

SiC 表面氢化研究

罗小蓉^① 张波^① 李肇基^① 龚敏^②

^①(电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

^②(四川大学物理科学与技术学院 成都 610064)

摘要 该文提出 6H-SiC ((000 $\bar{1}$))/SiO₂间过渡层的概念和过渡层结构,通过分析过渡层与HF溶液的反应机理,建立湿化学处理中的SiC表面氢化模型。模型以氢钝化SiC表面悬挂键,降低SiC表面的界面态密度,消除了费米能级钉扎,获得理想的SiC表面。将此模型用于SiC/金属接触的SiC表面处理,在100℃以下制备了理想因子 $n=1.2\sim 1.25$ 的肖特基结和比接触电阻 $\rho_c = 5\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}^2\sim 7\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的SiC欧姆接触,其优点在于不仅避免了欧姆接触800~1200℃的高温合金,而且改善了肖特基接触的电学特性。SiC表面模型与实验结果吻合较好。

关键词 过渡层, 氢化, 界面态, 费米能级钉扎, 理想因子

中图分类号: TN305.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-5896(2006)11-2191-04

Study on the Hydrogenation of SiC Surface

Luo Xiao-rong^① Zhang Bo^① Li Zhao-ji^① Gong Min^②

^①(College of Microelectronics and Solid-State Electronics, UESTC of China, Chengdu 610054, China)

^②(College of Physics Science & Technology, SiChuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract The conception and the structure of transition layer of 6H-SiC ((000 $\bar{1}$))/SiO₂ are proposed in this paper. The hydrogenation model of SiC surface is developed by analyzing the reaction mechanism of SiC surface and HF solution. The density of surface states is lowered to unpin the Fermi level because the hydrogen passivated dangling bonds of the surface. The ideal SiC surface is formed. The model is applied to treat SiC surface of the SiC/ metal contacts, Schottky junctions with ideality factor $n=1.20\sim 1.25$ and Ohmic contacts with ρ_c of $5\sim 7\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}^2$ are obtained under the condition of below 100℃. Its advantages lie in not only avoiding the annealing at 800~1200℃ for Ohmic contacts, but also improving the electrical performances of the Schottky barrier contacts. The hydrogenation model of SiC surface is good agreement with experiments.

Key words Transition layer, Hydrogenation, Interface state, Femi level pinning, Ideality factor

1 引言

SiC材料的表面态严重影响SiC器件的电学性能。氢饱和表面悬挂键能有效降低界面态密度。文献[1,2]采用缓冲的HF溶液(HF, NH₄F及NH₄OH混合溶液)和NH₄F溶液处理Si表面,获得了主要以Si-H作为表面终端的理想表面。文献[3,4]中采用湿化学处理氢化法降低界面态密度, Lin M E等人利用HF刻蚀——氢等离子体处理方法获得低界面态密度的用于GaN异质外延生长中的SiC衬底表面^[5]。但迄今为止, SiC表面氢化的研究仅限于实验报道,对SiC表面因氢化而降低界面态密度的物理机理报道甚少。

本文以常用的6H-SiC{0001}为例,提出6H-SiC((000 $\bar{1}$))/SiO₂间过渡层的概念,通过研究过渡层与HF溶液的反应机理,建立湿化学处理中的SiC表面氢化模型。基于SiC表面氢化模型,发展了一套缓慢氧化——稀释的HF溶液刻蚀——沸水浸泡的SiC表面处理方法(以下简称OEI法),并将此方法应用于SiC器件处理,于100℃以下获得了理想因子

$n=1.2\sim 1.25$ 的N型SiC/Au肖特基结和比接触电阻 $\rho_c = 5\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}^2\sim 7\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的SiC/Al欧姆接触。避免了通常SiC欧姆接触800~1200℃的高温合金^[6],改善了器件电学性能。

2 SiC 表面氢化模型

6H-SiC{0001}面结构与Si{111}面一样,表面有一个悬挂键,该键垂直于表面,记为 α 键。6H-SiC在氧化过程中,当Si原子周围的4个键均被氧化时,表面重构,形成Si-O-Si桥键,Si氧化为网络状SiO₂(Si⁴⁺),同时释放CO(或CO₂)。在SiC/SiO₂间有一过渡层,该层为Si的中间氧化物C_{4-x}SiO_x($x=1\sim 3$,记为Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺),分别对应一个Si原子与1, 2, 3个O原子形成化学键。SiO₂/过渡层/SiC体系结构如图1所示。

过渡层顶层为CSiO₃(Si³⁺),其中Si³⁺通过 α 键与SiC衬底相连,每个Si³⁺的顶部结合3个O原子,每个O原子处于两个Si³⁺之间,形成Si-O-Si桥键,该层即是Si₂O₃。其厚度约为一个双原子层厚度。另一方面,由于机械抛光等使半

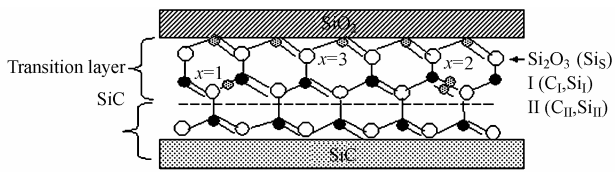
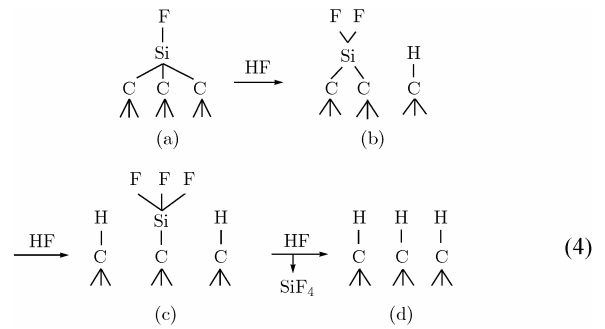
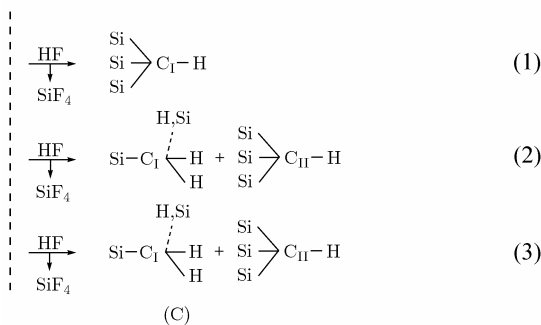
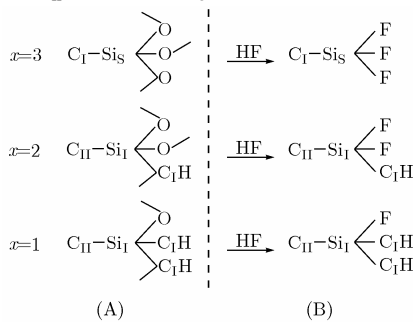


图1 6H-SiC(0001)SiO₂/过渡层/SiC体系结构图(●O ●C ○Si)
Fig.1 The structure of the SiO₂/transition layer/SiC system for 6H-SiC(0001)

导体表层局部存在损伤, 污染, 某些损伤、污染很难在表面清洗过程中移去, 使得这些部位存在应力, O易于渗入该部位, 使少量Si的1个或2个Si-C键被氧化, 形成少量的C₃SiO、C₂SiO₂ (Si¹⁺、Si²⁺)。如上图II层x=1,2处的Si原子。若为理想的6H-SiC(0001)面, 过渡层为单一的Si₂O₃。

半导体工艺中常常采用氧化和HF溶液刻蚀去掉表面污染层, 以降低半导体表面态密度。HF溶液刻蚀SiC表面氧化层时, 首先表面刻蚀SiO₂, 生成H₂O和易溶于水的SiF₄。HF刻蚀6H-SiC(0001)过渡层的氢化模型动态反应如式(1)-(3)。HF与C_{4-x}SiO_x反应时, 电负性最强的F首先取代O, 其表面被氟化, 如式(1)-(3)中(A)→(B)所示。尽管Si-F因激活能较高而很稳定(≈6eV), 但由离子动力学理论, F极大的电负性增强了Si^{δ-}-C^{δ+}的极性, 使其键长增加, 键的强度减弱, 此时C^{δ-}-Si^{δ+}不再稳定, 因而极性很强的H⁺F⁻极易插入C^{δ-}-Si^{δ+}, C^{δ-}被H⁺饱和, Si^{δ+}最终形成SiF₄溶于水, 表面由氟化转变为氢化, 如式中的(B)→(C)。由于C-H的极性较Si-F小, 因而表面C-H更稳定。下式(C)中虚线表示该化学键可能是C₁-H或C₁-Si, 这取决于该C₁的其它Si-C₁是否被氧化, 正如图1 I层中与C₃SiO, C₂SiO₂相连的2个C₁。其中C-Si-F通过反应式(4)将其中Si以SiF₄的形式刻蚀掉, 将图1中的Si₁-O-C₁变为C₁-H。通过反应式(1)-式(4), 将中间氧化态的Si刻蚀掉, 最终C₁转化为C₁H, C₁H₂, C₁H₃, 次层的部分C形成C_{II}H。刻蚀Si₂O₃使图1



中的C₁-Si转化为C₁-H, 如为理想的6H-SiC(0001)面, 表面为单一的C₁-H。CH₂, CH₃产生于晶面间, 台阶和缺陷处, 其数量较少。

根据以上的动态反应式, 结合图1中过渡层结构, 得到HF刻蚀6H-SiC(0001)表面氢化后的结构模型如图2(a)所示。本实验样品经缓慢氧化、稀释的HF刻蚀后, 在沸水中处理15min, 表面碳氢化合物与沸水作用, 表面主要以单氢化合物Si₃CH为主, 其理想表面结构如图2(b)。可见, 采用OEI法处理后SiC表面平整度达到原子量级, 从而获得均匀的、低界面态密度的表面。HF处理后的SiC表面与沸水的作用机制有待进一步研究。

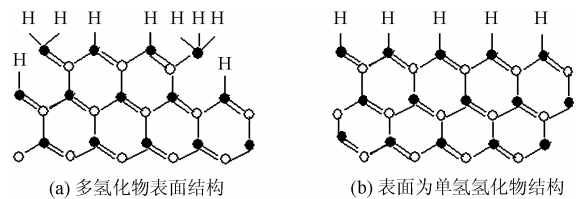


图2 6H-SiC(0001)表面氢化模型(●C atom ○Si atom)
Fig.2 The hydrogenation model of 6H-SiC(0001) face

3 实验与讨论

为了证实本文提出的过渡层结构的正确性, 我们利用XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)来分析6H-SiC氧化层的组分。实验采用900℃干氧化6H-SiC, 生成氧化层厚约3-4nm。图3是经氧化的6H-SiC(0001)表面Si2p的XPS测试结果(X-ray源: Mg, 1253.6eV)。拟合该图显示出4种Si氧化态: Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺及Si⁴⁺的存在。其Si2p的结合能相对于SiC中Si2p的移动分别为0.54eV, 1.08 eV, 1.64 eV和2.7eV。对Si衬底而言, Si的中间氧化状态Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺相对于Si衬底的移动分别为1eV, 1.8eV, 2.7eV^[7], SiO₂

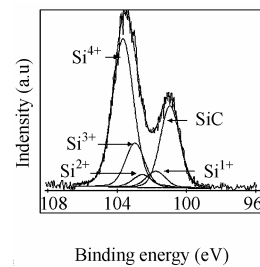


图3 6H-SiC(0001)氧化后的Si2p谱
Fig.3 Si2p spectra after oxidation of 6H-SiC(0001)

的移动为 3.9eV。因 Si 和 SiC 中 Si2p 的结合能差 $\Delta E_{\text{Si}2\text{p}}(\text{Si}, \text{SiC}) = -1.2\text{eV}$ [8,9], 故 Si^{4+} 与 SiC 中 Si2p 的运动的理论估算值 $\Delta E_{\text{Si}2\text{p}}(\text{Si}^{4+}, \text{SiC}) = (-1.2 + 3.9)\text{eV} = 2.7\text{eV}$, 与本实验值一致。但因 SiC 的中间氧化物 $\text{C}_{4-x}\text{SiO}_x$ 中还含有 1 个, 2 个或 3 个 Si-C (即 Si^{3+} , Si^{2+} , Si^{1+}), 所以相对于 SiC 的 Si2p 的移动理论估算值分别为

$$\Delta E_{\text{Si}2\text{p}}(\text{Si}^{3+}, \text{SiC}) = (-1.2 + 2.7 + 1.2/4)\text{eV} = 1.8\text{eV}$$

$$\Delta E_{\text{Si}2\text{p}}(\text{Si}^{2+}, \text{SiC}) = (-1.2 + 1.8 + 2 \times 1.2/4)\text{eV} = 1.2\text{eV}$$

$$\Delta E_{\text{Si}2\text{p}}(\text{Si}^{1+}, \text{SiC}) = (-1.2 + 1 + 3 \times 1.2/4)\text{eV} = 0.7\text{eV}$$

比实验值略大, 这是由于 $\text{C}_{4-x}\text{SiO}_x$ 中 Si-C 键异于体 SiC 中 Si-C 键。文献[10]利用定量 LEED 分析表明: SiC/SiO₂ 界面间存在 Si₂O₃, 6 个 Si-O-Si 桥键形成 1 个六角形。另外, 图 3 证实 Si^{3+} 的含量明显高于 Si^{1+} 和 Si^{2+} 。图中 SiO₂ 的相对强度较 SiC 高, 这并不表示 SiO₂ 的含量高于 SiC, 因为该 XPS 仅仅检测表面 3~5nm 深度范围。

如上所述, 经 HF 刻蚀的 6H-SiC(0001) 表面层主要是 C-H。在 C-H 的伸缩振动频率范围内, 文献[11]得到经 HF 刻蚀的 6H-SiC(0001) CH, CH₂, CH₃ 红外谱, 6H-SiC(0001) 表面薄层被 Si-H 覆盖。

由于 SiC 表面氢化作用大大降低了界面态密度, 消除了费米钉扎效应, 因此可以通过选用功函数不同的金属而控制 SiC/金属接触的势垒高度。根据比接触电阻 $\rho_c = \frac{k}{qAT} \exp \frac{q\phi_{bn}}{kT}$, 进而在低温下制备欧姆接触。这就避免了常规 SiC 欧姆接触 800~1200℃ 的高温合金, 减小了工艺难度, 消除了高温合金对器件的不良影响。同时, 采用该方法制备的肖特基结因表面缺陷引起的复合电流减少, 且接触界面间无氧化层, 该接触具有良好的整流特性。

本实验借助 SiC 表面氢化模型, 选取 Cree 公司的 N 型 6H-SiC {0001} 外延材料((0001) 外延层厚 5μm, 掺杂浓度为 $1.3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$), 在 100℃ 以下制备了 Au/N 型 6H-SiC 肖特基二极管。其背面的欧姆接触选用低功函数金属 Al 蒸发形成, 其 $\rho_c = 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。文献[12,13]实验表明, 采用该方法制备的 SiC 欧姆接触, 在退火温度低于 400℃ 时, 欧姆接触电阻都不会发生明显变化。由于 C-H 键的结合能高于 Si-H 键, 即 Si-H 和 C-H 的热稳定性应该不同, 由此说明, OEI 法并没有完全消除费米能级钉扎效应, 400℃ 以上欧姆接触电阻的变化是新的界面作用机制。

室温下正向电流-电压特性曲线如图 4 所示。该样品理想因子 $n=1.2 \sim 1.25$ 。笔者曾研制的 SiC 肖特基二极管[6], 其欧姆接触采用 950℃ 合金制成, $n=1.75 \sim 1.8$ 。相比之下, 本样品理想因子更小, 整流特性较好。这是由于常规工艺采用高温(1000℃ 以上)氧化, HF 刻蚀去掉表面层, 此表面粗糙, 存在大量悬挂键, 且高温合金使金属电极表面易出现斑痕、缺陷, 容易诱生高密度界面态。本样品经缓慢氧化、稀释的

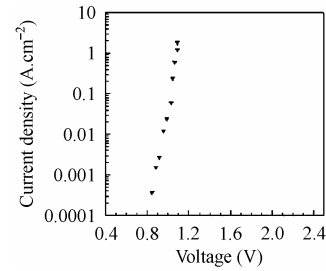


图 4 正向电流-电压特性

Fig.4 the forward current-voltage characteristic

HF 刻蚀, 因表面沿横向氧化的速度比纵向(0001)快得多, 这就去掉了表面台阶、污染层, 达到表面自然展平的效果, 同时 H 饱和 SiC 表面悬挂键, 阻止表面被氧化、污染, 沸水作用后, 主要以单氢化物作为表面终端, 表面平坦达到原子量级, 界面态密度大大降低, 因缺陷引起的表面复合电流减少, n 减小。另外, 常规工艺中金属/半导体间总存在绝缘界面层, 电流流经它时形成压降使肖特基结上实际压降更低, 导致理想因子偏大。以上实验说明, 表面氢化法能获得理想的 SiC 表面, 因而改善金属/半导体接触的电学特性。

4 结束语

本文提出 SiC/SiO₂ 间过渡层的概念和过渡层结构, 通过分析 HF 与过渡层的反应机理, 建立湿化学处理中的 SiC 表面氢化模型。模型以氢钝化 SiC 表面悬挂键, 经沸水处理后, SiC 表面主要被单氢化合物覆盖, 表面平坦达到原子量级, SiC 表面态密度大大降低。因此可以通过选择不同的金属而控制 SiC/金属接触的势垒高度。将此模型用于 SiC/金属接触的表面处理, 在 100℃ 以下获得了比接触电阻为 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的 N 型 6H-SiC/Al 欧姆接触和理想因子 $n=1.2 \sim 1.25$ 的 N 型 6H-SiC/Au 肖特基结。该方法避免了欧姆接触 800~1200℃ 的高温合金, 改善了器件电学性能。SiC 表面氢化模型同样适合于 4H-SiC(0001) 材料。

参考文献

- [1] Watanabe S, Shigemo M, Nakayama N, et al.. Silicon-Monohydride Termination of Silicon-111 Surface Formed by Boiling Water. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1991, 30(12B): 3575-3579.
- [2] Higashi G S, Chabal Y J, et al.. Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface. *Applied Physics Letter*, 1990, 56(7): 656-658.
- [3] Hara S, Teraji T, Okushi H, et al.. Pinning-controlled ohmic contacts: Application to SiC(0001). *Applied Surface Science*, 1996, 107: 218-221.
- [4] Teraji T, Hara S, Okushi H, et al.. Ideal ohmic contacts to n-type 6H-SiC by reduction of Schottky barrier height. *Applied Physics Letter*, 1997, 71(5): 689-691.
- [5] Lin M E, Strite S, Agarwal A, et al.. GaN grown on hydrogen

- plasma cleaned 6H-SiC substrates. *Applied Physics Letter*, 1993, 62(7):702–704.
- [6] 罗小蓉, 李肇基, 张波等. 表面氢化对 SiC/金属接触的作用机理. 固体电子研究与进展, 2004, 24(2):164–157.
- [7] Hollinger G, Himpsel F J. Probing the transition layer at the SiO₂-Si/interface using core level photoemission. *Applied Physics Letter*, 1984, 44(1):93–95.
- [8] Fursin, Zhao L G, Weiner J H. Nickel ohmic contacts to p and n-type 4H-SiC. *Electronics Letters*, 2001, 37 (17): 1092–1093
- [9] Fang R C, Ley L. Natural and actual valence-band discontinuities in the α -Si/ α -Si_{1-x}C_x: H system: A photoemission study. *Physics Review B*, 1989, 40: 3818–3829.
- [10] Hollering M, Maier F, Sieber N. Electronic states of an ordered oxide on C-termination 6H-SiC, *Surface Science*, 1999, 442: 531–542.
- [11] Tsuchida H, Kamata I, Izuml K. Infraed spectroscopy of hydride on the 6H-SiC surface. *Applied Physics Letter*, 1997, 70(23): 3072–3074.
- [12] Hara S, Teraj T, Okushi H, *et al.*. Control of Schottky and ohmic interfaces by unpinning Fermi level. *Applied Surface Science*, 1997, 117/118: 394–399.
- [13] 郭瑞彬, 候永, 龚敏等. H₂表面处理形成Al/n型 6H-SiC欧姆接触及其退化机制, 四川大学学报(自然科学版), 2003, 40(3): 488–491.
- 罗小蓉: 女, 1974年生, 博士生, 主要从事半导体材料与半导体功率器件研究.
- 张波: 男, 1964年生, 教授, 博士生导师, 主要从事新型功率器件和智能功率集成电路的研究.
- 李肇基: 男, 1940年生, 教授, 博士生导师, 主要从事功率器件和功率集成电路的研究.
- 龚敏: 男, 1965年生, 教授, 主要从事半导体材料、器件与集成电路的研究.