°C 退火 5 分钟后, 部分 Ru 与 SiC 反应生成 RuSi, 此时电极已与 SiC 形成良好欧姆接触。XRD 结果表明只有当样品退火温度高于 700°C 时, 电极层中才出现 RuSi, 而经 1000°C 退火后, Ru 全部转变为 RuSi。

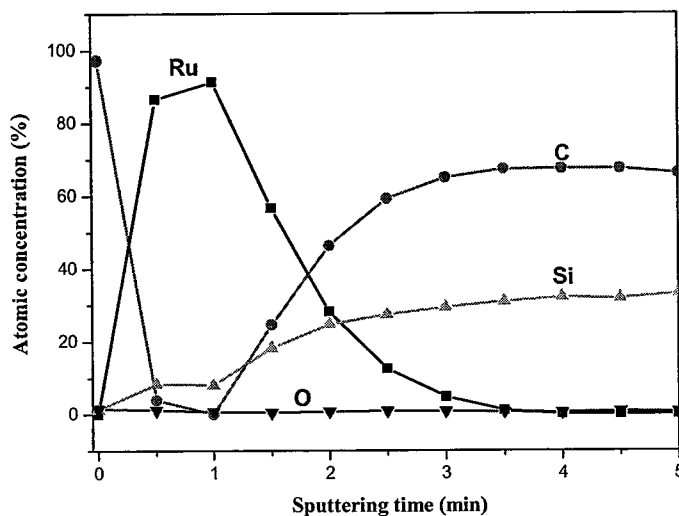


图 5.2 800°C RTA 5 分钟后, Ru(40nm)/ SiC 电极的 AES 深度分布图

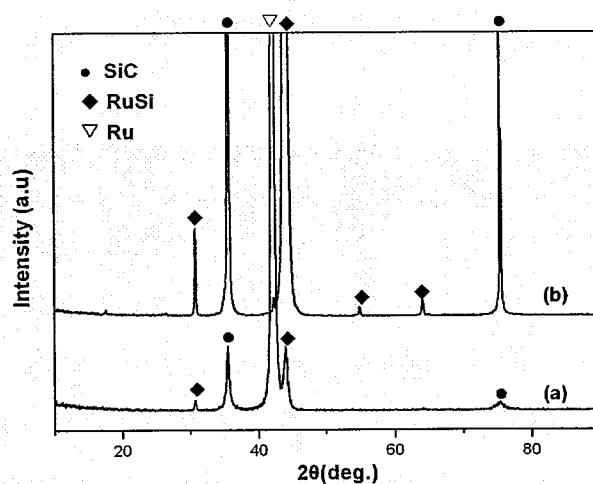


图 5.3 Ru(40nm)/ SiC 电极经(a) 800°C 、(b) 1000°C 退火后的 XRD 图谱

由图 5.2 可知, Ru 与 SiC 扩散浅, 经 800°C 退火后, 电极层界面清晰。Ru、RuSi 均为电的良导体[1,2], 即使电极表面发生氧化, RuO_2 为仍为导电氧化物 (~

50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) 且具有高的热稳定性, 能保证电学性能的稳定。在单层金属电极中, Ni 为最常用的欧姆电极, 但由于 Ni 与 SiC 高温下相互扩散反应充分会导致电极中存在大量的多余的 C, 且表面易氧化导致电极性能降低。与 Ni 比较, Ru 在高温下的长期热稳定性优于 Ni。

5.2.2 Ti/Pt/Ti/SiC

采用第三章的实验方法制备了不同金属层厚度的 Ti/Pt/Ti/SiC 电极, 然后对 800 $^{\circ}\text{C}$ 和 1000 $^{\circ}\text{C}$ 退火后的 Ti(40nm)/Pt(20nm)/Ti(5nm)/ SiC 电极分别进行了 AES 元素深度分布的测试, 如图 5.4 所示。其中 Ar^+ 离子剥蚀速率约为 32nm/min。

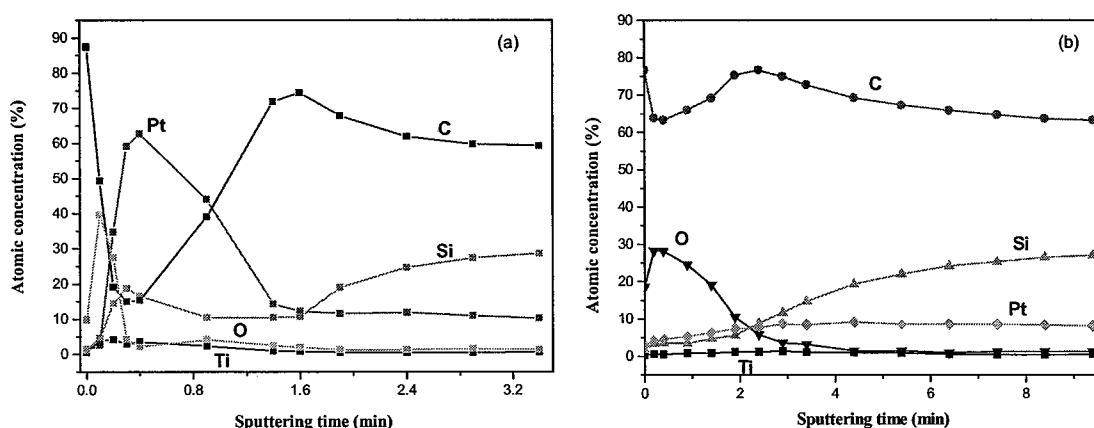


图 5.4 Ti(40nm)/Pt(20nm)/Ti(5nm)/ SiC 电极的 AES 深度分布图: (a) 800 $^{\circ}\text{C}$ 退火 10 分钟后; (b) 1000 $^{\circ}\text{C}$ 退火 10 分钟后

由 AES 结果可以看到, 大量的 C 原子分布于整个电极层中, 并且电极形貌恶劣, 不适宜由该金属结构来制备 SiC 欧姆电极。

5.2.3 Ta/Co_{0.9}Fe_{0.1}/Ta /SiC

基于第三章的讨论, Ni 基金属为目前制作 n-SiC 欧姆接触的常用金属, 其主要的原因就是 Ni 对于 C 原子从 SiC 表面析出有催化的作用, 从而能够提高退火中产生的 C 空位的数量。在此基础上, 具有催化石墨化特性的金属更加适合用来制作 n 型 SiC 的欧姆接触。Co 和 Fe 都是具有催化石墨化性能的金属, 我们对其在 SiC 上退火前后的接触特性进行了探索。

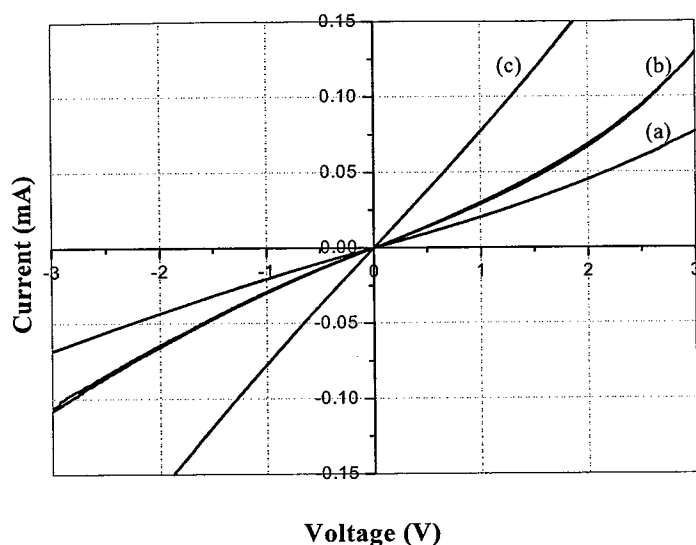


图 5.5 Ta(10nm)/ CoFe(20nm)/Ta(20nm)/SiC 样品的 I-V 特性曲线
(a) 500°C 退火; (b) 800°C 退火; (c) 1000°C 退火

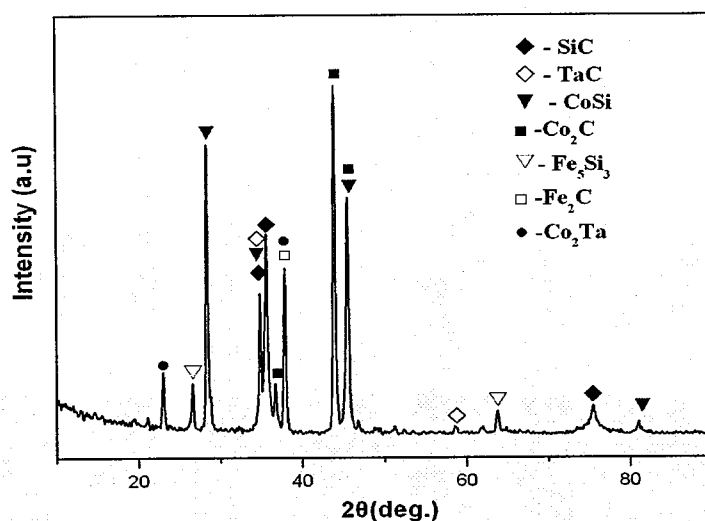


图 5.6 Ta/Co_{0.9}Fe_{0.1}/Ta/SiC 电极经 1000°C 退火后的 XRD 图谱

图 5.5 为 Ta(10nm)/ CoFe(20nm)/Ta(20nm)/SiC 样品经 500°C, 800°C 和 1000°C 退火后的 I-V 特性曲线, 结果表明, 1000°C 退火后欧姆接触形成。但是其高温退火后的 XRD 谱(图 5.6)表明该电极系统中高温退火生成的产物复杂, 很多物相的衍射峰相互交叠, 因此很难对其产物进行归属; 如此复杂的物相系统很难保证电极与 SiC 接触界面的物相分布均匀。因而我们认为尽管该电极能与 SiC 形成欧

姆接触，也并不是一种理想的欧姆电极系统。参照第三章，该电极与 SiC 欧姆接触形成的机理应同样可以用 C 空位(Vc)的形成来解释[3~5]。

5.3 SiC 单晶的热释电性能测试

热释电效应 (Pyroelectric effect) 定义为：绝缘或半绝缘的极性晶体因温度均匀变化而发生电极化改变的现象。如果温度下降时，晶体中出现沿某方向的极化增强，温度升高时，沿该方向的极化将减弱甚至发生反向极化。可以产生热释电效应的是以下10种点群[6]： $C_1(1)$ ， $C_2(2)$ ， $C_3(3)$ ， $C_4(4)$ ， $C_6(6)$ ， $C_s(m)$ ， $C_{2v}(mm2)$ ， $C_{3v}(3m)$ ， $C_{4v}(4mm)$ ， $C_{6v}(6mm)$ ，理论上 α -SiC 应具有热释电效应。热释电效应的强弱可用热释电系数来描述，即单位温度变化在单位面积材料上所能积累的极化电荷量。热释电系数的测试方法很多，根据变温模式可分为动态法(动态温度变化)和静态法(线性升降温)。电荷积分法 (charge integral method) 是一种传统可靠的热释电系数静态测试方法。

本章工作主要是在6H-SiC表面制备结构为Au(80nm)/Ni(50nm)/SiC的电极，在900℃下退火10分钟以获得欧姆接触。然后将样品放入自行设计的装置。炉内样品在温度上升(或下降)时因晶体内的自发极化发生变化，其表面原来吸附的电荷流经静电计 (TR-8401振簧式静电计)，测出该热释电电流，采用静态电荷积分法测热释电系数。测试结果如下图5.7所示。

样品升降温时，流出的热释电电流充电到外接标准电容器 ($C=0.01\mu\text{f}$) 上，记录电容器上的电压-温度，或记录热释电电流-温度曲线。图 5.7(a)为标准电容器上的电压随温度的变化，图 5.7(b)为样品的热释电电流随温度的变化，然而图中结果表明这些曲线基本上呈水平直线。根据本章初步探索结果，均匀受热的 SiC 样品在室温到 120℃温度范围内未探测到明显的热释电性质。其可能原因为：相比于 BaTiO_3 晶体，SiC 的热释电系数要比 BaTiO_3 低两个数量级，即 SiC 的热释电作用在静电计测量的背底水平，因此无法由此判断 SiC 的 Si、C 面。

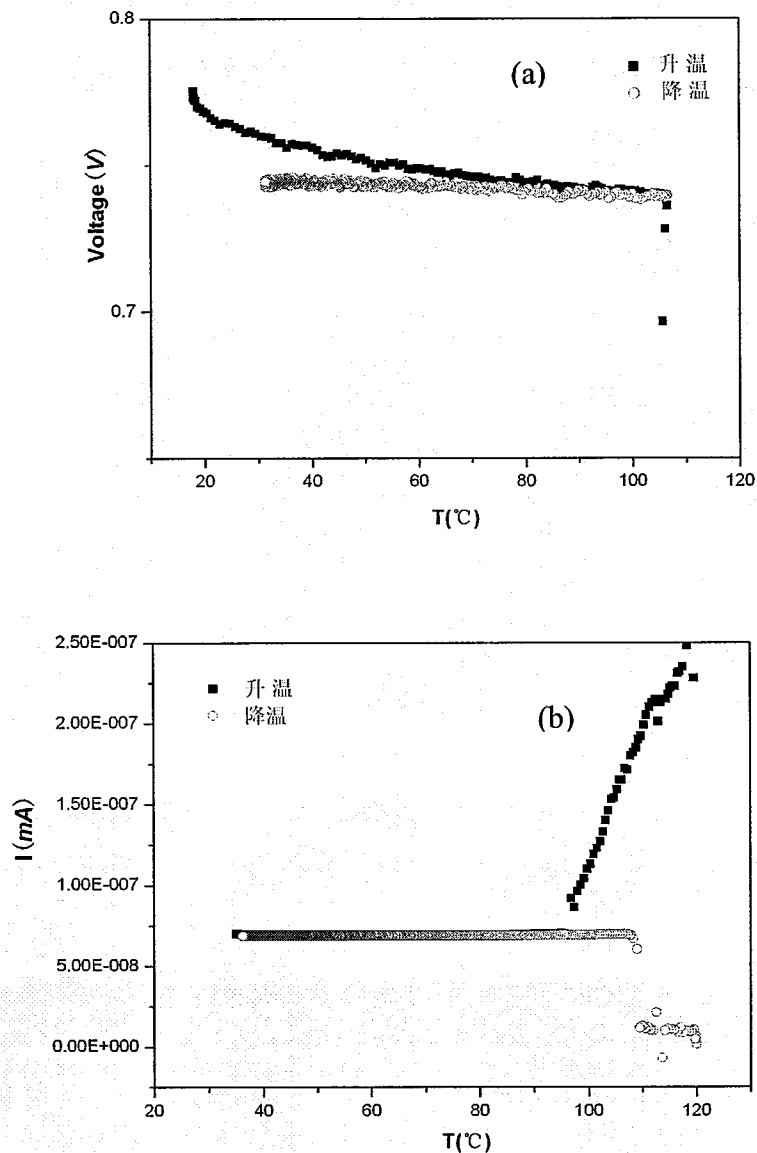


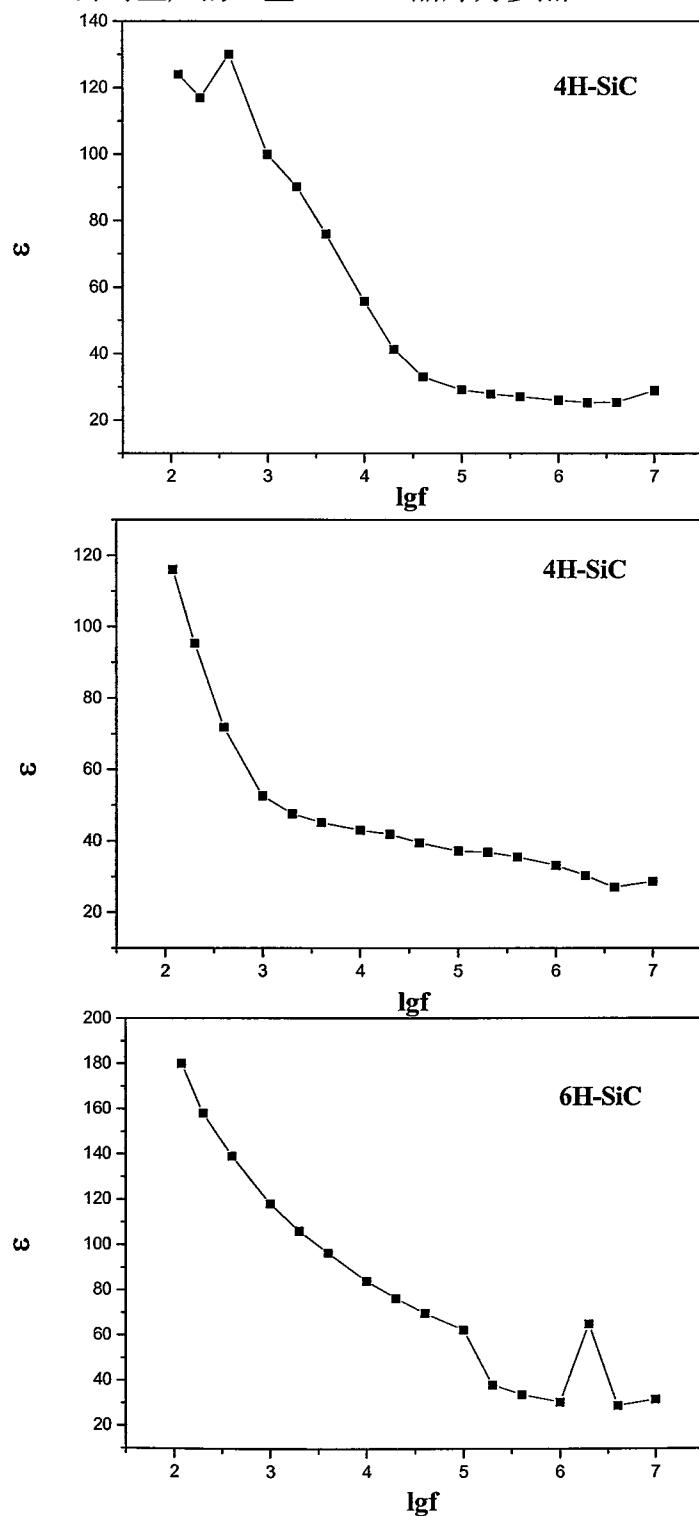
图5.7 6H-SiC热释电效应测试结果

5.4 SiC 单晶的介电性能测试

在电场作用下, 晶体中正、负束缚电荷的重心不再重合, 从而引起电极化的性质, 被称为介电性质。由于所有的晶体在电场作用下都将发生电极化过程, 其宏观表现可以用晶体的介电常数 ϵ 来表征。SiC 晶体的介电性能对于其在高频器件上的应用是非常关键的, 介电性能与器件阻抗有关, 带隙则限制了器件安全工

作的温度上限。一般来说，低介电常数和宽带隙是理想的材料特性。

本论文工作中采用 HP 公司生产的电感电容电阻测定仪 HP-4274A 和 HP-4275A 分别在频率范围 120Hz-100KHz 和 10KHz-10MHz 内对图 SiC 单晶样品的介电性能进行了测量。同样是在 SiC 表面制备结构为 Au(80nm)/Ni(50nm)/SiC 的电极，在 900℃ 下退火 10 分钟以获得欧姆接触。测得的频谱曲线如图 5.8 所示。并以美国 Cree 公司生产的 n 型 6H-SiC 晶片为参照。



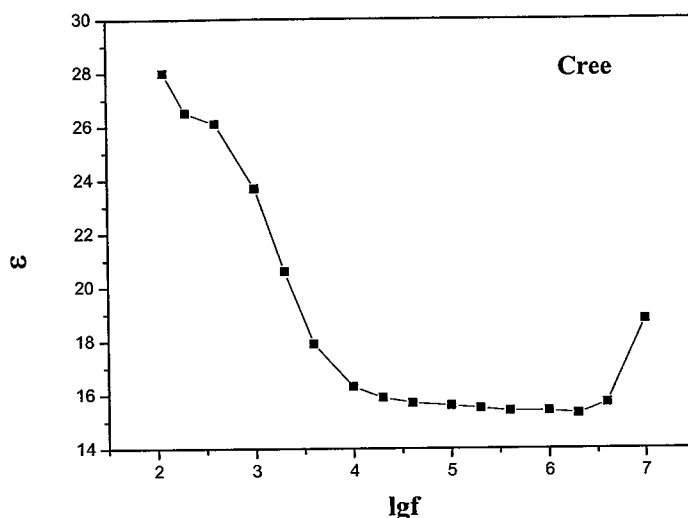


图 5.8 SiC 单晶样品介电常数 ϵ 与频率 f 曲线图

所用 SiC 晶片是沿垂直于 C 轴的方向切割得到，因而图中测得的介电常数为 C 轴方向的介电常数 ϵ_{33} 。由于晶体的各向异性，SiC 晶体 a 轴方向的介电常数 ϵ_{11} 和 C 轴方向的介电常数 ϵ_{33} 存在一定差异，根据文献报道，垂直于和平行于 C 轴方向的介电常数分别为 9.66 和 10.03，在高频段的介电常数为 6.52 和 6.70 左右。由图可知，SiC 晶体介电常数随着频率的增大而降低。对于我们用 PVT 方法生长得到的 4H-、6H-SiC 单晶，当频率增大到 100KHz 以后，介电常数基本为 30，而 Cree 公司的晶片介电常数则为 15 左右。

5.5 本章小结

本章对几种金属电极与 n 型 SiC 退火前后的界面反应和接触特性进行了研究：Ru 和 Ta/Co_{0.9}Fe_{0.1}/Ta 能通过高温退火处理与中度掺杂的 n 型 SiC($10^{17} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$)形成欧姆接触。电极的电学性质与界面固相反应密切相关，退火工艺是改善金属/SiC 欧姆接触性能的必要手段。在获得欧姆接触的基础上对 α -SiC 晶体的介电和热释电性能进行了测试：SiC 的热释电作用在静电计测量的背底水平，因此无法由此判断 SiC 的 Si、C 面；我们采用 PVT 方法生长得到的 4H-、6H-SiC 单晶，当频率增大到 100KHz 以后，介电常数在 30 左右。

参考文献

1. S.Y. Han, Jong-Lam Lee, Characteristics of Schottky contacts on n-type 4H-SiC using IrO_2 and RuO_2 , J. Appl. Phys., 94 (2003) 6159-6166.
2. S. Roy, C. Jacob, M. Zhang, S. Wang, A.K. Tyagi, S. Basu. SIMS, RBS and glancing incidence X-ray diffraction studies of thermally annealed Ru/b-SiC interfaces. Applied Surface Science, 211 (2003) 300-307.
3. I.P. Nikitina, K.V. Vassilevski, N.G. Wright, A.B. Horsfall, A.G. O'Neil, C.M. Johnson, Formation and role of graphite and nickel silicide in nickel based ohmic contacts to n-type silicon carbide, J. Appl. Phys., 97 (2005) 083709.
4. H. Itoh, N. Hayakawa, I. Nashiyama, E. Sakuma, Electron spin resonance in electron-irradiated 3C-SiC. J. Appl. Phys. 66 (1989) 4529-4531.
5. M.O. Aboelfotoh, J.P. Doyle, Defect energy levels in electron-irradiated and deuterium-implanted 6H silicon carbide. Phys. Rev. B 59 (1999) 10823-10829.
6. 肖定全, 王民主编. 晶体物理学. 四川大学出版社, 1989.

第六章 基于 4H-SiC 热分解的石墨一半导体欧姆接触

6.1 引言

在前面几章中, 我们研究了金属一半导体欧姆接触的基本理论和制作方法, 进一步研究发现, 不光金属一半导体能够形成欧姆接触, 一些非金属材料也能与 SiC 基体形成欧姆接触, 例如石墨。Lu 等报道了 800°C 退火的 metal/C/SiC 电极中石墨的形成是其欧姆接触形成的关键[1,2]。而 Seyller 等人[3]证明石墨与 n 型 6H-SiC 的肖特基势垒高度仅为 0.3eV, 因此很容易在 n 型 SiC 上形成欧姆接触。基于上述考虑, 我们分别通过热分解法和脉冲电子束轰击法在 4H-SiC 上制备了接触电极。其不同之处在于: 热分解法形成的电极, 一定范围内其层数分布从一层~多层~石墨, 不是单纯的石墨; 脉冲电子束轰击 2000 次, 形成了均匀的石墨电极。

2004 年英国科学家首次报道石墨单层或薄层材料(Graphene)。Graphene 是由 sp^2 杂化的碳原子相互连接构成的一种二维扁平单层结构, 与单层石墨的六方点阵结构相仿。它可以包裹起来形成零维的富勒烯, 卷起来形成一维的 CNT, 层层堆积形成三维的石墨。Graphene 的稳定存在打破了凝聚态物理的理论, 其类似相对论基本粒子的超快电子传输 (10^6 m/s) 行为, 以及只有一个原子厚度的完美二维薄膜结构^[2]。Graphene 具有不同凡响的电子学和机械力学性质, 有望应用于气体筛、超高速计算机芯片、分子成像等领域, 是目前为止最有希望取代晶体硅的半导体材料。

在 2006 年, Science 杂志报道了通过热分解 SiC 的方法[4], 在 SiC 单晶片上获得超薄的 graphene, 其电输运性能与碳纳米管接近, 载流子所表现的性质与 dirac 描述符合, 通过选择性的调整每层载流子的浓度, 将会引起 Coulomb 势的改变, 最终引起了导带和价带间隙的可调控。在我们的热分解实验中也得到了单层~多层的 graphene。

6.2 实验过程

选取我组采用 PVT 法生长的半绝缘 4H-SiC (1[#]) 和导电型的 4H-SiC (2[#]) 单晶。然后将 2 英寸 SiC 晶片切割成尺寸为 10mm×10mm 的正方形片, 并将部

分同样大小的 SiC 晶片切除四角做掩膜。采用 RCA 方法清洗所有 SiC 晶片，最后用去离子水清洗，用 N_2 吹干。将经过清洗的待测晶片与做掩膜的晶片胶合在一起，将电极区域以外的样品表面覆盖起来，露出四个电极点。

在第二组实验中，将样品置于中频感应加热炉中进行热分解试验，真空度达 10^{-5} Torr，热蒸发的温度制度如图 6.1 所示。

在第二组实验中，将清洗完毕的样品置于 PED(Pulsed Electron Beam Deposition)系统中的靶台上，采用脉冲电子束轰击晶片。本文研究中所使用的是美国 NEOCERA 公司生产的 PEBS-20 型电子枪，高能脉冲电子束通过氧化铝陶瓷管轰击到 SiC 晶片表面，电子束只集中在靶材很薄的表面层内，能量密度极高，SiC 局部吸收电子能量，导致靶材快速蒸发。由于 Si、C 的蒸汽压不同，随着温度升高，实现了 Si、C 分离。本次实验采用的电子电压为 15 KV，脉冲电子束轰击频率为每秒 6 次，轰击 2000 次。

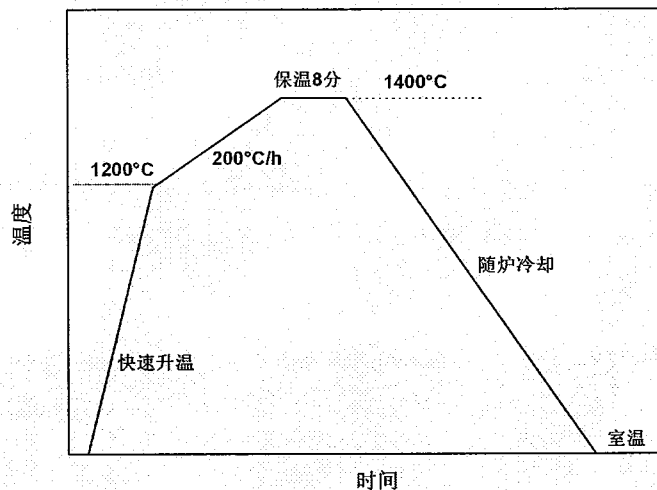


图 6.1 SiC 热分解温度制度示意图

6.3 石墨—SiC 欧姆接触的形成

6.3.1 表面形貌

对于 SiC 热分解来说，由于 Si 蒸气的分压比 Si_2C 和 SiC_2 蒸气的分压高出很多，如图 6.2 所示，所以晶片受热表面碳化硅分解，硅原子的升华导致表面处富碳。用 SEM 观察了 2[#] SiC 晶片在中频感应加热炉中热分解后 Si 面的表面形貌，图 6.3 的结果显示其表面平整，为均匀的絮状形貌。EDX 结果显示 Si 的原子百

分含量为 35.5%，C 的原子百分含量为 64.5%。

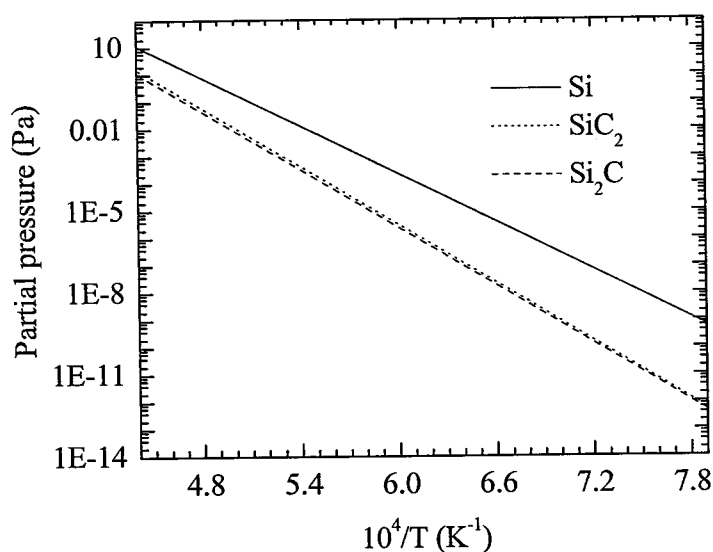


图 6.2 气相平衡分压随温度的变化关系[5]

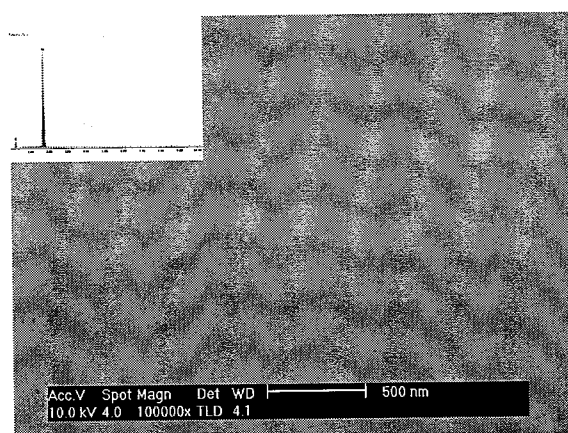


图 6.3 2[#] SiC 晶片热蒸发后的 SEM 照片

表 6.1 SiC 晶片热分解后的表面成分

元素	C	Si
wt. %	43.74	56.26
at. %	64.51	35.49

至于脉冲电子束轰击，由电子束对准样品表面的固定位置轰击 2000 次后，SEM 照片(图 6.4)和光学显微镜的明场像均显示其表面有大块的黑色区域。一般来说，单层或多层 graphene 的光学明场像应无痕迹，显然样品表面已经发生石墨化。

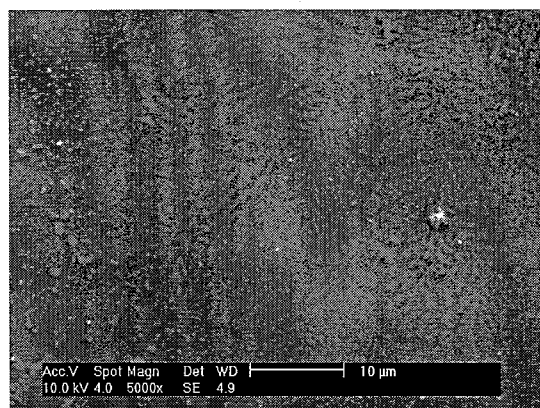


图 6.4 脉冲电子束轰击 SiC 后的 SEM 照片

6.3.2 电学测量

利用涡流原理，采用非接触非损伤方块电阻测量仪（Mobility & Sheet Resistance Measurement Instrumentation, Lehigh Electronics, Inc.）来表征实验所用 SiC 晶片的电导及其变化特征。原始样品（4H-SiC）的测试结果如图 6.5 所示。本实验所用半绝缘单晶的面电阻已经超出该测量仪的上限（ $10^5 \Omega/\text{sq}$ ），故无法用该方法给出准确数值，而导电型的 4H-SiC 晶片表面电阻平均值却可精确测定为 $0.5 \Omega/\square$ 。

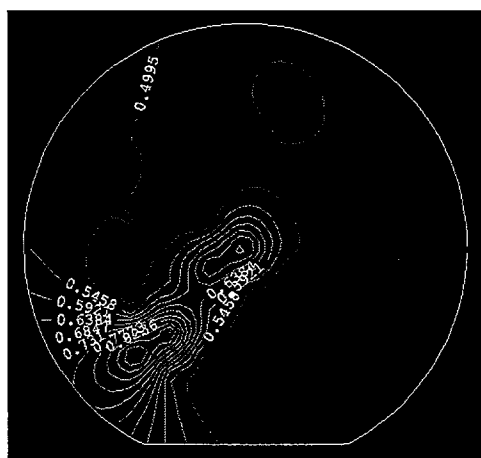


图 6.5 2[#]低阻 SiC 单晶方块电阻 Mapping 图($\Omega/\square$)

热蒸发结束后，取出样品，去除掩膜。然后采用范德堡方法对上述样品进行霍尔和电阻率测量。在 BIO-RAD Microscience Division HL5200 型霍尔测试仪上进行，获得所用样品的电学参数如表 6.2 所示。根据方块电阻测量仪的数据判断 1[#]样品应为半绝缘晶片，然而 Hall 数据却显示其电阻率只有 $21.60\Omega\cdot\text{cm}$ 左右，这

显然与实际情况不符。

表 6.2 热分解前后 SiC 晶体室温下的 Hall 数据

样品号	电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	载流子浓度 (cm^{-3})	Hall 系数 (cm^3/C)	f-因子
1 [#]	21.58	73	3.925E+15	1575.56	0.9997
	21.60	73	3.914E+15	1576.58	0.9997
1 [#] (Au/Ni)	1.66E+06	--	--	--	0.9987
	2.06E+06	--	--	--	0.9681
2 [#]	0.043589	155	9.301E+17	-6.76	0.9993
	0.043659	154	9.326E+17	-6.72	0.9993

于是我们又在该晶片表面蒸镀金属并在 900°C 下来制备欧姆接触电极, 电极结构为 Au/Ni/SiC, 同样采用范德堡方法测量获得了该晶体的电阻率数据, 见表 6.2 中的 1[#](Au/Ni)样品对应的数据。结果表明, 该 SiC 晶体的实际电阻率应为 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 数量级。

造成这一现象的原因, 我们推测是由于实验过程中作掩膜用的 SiC 晶片与待测样品粘合不够紧密, 从而导致在加热过程中不仅仅是在样品的顶角预留电极区域发生热分解, 而是样品的整个表面都有膜生成。因此表 6.2 中 1[#]样品的 Hall 数据为样品整个表面发生热分解、表层原子重构后的薄层电阻, 而非 SiC 晶体本身的电阻率。因此无法用该样品来判断热分解后的残留层与 SiC 的接触特性。

2[#]低阻晶片厚度为 0.97mm, 由图 6.5 中的方块电阻 $0.5\Omega/\square$ 计算得到的电阻率约为 $0.05\Omega\cdot\text{cm}$, 与表 6.2 中测得的电阻率吻合良好。进行 Hall 测试前, 用晶体管示波器观察样品的电流电压信号可知, 其 I-V 曲线为良好线性。由此可知, 该组晶片经热分解后, 其表层原子发生重构并与 SiC 之间形成了良好的欧姆接触。由此可见, 与金属一样, 石墨与 SiC 之间能够形成良好的欧姆接触, 为我们的后续研究奠定了基础。

对于用脉冲电子束轰击得到的热分解样品的测试结果并不理想, 其 I-V 曲线呈单向导电性, 如图 6.6 所示。有待进一步摸索该制备方法的参数。

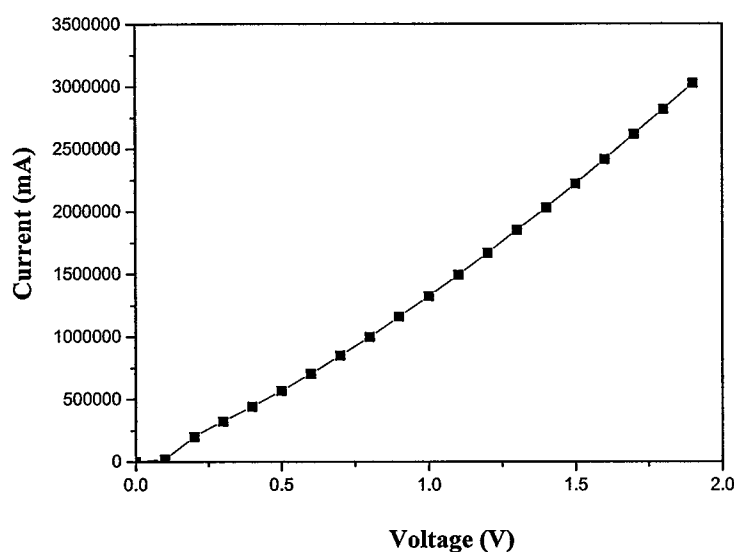


图 6.6 脉冲电子束轰击得到的热分解样品的 I-V 曲线

6.4 石墨—SiC 欧姆接触形成机理

6.4.1 Raman 测试与分析

众所周知，石墨的电导率沿不同方向呈现很强的各向异性，因此有必要研究 SiC 表面形成的石墨的结构和分布，以剖析其形成欧姆接触的原因。Raman 光谱是表征碳结构的有效手段，对在中频感应炉中进行热分解的 SiC 样品进行 Raman 测试，可以判断 SiC 表面石墨是否形成及其层数。

石墨晶体的空间群为 D_{6h}^4 ，在 $K=0$ 处一共有 12 个振动模式，其在布里渊中心光学模的不可约表示为 $\Gamma_{opt} = 2E_{2g} + E_{1u} + 2B_{2g} + A_{2u}$ 。其中二重简并模 E_{2g} 是 Raman 活性的，分别对应于 42cm^{-1} 的层间刚性横切模和 1580cm^{-1} 的层内伸缩模 G 模；平面外位于 868cm^{-1} 的 A_{2u} 和平面内位于 1588cm^{-1} 的 E_{1u} 为红外活性。对于多晶石墨而言，除上述振动模以外，还存在一个位于 1350cm^{-1} 处源于无序诱发的六边形布里渊区的 M 点和 K 点的声学模 D 模 [6~8]。

使用激发光源波长为 633nm 的固体激光器，在 JY-64000 拉曼光谱仪上获得样品的 Raman 光谱图，如图 6.7 所示。该图列出了热分解后 1[#] 样品 Si 面，2[#] 样品 Si 面和 C 面的拉曼谱，同时还给出了 SiC 衬底的拉曼谱以作对照。除 SiC 的拉曼散射峰外，图中的其它散射峰位可作如下归属：1、 1580cm^{-1} 对应于 G 模，

是高对称性和高有序度的单晶石墨的特征；2、 1350 cm^{-1} 对应于 D 模，是无序诱发的声学振动模；3、 $\sim 2650\text{ cm}^{-1}$ 对应于 D 模的二阶模 D'。

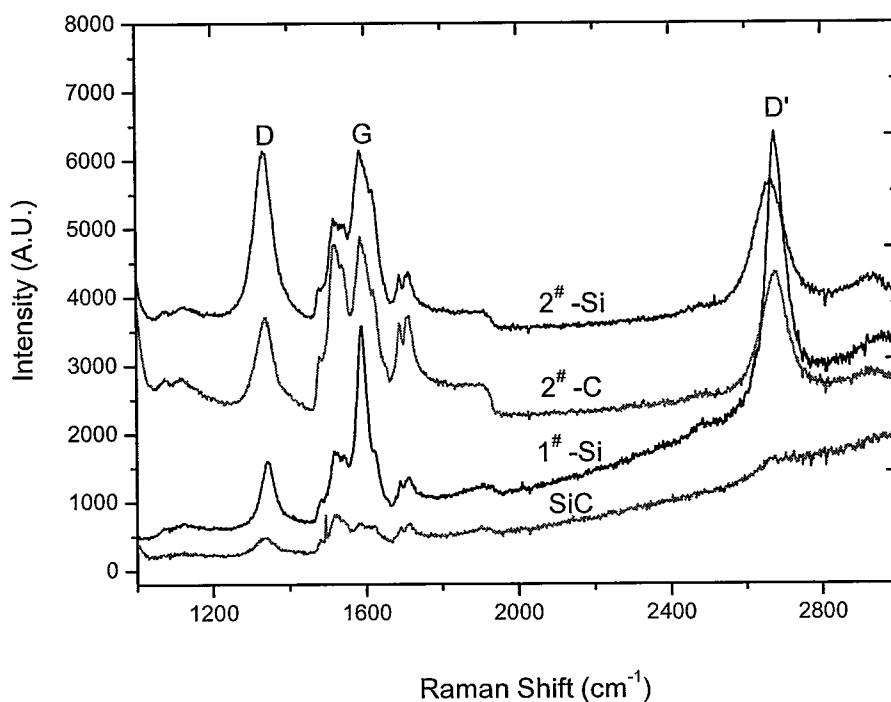


图6.7 热分解后样品的Raman光谱图

关于通过高温下硅的脱离而将碳化硅还原成单层或多层 graphene 的碳化硅热分解方法广为报道，并已有报道在 SiC 单晶表面获得石墨结构[9]。文献[9, 10]指出，D'峰的形状，宽度和位置与 Graphene 的层数密切相关。单层 graphene 向双层和多层结构转变时电子结构的变化可由 D'峰来判断，因为该模式的峰形相应地由对称性良好的窄峰向在高端端出现线性不对称的形状转变。文献[10]给出 514.5 和 633nm 激发的情况下，D'模随 graphene 层数的变化，以及和石墨的对照图。图 6.8 表明，随层数增加，D'峰变宽并且发生蓝移；当 graphene 超出 5 层时，很难用拉曼光谱来判断其与石墨的区别。

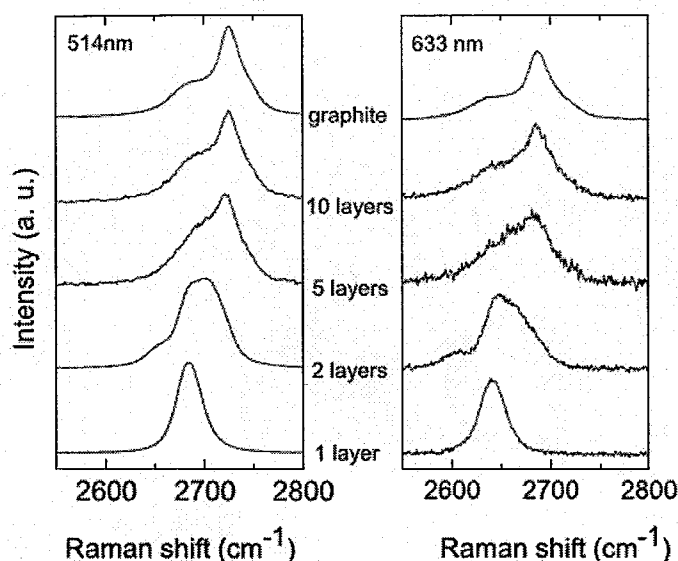


图 6.8 不同层数 graphene 及石墨的 D'模变化图[10]

进一步分析发现, 1[#]样品 Si 面拉曼谱中 D'峰的半高宽为 60cm^{-1} , 2[#]样品的半高宽均为 90cm^{-1} 左右 (图 6.7), 当 D'峰半高宽超出 30cm^{-1} 时, 一般对应于石墨[11], 由此判断样品表面出现石墨化。而根据上述讨论, 随着 C 原子层数增加, D'将变宽且变得不对称, 但是我们实验所得的样品的峰形都很尖锐, 无峰的劈裂, 对称性良好。这说明系统中应该存在石墨和单层或多层 graphene 的混合物。

在同等实验条件下获得的拉曼谱中, 1[#]高阻样品 Si 面的 D'峰峰形较 2[#]低阻样品 Si 面的峰形更加尖锐并且向高能端移动 10cm^{-1} 左右; 2[#]低阻样品 Si、C 面得到的峰形相似, 但是 C 面的 D'峰向高能端位移 8cm^{-1} 左右。这表明在 SiC 的硅、碳面, 以及不同掺杂浓度的衬底上, 热分解得到的产物中 C 原子的层数不同。

6.4.2 热分解后 SiC 表面结构

感应炉中采用加热分解制备的样品上可获得欧姆接触电极, 而对于用脉冲电子束轰击得到的样品的测试结果并不理想, 其 I-V 曲线呈单向导电性。

4H-SiC 单晶在感应炉中加热分解, 表面从一系列重构到石墨化过程中存在不均匀性, 即由于其岛状分布的特性, 导致了从单层到多层 graphene 到石墨的不均匀分布, 基于 Raman 结果, SiC 表层得到单层或多层 graphene 和石墨的混合系统。而用脉冲电子束轰击 SiC, 样品表面均匀形核, 光学显微镜结果表明其上

应为石墨结构。结合两种方法得到的样品的电学结果可推测：SiC 表层的单层或多层 graphene 和石墨的混合系统可能就是欧姆接触形成的基础。

目前对 SiC 表面原子重构的细节以及 SiC-graphene 界面的本质了解很少。由本章数据可知，热分解后表层与 SiC 形成欧姆接触时，重构后的 SiC 表面覆盖有不同层数的 graphene 和石墨。为了更清楚地理解界面的变化情况，我们根据文献[12]中的结构模型，结合本章的实验结果，给出了 SiC 表层的结构示意图，如图 6.9 所示。SiC 热分解后，体材料的表面发生了原子的位移和层密度的变化，图 6.9 中假设表面两个 Si-C 双原子层发生重构。靠近 SiC 体材料的第一个 Si-C 双原子层略微发生弛豫，而接下来的双原子层则有明显的松弛（graphene 的正下方）。图中带阴影的圆圈既可以是 C 原子也可以是 Si 原子，这取决于界面处 C 原子的数量和排列方式。在该界面层之上发生了多层 graphene 及石墨的岛状生长。

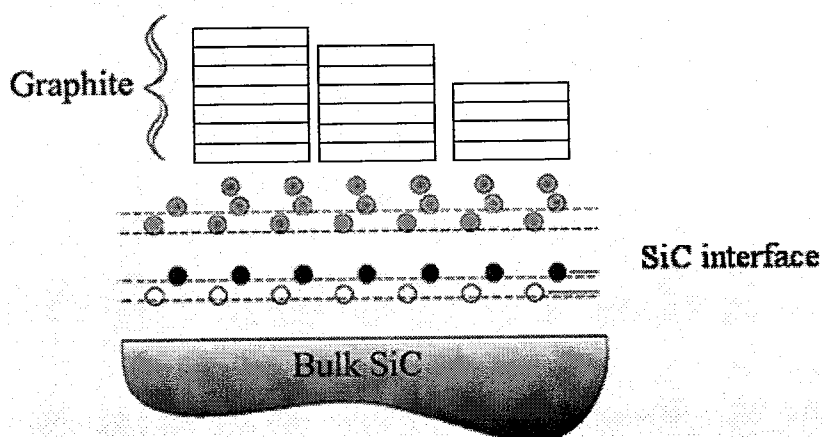


图 6.9 热分解后 SiC 表层的结构示意图（●代表 C 原子，○代表 Si 原子，带阴影的圆圈代表 C 或者 Si）

有文献报道[13]，当 SiC 上形成单层 graphene 时，材料是绝缘的，只有当第二层 graphene 出现时，才体现出 graphene 特有的性质。因而第一层 graphene 中的 C 原子就作为衬底和剩余 graphene 间的缓冲层。对于欧姆接触形成的机理，在 Ni、Pt 基 n 型欧姆接触中起重要作用的 C 空位(Vc)不可能大量出现，因此我们推测原因可能是 SiC 表面发生弛豫的 Si-C 双原子层及其与 graphene 之间的缓冲 C 原子层改变了接触界面的能带情况，从而对于欧姆接触的形成起到促进作用。

用。本实验的研究只是初步探索与推测,至于其具体机理,尚需用更多的实验数据来证明。

6.5 本章小结

分别采用热分解和电子束轰击n型SiC晶片的方法,使得单晶SiC表层的Si原子升华,获得石墨—SiC的接触。对热分解后SiC表面结构和接触特性进行了表征,结果表明:在真空炉中1400°C加热8min后得到的SiC表层原子发生重构,在石墨与SiC之间获得了良好的欧姆接触。在其表层得到单层或多层graphene和石墨的混合系统, SiC表面发生弛豫的Si-C双原子层及其与混合系统之间的缓冲C原子层改变了接触界面的能带情况,可能是促进欧姆接触形成的基础。

本章工作只是初步探索了 SiC 热分解后在其表面获得欧姆接触的可能性,可以看出 SiC 表面热分解生成的 Graphene 或石墨的结构和性能将与 SiC 衬底的结构类型、晶体取向、载流子浓度、晶体缺陷等因素有关,对这一研究的深入可能还需要大量的工作来补充和完善。

参考文献

1. W. Lu, W.C. Mitchel, G.R. Landis, T.R. Crenshaw, W.E. Collins, J. Appl. Phys., 93 (2003) 5379.
2. W. Lu, W. C. Mitchel, C. Thornton, G. R. Landis, and W. E. Collins, J. Electron. Mater. 32, 426 (2003).
3. T. Seyller, K.V. Emtsev, F. Speck, K.Y. Gao, L. Ley. Schottky barrier between 6H-SiC and graphite: Implications for metal/SiC contact formation, Appl. Phys. Lett., 88, (2006) 242103-242105.
4. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Controlling the electronic structure of bilayer graphene, Science, 313 (2006) 951-954.
5. S. Mahajan, Origins of micropipes in SiC crystals, Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 4321-4323.
6. V. Mennella, G. Monaco, L. Colangeli, E. Bussoletti, Raman-spectra of carbon-based materials excited at 1064nm, Carbon, 33 (1995) 115-121.

7. R. Stephanie, T. Christian, Raman spectroscopy of graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362 (2004) 2271–2288.
8. C. Faugeras, et al. Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 011914-011916.
9. S. Elena, High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface, *PNAS*, 104 (2007) 9209–9212.
10. A.C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Muri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 187401-187404.
11. D. Graf, Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-Layer graphene, *Nano Lett.*, 7 (2007) 238-242.
12. J. Hass, R. Feng, J.E. Millán-Otoya, X. Li, M. Sprinkle, P.N. First, W.A. de Heer, E.H. Conrad, Structural properties of the multilayer graphene/4H-SiC(000 $\bar{1}$) system as determined by surface x-ray diffraction, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 214109-214116.
13. I. Forbeaux, J.M. Themlin, A. Charrier, F. Thibaudau, J.M. Debever, Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces, *Appl. Surf. Sci.*, 162-163 (2000) 406-412.

第七章 结论与展望

本论文开展了 SiC 欧姆接触的制备及特性表征方面的研究。选择 Ta/Ni/Ta, Ta/Pt/Ta 等金属做为 n 型 4H-, 6H-SiC 的接触材料, 系统研究了其退火前后的接触特性。分析了金属/半导体界面在退火过程中的固相反应, 并通过传输线模型计算了接触电阻率, 讨论了 SiC 肖特基接触和欧姆接触的形成原理。此外, 采用热分解 SiC 的方法在其上获得石墨—SiC 欧姆接触。所得的主要结论如下:

1. 首先, 研究了多层金属 Ta/Ni/Ta/结构与 n 型 SiC 接触的界面化学, 电学性质和表面形貌。实验结果表明, 退火前的电极与 SiC 呈整流接触特性, 经 500°C~1000°C 退火后 SiC 与电极的界面结构和势垒高度发生变化, 获得了良好的欧姆接触, 接触电阻率低至 $10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$ 。经高温退火后, SiC 表面开始分解, Ni 层向金属/SiC 初始界面扩散, 在与 SiC 相邻处生成 Ni_2Si , Ta 原子则穿越硅化物层向电极表面扩散, 并与释放的 C 原子生成 TaC 层; 在 Ni 电极中引入的金属 Ta 与 C 的反应有效抑制了接触界面处由于硅化物的形成而产生的多余的 C 原子的聚集。探讨了电极各金属层厚度的变化对电学性能的影响。
2. 研究了多层金属电极 Ta/Pt/Ta/n-SiC 退火前后界面化学, 电学性质等的变化, 在两种不同掺杂浓度 ($N_D \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 的 SiC 体材料上获得了良好欧姆接触。在 $N_D \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的样品上获得了接触电阻率在 $10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ 范围的欧姆接触电极。AES 和 XRD 结果表明, 高温退火后电极内形成了 Pt_2Si 和 TaC。Ta 层的加入减少了界面处由于生成 Pt_2Si 而产生的多余的 C, 抑制了石墨化, 热稳定性测试结果表明该电极能在高温下保持良好的欧姆接触特性。
3. 在分析合金化过程中接触界面反应的基础上探讨了欧姆接触的形成机理并进行了实验验证。退火后 C 原子的外逸导致电极层与 SiC 界面处产生了 C 的空位, V_C 的电离能在导带以下 0.5eV, V_C 作为电子施主可增加电极下相对电子浓度, 因此电子输运的耗尽层宽度变窄, 电子隧穿机率提高, 导致了接触电阻率降低, 从而在 n 型 SiC 表面获得欧姆接触。建立了 Ta/Ni(Pt)/Ta 电极与 SiC 欧姆接触的界面区能带模型。并基于该模型, 对

欧姆接触的制备工艺讨论可得知：n 型 SiC 衬底的掺杂水平 (N_D) 越高，越是有利于欧姆接触的形成；应选用能在金属-半导体界面生成较低功函数化合物的金属；合金化的温度，时间和氛围等工艺条件都是围绕 ρ_c 的降低，应根据有利于 C 空位的产生以及势垒的降低的原则来确定的系统的合金化温度和时间。

4. 对不同金属电极，如 Ta/CoFe/Ta, Ti/Pt/Ti, Ru, Ta, Pt 等与 n 型 SiC 退火前后的接触特性进行了研究；电极的电学性质与界面固相反应密切相关，退火工艺是改善金属/SiC 欧姆接触性能的必要手段。高温快速退火后，除 Ti/Pt/Ti 和 Ta 外，其它电极都能与中度掺杂的 SiC ($10^{17} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$) 形成良好的欧姆接触。在此基础上对 α -SiC 晶体介电和热释电性能进行了测量：SiC 的热释电作用在静电计测量的背底水平，因此无法由此判断 SiC 的 Si、C 面；我们采用 PVT 方法生长得到的 4H-，6H-SiC 单晶，当频率增大到 100KHz 以后，介电常数在 30 左右。
5. 分别采用热分解和电子束轰击 4H-SiC 晶片的方法，使其表层的 Si 原子升华，在其表面获得石墨层，基于该方法获得石墨-SiC 欧姆接触。对热分解后 SiC 表面结构和接触特性进行了表征。结果表明：在真空炉中 1400°C 加热 8min 后得到的 SiC 单晶表面存在良好的欧姆接触电极；SiC 表层原子发生重构，得到单层或多层 graphene 和石墨的混合系统，SiC 表面发生弛豫的 Si-C 双原子层及其与混合系统之间的缓冲 C 原子层改变了接触界面的能带情况，可能是欧姆接触形成的基础。

基于上述关于 Ta/Ni (Pt) /Ta/SiC 等电极界面化学，电学特性和形貌的研究结果，我们认为通过最佳化接触金属层厚度和退火条件，能进一步改善电极性能，该课题尚需作深入研究，为进一步进行器件的制备做好了工艺研究基础。本章工作初步探索了 SiC 热分解后在其表面获得欧姆接触的可能性，可以看出 SiC 表面热分解生成的 Graphene 或石墨的结构和性能将与 SiC 衬底的结构类型、晶体取向、载流子浓度、晶体缺陷等因素有关，对这一研究的深入可能还需要大量的工作来补充和完善。