大连理工大学

硕士学位论文

SiC半导体表面处理技术研究

姓名: 王海波

申请学位级别:硕士

专业: 物理电子学

指导教师: 王德君

20071220

摘 要

氢钝化技术是利用氢原子终结表面悬挂键的一种技术。半导体经氢钝化处理后可以 获得干净、平整、抗氧化能力强的表面,有利于制备高性能的 MOS 结构和欧姆接触。 由于 SiC 表面存在极性键,传统的湿法氢钝化技术并不适合 SiC。常压氢气退火或 RF 等离子体处理方法中,为了使氢气有效热解,需要 1000℃或 650℃的高温。而且温度越 高氢的表面覆盖率越低。

本论文利用 ECR 等离子体系统,探索了低温氢等离子体处理 SiC 的工艺条件;研 究了低温氢等离子体处理对 SiC 表面化学结构和抗氧化能力的影响;研究了低温氢等离 子体处理对 MOS 电容器件和欧姆接触的影响。实验结果表明,低温 200℃处理 12 分钟 后,SiC 表面出现最佳处理效果。随着处理时间增加,处理效果变差,其原因是随着处理 时间的增加,SiC 表面遭到了氢等离子体破坏。当处理温度提高时,处理时间变短。在 300℃处理 5 分钟后出现最佳处理效果,在 400℃处理 4 分钟后出现最佳处理效果,在 500℃处理 2 分钟后出现最佳处理效果。虽然处理时间随着处理温度的升高不断降低, 但处理效果逐渐变差,其原因是表面氢覆盖率随着温度的升高不断下降;RHEED 分析 发现,经低温氢等离子体处理 12 分钟后,SiC 表面变为了 (1×1) 非重构相。XPS 分析 发现,传统湿法 RCA 处理后的 SiC 表面存在 C 的污染物。在 200℃下经氢等离子体处 理 12 分钟后,C 的污染物消失。暴露在空气中 10 分钟后(装样时间),经等离子体处 理的 SiC 表面 O/Si 的含量明显低于传统湿法 RCA 清洗的 O/Si 的含量。暴露在空气中 3 小时后,经等离子体处理的 SiC 表面 O/Si 的含量无明显变化,表现出明显的抗氧化性。

在低温氢等离子体处理后的 SiC 上制备了 MOS 电容器件和欧姆接触,分析发现, 经氢等离子体预处理的 MOS 电容器件界面态密度明显低于传统湿法处理后 SiC MOS 电 容器件,达到了 6×10¹¹ cm⁻²ev⁻¹ 数量级;经低温等离子体处理的 SiC 在退火前就可形成 良好的欧姆接触,大大降低了工艺难度。

关键词: SiC; ECR; RHEED; XPS; IR

Study on SiC Surface Treatment Technology

Abstract

The hydrogen passivation is a technology that make hydrogen atoms passivate the surface dangling bonds. hydrogen passivation technology can yield the cleaning-flat semiconductor surface, which has good anti-oxidation Capability. It is benefit to make high performent MOS devices and ohmic contacts. However, because there are polar bonding on SiC surface, Tradditional wet hydrogen passivation technology is not fit for SiC. In the hydrogen annealing technology or RF hydrogen plasma cleaning technology, It needs 1000°C or 650°C high tempreture to decompose hydrogen molecula. It finds that the higher the temperature is, the lower the coverage is.

The surfaces of SiC are cleaned by hydrogen with ECR-PEMOCVD and the best technological conditions are studied. The structure of SiC surfaces composition, the contamination removing and the resisting oxidation of SiC surface are studied. The effects of hydrogen plasma on the MOS devices and ohmic contact are studied. It finds that after cleaned by hydrogen plasma for 12 minutes at 200°C, the surface of SiC shows the best effect and it becomes bad with the time increases. when it is 18 minutes, the picture of SiC RHEED becomes blurry. It is because that the surface of SiC is destroied by hydrogen plasma as the time increases, when the temperature increases, the time reduces, At 300°C, it is 5 minutes that it got the best effect. At 400°C, it is 4 minutes that it got the best effect. at 500°C, it is 2 minutes that got the best effect. Although the time is reduced, the cleaning effect become bad as the temperature increases. It finds by RHEED that after cleaned by hydrogen plasma at 200°C for 12 minutes, the surface of SiC show (1×1) phase. It finds by XPS that there are the C/CH contaminations on SiC surface after the traditional RCA cleaning. After cleaned by hydrogen plasma for 12 minutes at 200°C, they disappears. The intensity of SiOx for the SiC surface cleaned by RCA is higher than by hydrogen plasma for 12 minutes at 200°C.

We make MOS device on the SiC which cleaned by hydrogen plasma for 12 minutes at 200°C. It shows that the intensity of interface State for the SiC which is cleaned by hydrogen plasam is lower than that for the SiC cleaned by RCA. At the same time, it finds that after cleaning by hydrogen plasma, the ohmic contact can be got at low temperature.

Key Words: SiC; ECR; RHEED; XPS; IR

独创性说明

作者郑重声明:本硕士学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工 作及取得研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外, 论文中不包含其他人已经发表或撰写的研究成果,也不包含为获得大连理 工大学或者其他单位的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志 对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

作者签名: 王海波 日期: 2007.12.20

大连理工大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解"大连理工大学硕士、博士学位 论文版权使用规定",同意大连理工大学保留并向国家有关部门或机构送 交学位论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅。本人授权大连理 工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索,也 可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。

作者签名: 王海波 导师签名: 21な アル

1 绪论

1.1 论文的研究背景及意义

碳化硅是IV-IV族化合物,是IV族中唯一的一种固态碳化物,由于其特有的大禁带 宽度、高临界击穿场强、高电子迁移率、高热导率等特点,成为制作高温、高频、大功 率、抗辐射、短波长发光及光电集成器件的理想材料,在微电子、光电子等领域起到了 独特的作用,成为国际上新材料、微电子和光电子领域的热点^[1]。

SiC 更重要的一个优点是能够像硅一样热生长氧化物,形成 SiO₂,这使得制造以 SiC 为基的 MOSFET 成为了可能,但是目前通过标准热氧化工艺制作的 SiC N-MOSFET 的 反型沟道迁移率与 Si 相比相差甚远^[2]。大量实验结果表明,迁移率过低的主要原因在于 SiO₂/SiC 界面态密度较高^[3-4]。一般认为界面上 SiC 的悬挂键、界面上的结构缺陷和界面 上存在的杂质原子都会引起高的界面态。SiC 在氧化过程中,表面的碳无法完全参与反 应,残留在界面处,形成碳氧硅化合物^[5-7]或者碳簇^[8],也会增加界面态密度。有效除<u>实</u> 表面的污染 C,饱和表面的悬挂键,是制备高迁移率 MOSFET 器件的关键。

制备良好的欧姆接触是制备高性能半导体器件的工艺之一,尤其对需要制成大功率 的碳化硅器件更是如此。高密度界面态影响半导体器件的电学性能。假定在一个 N 型半 导体表面存在表面态。半导体费米能级 E₆将高于 q ϕ_0 ,如果 q ϕ_0 以上存在有受主的表面 态,则在 q ϕ_0 到 E₆间的能级将基本上为电子充满,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,结果形成电子的势垒,势垒高度 qV₀恰好使表 面态上的负电荷与势垒区正电荷数量相等。如果表面密度很大,只要 E₆比 q ϕ_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 E₆ 很接近 q ϕ_0 ,势垒高度等于 原来费米能级和 q ϕ_0 之差,即 q V₀=Eg-q ϕ_0 -En。这时的势垒高度成为被高表面密度钉扎 (Pinged)^[8]。它使得金属/半导体接触势垒高度和金属的功函数几乎无关,仅仅由半导体 的表面性质所决定,接触电势差全部降落在两个表面之间。当高密度表面态使费米能级 钉扎时,通常形成肖特基接触,势垒高度近似为常数(Eg-q ϕ_0),降低界面态密度,就会 使得金属/半导体比接触电阻强烈依赖于 ϕ_m (金属功函数),因此可通过降低界面态密 度 D₆并选用适当的金属来制备较好的金属/半导体接触^[10]。

氢钝化技术是利用原子氢来终结表面悬挂键的一种技术。氢钝化处理不仅可以饱和 半导体表面的悬挂键^[11-12],还可以使半导体获得干净、平整、抗氧化能力强的表面^[13-15]。 SiC 经氢钝化处理后可有效除去表面的 C 簇污染物,降低 MOS 结构的界面态密度和金

- 1-

属/半导体界面态密度,消除费米能级钉扎效应,有利于提高 MOSFETs 性能和制备良好的欧姆接触。

表面氢钝化技术在 Si 器件领域已经非常成熟,它通过湿法化学处理(如沸水、氢氟酸等)可以很容易的实现。SiC 作为新一代半导体,应用前景宽广,其表面氢钝化工艺 意义重大,近年来以引起国内外学者的普遍关注。

1.2 国内外发展现状及趋势

在过去的20年中,国内外学者在SiC氢钝化方面做了大量的研究工作^[8],本文经总结 将钝化技术分为三类。

第一类,传统湿法氢钝化技术。其中以沸水处理和缓冲HF处理为代表。

沸水钝化碳化硅表面是比较经济、方便的方法,英文简称BW(Boil Water)。其处 理方法是:(1)将样品放到温度为1150℃的氧化炉中干氧氧化30min。由于6H-SiC 的表 面因机械抛光可造成一定程度的损伤,从而表面凹凸不平,能产生大量的悬挂键,导致 表面态的增加。为减少这种因机械损伤而引入的表面态。用热氧化工艺在表面形成约几 百Å的二氧化硅层,去掉SiO2 层后。可以获得低表面态的洁净表面。。(2)把已氧化的样品 放在5%的HF水溶液中泡1min。去除SiO2,用去离子水冲洗。(3)经(2)处理的样片放到 煮沸的去离子水中处理10~15分钟,再用N2气烘干。此方法称为BW法^[16-18]。





$$x=3 \qquad \begin{array}{c} Si_{u} \\ Si_{u} \\ Si_{u} \end{array} C_{i} - Si_{i} \\ \hline O \\ Si_{u} \end{array} C_{i} - Si_{u} \\ \hline O \\ Si_{u} \end{array} C_{i} - Si_{i} \\ \hline C_{i} - Si_{i} \\ \hline F \\ F \\ Si_{u} \end{array} C_{i} - H \qquad (3)$$

Fig.1.1 The sketch Map of 6H-SiC (0001) surface passvited by hydrogen

BW 法处理过程中,HF 刻蚀 SiC 表面 C_{4-x}SiO_x 后,电负性最强的 F 首先饱和表面 悬挂键,表面被氟化。尽管 Si₂F 因激活能较高而很稳定,但 Si₂F 的电负性差异使极性 键 C⁻Si⁺产生更强的极性,C-Si⁺键长增加,其键力减小,此时 C⁻Si⁺不再稳定,H⁺、F⁻ 极易插入 C⁻Si⁺,C⁻悬挂键被 H⁺饱和,Si⁺ 终形成 SiF₄溶于水,表面由氟化转变为氢化。 6H-SiC (0001)表面动态反应式如下^[19]:

如图 1.1 中(1)式所示, Si-F 通过反应(4)将 Si-F 中的 Si 以 SiF₄ 的形式刻蚀掉, 使 C 面氢化。同样,反应(2)中的 C₂SiF₂由上式的(2)→(4) 使 C 面氢化。(4)式中的 C 不代表 C_i。其中的(1)、(3)应发生在(0001)平整晶面,反应(2)主要在晶面间、台阶、缺陷处发 生。H T such ida 等人在 BW 法处理后的 6H-SiC (0001)表面上观测到 CH 谱峰^[20]。

经过退火处理发现,BW 法制备的欧姆接触,其界面态在低于 400 ℃时基本不变, 经 400 ℃退火后,接触电阻开始上升,并在退火温度为 600℃时达到最大值。C 面和 Si 面的欧姆接触在 400 ℃以上的退火温度时具有相似的退火特性^[21]。用此方法制备的 SiC 欧姆接触比接触电阻值为 5~8×10⁻³ 欧姆·cm⁻²,肖特基结理想因子为 n=1.25~1.3。^[18]

煮沸的氢氟酸处理 SiC 表面,其作用原理结果类似与沸水处理^[22]。

虽然湿法氢钝化技术工艺简单,但由于 SiC 晶格结构存在着极性,使得 SiC 表面很 容易吸附溶液中的 OH 或 F^[23]。如果溶液中含有大量得 F离子,F离子就会和 Si 结合,形成 F-Si 键,加大氢钝化的难度^[24]。

第二类,氢气处理技术。以高温氢退火为代表。

高温氢退火钝化 SiC (0001) 面最早是被 Tsuchida 等人提出来的^[25-28]。其步如下:

(1) 晶片经传统 RCA 湿法处理;

(2) 将 SiC 晶片在 1000℃的高温下氢气处理 20 分钟。

Th. Seyller 等人^[29]在 1000℃下采用氢退火的方法处理了 SiC(1¹⁰⁰)面和(11²⁰)面。 LEED 数据表明, 经氢钝化的 SiC 表面呈现出(1×1) 非重构像。其结构示意图 1.2、1.3 所示。通过 XPS 数据分析发现, C1s 和 Si2p 能谱有化学迁移, Th. Seyller 将其归根于 Si₃C-H 和 C₃Si-H 结构。Katsunori Ueno 等人^[30]通过实验发现, 高温氢气退火处理可以有效地提 高 MOS 结构沟道迁移率。他们分析发现低的迁移率主要来自于不完善的 SiC 表面。高 温氢气退火处理不仅可以获得原子级平整的表面, 而且可以减少了表面的散射中心, 从 而提高了表面的迁移率。

常压氢气处理具有不引入杂质粒子、氢钝化效果好、处理后的表面抗氧化能力强等 特点^[31],在国外较为流行。但常压氢处理中,为了使氢气分解,需要 1000℃以上的高 温,工艺难度较大,实现起来较为困难。



图 1.2 4H-SiC (1100) 非重构示意图 图 1.3 4H-SiC (1120) 非重构示意图 Fig. 1.2 The sketch Map of 4H-SiC (1100) Fig. 1.3 The sketch Map of 4H-SiC (1120)

第三类,等离子体氢钝化技术。以射频氢等离子体钝化技术为代表。

在等离子体中存在下列物质:被加速而处于高速运动状态的电子;处于激发状态的 中性原子、分子;离子化的原子、分子;解离反应过程生成的紫外线;未反应的原子和 分子等。

由于存在高活性的反应粒子,与湿法清洗相比,等离子清洗的优势表现在以下个方面:

(1) 在经过等离子清洗以后,被清洗物体已经很干燥,不必再经干燥处理即可送往 下道工序。

(2) 不使用三氯乙甲 ODS 有害溶剂,清洗后也不会产生有害污染物,属于有利于环 保的绿色清洗方法。

(3)用无线电波范围的高频产生的等离子体与激光等直射光线不同,它的方向性不强,因此它可以深入物体的微细孔眼和凹陷的内部并完成清洗任务,所以不必过多考虑被清洗物体形状的影响,而且对这些难清洗部位的清洗效果与用氟里昂清洗的效果相似甚至更好。

(4) 整个清洗工艺流程在几分钟即可完成,因此具有效率高的特点。

(5) 等离子清洗需要控制的真空度约为 100Pa,这种真空度在工厂实际生产中很容易实现。这种装置的设备成本不高,加上清洗过程不需要使用价格昂贵的有机溶剂,因此它的运行成本要低于传统的清洗工艺。

(6) 由于不需要对清洗液进行运输、贮存、排放等处理措施,所以生产场地很容易 保持清洁卫生。

(7) 等离子清洗的最大技术特点是:它不分处理对象,可处理不同的基材,无论是 金属、半导体、氧化物还是高分子材料(如聚丙烯、聚氯乙烯、据四氟乙烯、聚酰亚胺、 聚酯、环氧树脂等高聚物)都可用等离子体很好地处理,因此,特别适合不耐热和不耐 溶剂的基底材料。而且还可以有选择地对材料的整体、局部或复杂结构进行部分清洗。

(8) 在完成清晰去污的同时,还能改变材料本身的表面性能,如提高表面的润湿性能,改善膜的附着力等,这在许多应用中都是非常重要的。

M. E. Lin 等人用 H₂: He (1: 1) RF 等离子体处理在 5×10⁴torr、650℃下处理了 SiC 表面。通过对比发现,在 Si2p3/2 能带谱中,没有经过处理的样品存在高能尾巴,它预 示着 SiO_x 的存在。而经 HF 钝化的样品,虽然 Si2p3/2 谱图是对称的,但 C1s1/2 能谱继 续展现出高能段的尾巴。经过 RF 等离子体处理后,这个高能段的尾巴消失了,表明 RF 等离子体能够有效的去除表面的 O、F 和石墨层等污染物^[32]。

虽然 M.E.Lin 等人采用的射频 (RF) 氢等离子处理技术降低了处理温度,但处理时 的温度也很高(650℃左右),工艺难度也较大。而且实验发现,等离子体处理过程中, 温度越高,氢覆盖率越低,抗氧化能力越差^[15]。

1.3 本课题要解决的问题

由于等离子体增强金属有机物化学气相沉积(ECR-PEMOCVD)系统可以在低温下产生低能离子(<2eV)和高电离度高浓度高活化高纯氢等离子体^[33],使得在低温下除去 C 或 OH⁻等杂质离成为了可能。本课题利用 ECR-PEMOCVD 系统的这一特性,探索了低温 SiC 表面处理技术。

要解决的主要问题有:

(1) 确定 4H-SiC 氢等离子体处理的工艺参数。到目前为止,还未见国内外有关 4H-SiC 低温氢等离子体钝化表面系统性的研究或报告。本课题利用三束国家重点实验 室的 ECR-PEMOCVD 系统,对各个影响因素做了系统性的研究。

(2) 在低温下除去 SiC 表面 C 或氧污染物,提高 SiC 表面的抗氧化性。

(3) 降低 MOS 器件的界面态密度和降低制备欧姆接触的工艺难度。影响 MOS 器件 性能的一大因素是界面态浓度。有文献报道 4H-SiC 表面的平整度和残留的碳是引起高 界面态的重要原因。高的界面态浓度会降低 MOSFET 的沟道迁移率,影响 MOS 器件的 性能。影响欧姆接触的一个重要因素也是界面态密度,过高的界面态密度会引起钉扎效 应,形成较高势垒高度,影响欧姆接触值。

1.4 研究内容及章节安排

主要研究内容:

(1) 获得 SiC 等离子体处理的最佳处理条件。影响等离子体处理效果的参数主要有: 氢气流量(单位 sccm)、处理温度(单位℃)、微波功率(单位 W)、处理时间(单位 min)等。

(2) 氢等离子体处理对 SiC 表面的影响。对 SiC 表面的影响主要包括表面晶格结构 的变化、表面污染物的去除和抗氧化能力的提高等等。

(3) 对 MOS 电容器件界面态和欧姆接触值的影响。氢等离子体处理的实际应用就 是对制备低界面态的 MOS 结构和低值的欧姆接触,只有把等离子体处理和实际制作器 件结合在一起才能体相氢等离子体处理的应用价值。

本论文主要章节安排:

其中第二章从最基本的 ECR 技术出发,详细介绍了 ECR-PEMOCVD 等离子体处理 系统和原位反射高能电子衍射(RHEED)检测设备。

第三章分析了等离子体处理的反应原理和影响等离子体处理的实验参数。氢等离子体中参与表面反应的主要以氢原子为主,是选择性的与表面发生化学反应。影响等离子体表面处理的参数主要有处理温度、时间、微波功率和氢气流量等。

第四章在控制氢气流量(60sccm)和微波功率(650W)的基础上,研究了处理温 度和处理时间对氢等离子体处理效果的影响。

第五章主要研究了氢等离子体处理对 SiC 器件的影响。通过分析制约 SiC 器件性能的因素,研究分析发现,氢等离子体处理可以大大降低制备 SiC 器件欧姆接触的工艺难度和降低 SiC MOS 器件的界面态密度,提高 MOSFET 的器件性能。

2 ECR-PEMOCVD 系统

早期的直流和始于 60 年代中期的射频(13.56MHz)等离子体在应用工艺中发挥了 十分重要的作用。但随着微电子技术的不断发展,电路集成度放的不断提高,直流和射 频等离子体无法满足亚微米加工技术需求。这种技术要求在较低的温度下对大面积基片 进行均匀加工,因此低温、高密度、高纯度等离子体处理工艺的产生成为了必然。

2.1 ECR 等离子技术

近年来, 微波放电已经发展成为气体放电物理和技术研究中的新兴领域, 且得到了 广泛的应用。通过使用适当的微波腔, 微波放电可以在工作气压从几个大气压到 100Pa 之间有效地建立和维持。高气压、高温(>1000K)微波放电被用于等离子体切割冶金喷涂 等热处理方面, 低气压, 低温微波放电被用于等离子体镀膜, 刻蚀, 表面清洗等方面。

通常,低气压、低温等离子体是在气压范围 1Pa 到 100Pa 的气体中进行直流或射频 放电产生的。直流辉光放电首先被研究和应用,但该等离子体是有极放电。而且密度低, 电离度低,运行气压高,这就限制了其应用的广泛性。随后,射频放电技术逐步地发展 起来,这是一种无极放电,且等离子体参数比辉光放电有所提高。因而获得了较广泛的 应用。但是其密度和电离度低,运行气压高,应用范围仍然受到限制。在低气压、低温 放电方面一个重要的最新发展是电子回旋共振(Electron Cyclotron Resonance)放电。这种 技术首先是在核聚变研究中发展起来的。最初,它被用于磁镜实验装置产生和加热等离 子体。后来,又被发展成为托卡马克、串级磁镜等聚变装置实验中进行等离子体加热的 主要手段之一,即电子回旋共振加热(Electron Cyclotron Heating)。目前,这一高技术被 移植到各种低温等离子体应用上来,显示了蓬勃的生命力。

2.2 耦合多极 ECR 等离子体产生的原理及特点

2.2.1 ECR 等离子体产生的原理

所谓 ECR^[34]是指:当输入的微波频率 W 等于电子回旋额率 Wce 时, 微波能量可以 共振耦合给电子,获得能量的电子电离中性气体,产生放电,电子回旋频率 Wce 为:

$$\mathcal{O}_{\alpha}^{}=eB/Me$$
 (2.1)

其中 e、Me 分别为电子的电荷和质量, B 是磁场的强度。通过调节磁场强度来使得 这一条件在某一腔体或某一体积、某一表面中得以满足, 即 $\omega = \omega_{\alpha}$ 。此时电子将在微 波腔中不断被同步、无碰撞加速而获得能量。如果电子获得的能量高于气体粒子的电离

能、分子离解能或着某一状态的激发能,那么将产生碰撞电离、分子离解和粒子激活等, 从而实现等离子体放电和获得活性粒子的目的。因此通过改变等离子体气压、气体流量、 磁场形式和输入微波功率,可以获得满足参数需要的等离子体。

2.2.2 耦合多极 ECR 等离子体特点

1993年,三東实验室在国内首先提出并成功研制了一台腔耦合磁多极 ECR 源。图 2.1 所示是该源的微波输入系统示意图,图 2.2 腔耦合 ECR 等离子体源的结构示意图。 一台具有连续波输出,频率为 2.45GHZ,功率为 100W-1.5KW、连续可调的高稳定度微 波功率源,通过一个由环形隔离器、水负载(用来吸收反射波的能量,保护磁控管)、 调配器(用做阻抗调整,以满足最佳的微波和等离子体耦合条件)和定向耦合器组成的 波导系统,与波耦合系统连接。入射功率和反射功率通过定向耦合器用小功率计测量。 微波耦合系统由一个黄铜圆柱谐振腔,可变长度天线以及石英放电室(石英投射微波) 组成。腔顶部是一个可滑动的短路器。石英放电室位于腔的底部(部分露于腔内),其 周围有装在L行软铁架上的极性交替分布的八个钕铁硼永磁体(表面磁场强度约为 0.4-1.5T),他们产生的会切磁场在放电室内壁附近提供了 0.0875T 的 ECR 共振磁场和 很强的约束磁场。适当的调节短路线和天线,可以很宽的运行参数范围把把微波功率高 效地耦合给等离子体,在石英放电室产生高密度 ECR 放电,腔壁上(角向和轴向)有 若干小孔,通过这些小孔,可用特制的波电场测试探针测量腔内的电场分布,得到腔模 式图,并可探讨腔模式对 ECR 放电特性的影响^[35]。



Fig. 2.1 Cavity coupling-multipole ECR source and its microwave input system



第一代 ECR-PEMOCVD 系统(ESPD)是三束实验室成功研制的第一台先进 ECR 辅助 MOCVD 装置。并通过等离子体的电子能量和离子能量及发射光谱研究获得了高活性氮源;创造性地提出了"ECR-PAMOCVD 可控活性低温外延技术"这一低温外延的新途径。图 2.3 是第一代 ECR-PEMOCVD 系统-ESPD 的结构示意图,除了配有腔耦合磁多极 ECR 源外,该装置还配有气路系统、真空系统及等离子体诊断系统。



1.谐振腔 2.石英放电室 3.反应室 4 装样室 5.分子泵 6.机械泵 7.样品架 8.样品 9.氦气瓶 10 氢气发生器 11TMG 源(恒 温鼓泡器) 12 温控仪 13 微波源 14.天线 15 光纤 16 离子能量分析器 17 探针 18GD5-502 型双光栅单色仪 19 微机 20A/D 21 质量流量控制器 22 混气室 23 送气环 24 联动气动阀 25 机械泵

图 2.3 ECR 半导体加工装置-ESPD 装置示意图

Fig. 2.3 Schematic diagram of ECRsemiconductor processing device-ESPD

但 ESPD 装置还有很多不足之处:本底真空度只能达到 10⁴Pa,不能满足半导体工 艺要求的超高真空要求; ESPD 虽然配有了等离子体诊断设备,但由于缺乏象 RHEED 这样的薄膜生长质量的原位检测设备,所以实验研究周期长,这同样也是常规 MOCVD 的一大遗憾; ESPD 为卧式装置,而抽气系统为立式,所以气流不是很均匀;样品台不 能转动,安装样品也很困难,需要有金属压片压住样品。

在大量总结了 ESPD 实验经验的基础上,研制了第二代 ECR-PEMOCVD 装置 ESPD-U。

ESPD-U 吸取了 ESPD 设备的优点,即同样配备了腔耦合 ECR 等离子体源和等离子体诊断系统。与 ESPD 相比, ESPD-U 有下面的优点:

(1) ESPD-U 的真空度可达 3×10⁻⁷Pa, 属于高真空装置;

(2) ESPD-U 借鉴了 MBE 设备的优点,首次在 MOCVD 装置上配备了 RHEED 原 位测试系统(包括差分抽气系统及 CCD 图像处理系统),可以提供生长表面微结构信 息及实现原子尺寸的控制生长。

(3) ESPD-U 设备设备了特制的加热装置和样品转动结构,生长中样品可以转动, 因此样品生长温度是均匀分布的;

(4) ESPD-U 采用立式的反应室结构和抽气系统,气流均匀,样品容易安装。而且 生长中样品加热均匀并可转动,所以样品可以生长的均匀。

(5) ESPD-U 除了象 ESPD 一样配有反应室和装样室之外,还配有手套箱,可以用 高纯氮气保存衬底及样品;

ESPD-U 还配备了计算机控制系统,可精确控制生长参数与工艺流程,减少了人为因素对实验的影响。

所以 ESPD-U 是一台综合了 MBE 和 MOCVD 特点的先进薄膜生长设备。图 2.4 和 图 2.5 给出了 ESPD-U 的俯视全貌图和侧视图,图 2.6 为 ESPD-U 的照片。

ESPD-U 装置由耦合型 ECR 微波等离子体源、超高真空系统、检测与分析系统、样品台转动系统、配气系统、计算机数据采集与控制系统等六部分组成。

(1) 腔耦合型 ECR 微波等离子体源

与 ESPD 一样,采用可调谐振腔与波导同轴耦合系统,可实现微波与等离子体的高效(95%)耦合,产生高电离度、高活性等离子体。ESPD-U 采用的是程控微波源(2.45GHz, 1KW)。

(2) 立体式超净超高真空系统

本底真空度可达 3×10⁻⁷Pa 以上。主要包括:



 1.石英放电室 2.微波谐振腔 3 外延室 4.分子泵 5.溅射离子泵 6.RHEED 电子枪 7.CCD 成像系统 8.四极 质谱仪 9 光学窗口 10 微波天线 11H-MODE 弯曲波导 12EMDOE 弯曲波导 13 微波源 14MO 进气口 15 真空规管 16.观察窗 17 机械手 18 差分抽气系统 19 装样室 20 真空规管 21 接线柱 22 磁力送样杆 23 放气阀 24 预处理室 25 石英灯接线柱 26 气压表 27 手套箱

图 2.4 ESPD-U 俯视图 Fig. 2.4 Top view of ESPD



1.石英放电室 2 可调谐振腔 3.外延室 4.涡轮分子泵 5.溅射离子泵 6.RHEED(电子枪)7.CCD 成像系 . 统 8.四极质朴仪 9 光学测量窗口 10 加热器 11 温控仪 12 温控电源 13 微波传输系统 14 氮气及氢气进 气口 15 样品台转动机构 16 样品台升降器 17 差分抽气系统

图 2.5 ESPD-U 剖视图

Fig. 2.5 Sectional elevation of ESPD-U

① 主真空室(即反应室):主要进行薄膜生长和生长过程中的原位检测。

② 装样室和手套箱:经过常规化学处理的衬底在充满高纯氮气的手套箱内进行解 离和装片,保证衬底免受大气污染。装样室与主真空室之间通过磁力传送带和机械手在 真空下进行样品和衬底的交换。

③ 实时监控系统

带差分抽气系统的 RHEED 及 CCD 图像处理系统,用于原位测量样品表面微结构 及生长速率。

④ 四极质谱议,用于检测反应离子成分及本底真空残余气体成分; RHEED 和四极 质谱仪共用一个差分抽气泵组。

⑤ 主真空室还配有真空、电磁、光学等各种测试窗口,方便地接入各种测试仪器。

(3) 样品台转动机构及高精度温控系统(1000±1℃)

样品台由电机控制可以旋转(0-200转/分钟),保证了气流和温度的均匀分布。

(4) 配气系统

配气系统主要由 MO 源配气系统、高纯氮气/氢气配气系统及尾气处理系统组成(自 已组成,见图 2.7)其设计方案为:

 配气管道均选用进口的内抛光不锈钢管,并且拐弯处一般用弯管道弯成圆角, 所以 MO 气体在管壁的吸附少,流动通畅。

② 反应及配气系统等,除石英杯和反应室的大法兰之间是氟胶密封之外,其余均为金属密封,大大提高了反应室的本底真空度和配气管道的密封性。各个反应气体在进入反应室之前均经过混气室,使得各路气体混合均匀。

③ 所有的 MO 源管道在进入反应室之前均采用 VENT/RUN 配气方式,并且气动阀 至混气室,以及混气室至反应室的管道设计的特别短,以保证所需要的 MO 气体能尽量 地切换到反应室,并且切换前的流量已经稳定在设定值。

MO 源选用的高纯氢气发生器所产生的纯度在 6N(即 99.9999%)以上的氢气做载 气。

④ 在各 MO 源出气口至反应室之间的所有管路及阀门等元件上均缠有烘烤带,使 得管路温度保持在 MO 源的温度之上,以防止 MO 气体凝结在管路内而无法送入反应室。

ECR-PEMOCVD 低温生长技术具有下面的特点:

(1) 外延生长时,对化学活性相对较大的反应粒子分别活化。

(2) 装置上采用具有可调谐振腔和磁多极场位形的耦合型 ECR 微波源等离子体,其关键是提供一个具有高活化功能无离子损伤的等离子体。活性粒子(原子及原子态离子)的产生源于能量大于其分子键的电子与碰撞而产生的激发、电离和离解过程。这种腔耦

合型 ECR 微波等离子体源的产生的非磁化等离子体其电子能量分布有一个高能电子"尾巴",有利于反应粒子的活化;其离子温度低(<2ev),等离子体空间电位低于离子损伤的阈值 35v。通过控制等离子体源的运行参数来控制电子能量分布获得一个高活化无离子损伤反应粒子源。

(3) 采用差分抽气结构,使 RHEED 对外延室工作气压的要求出 10⁻³Pa 提到 10⁻²Pa。 因而在外延室气压不高于 5×10-2Pa 时,可通过 RHEED 实现原子尺寸控制生长的原位实 时检测。用计算机数据采集与控制系统整个外延系统的运行。



图 2.6 ESPD-U 的照片 Fig. 2.6 The picture of ESPD-U

综上所述, ECR 放电的特点是:

(1) 等离子体密度高(10¹¹-10¹³cm⁻³), 电离度高(>10%);

(2) 运行气压低(1-10⁻³Pa);

(3) 可行成大面积,均匀等离子体;

(4) 无电极、高活性,易形成多电荷离子和负离子;

(5) 可稳态运行,设备简单,效率高,参数易于控制。

正是由于以上的特点,使得 ECR 放电等离子体有着直流和射频放电无法比拟的特点^[15]:

(1) 高速率获得纯净、高化学活性的物质;

(2) 低能离子降低了基片的表面的损伤;

(3) 通过控制轰击基片的离子能量,获得其它方法难以得到的高能亚稳态相结构;

(4) 反应粒子活性高,在低温甚至室温下即可沉积薄膜,并可是实现晶体的取向生长;

(5) 低压下的反应放电方向性好,是亚微米刻蚀工艺的优良源种;应用于离子源技术,延长了源的运行寿命,能稳定供应各类活性离子,以实现宽束强流输出,并且可以获得多电荷态和负离子。



 1.超高氢气发生器 2.高纯氮气瓶 3.气压表 4.高真空手动截止阀 5.单向阀 6.MO 源气瓶(鼓泡器) 7.恒温箱 8.减压器 9.质量流量控制器 10.联动气动阀 11.蝶阀 12 混气室 13 机械泵 14.谐 振腔 15.石英放电室 16.MO 源喷嘴 17.可转动样品台

图 2.7 ESPD-U 配气系统

Fig. 2.7 Gas input system of ESPD-U

2.3 RHEED 原位检测系统

本实验采用的检测方法是原位高能电子衍射(RHEED)和 X 射线电子衍射(XPS)。 通过利用 RHEED 原位检测可以实时监控处理的效果,从而确定处理最佳时间和温度。

发射高能电子衍射(Reflect High Electron Diffraction, RHEED)是近年随着 MBE 的 发展而发展起来的,它是研究样品表面结构的有力工具。

电子束不能穿透大块的晶体,对较厚的样品的表面研究,可以采用发射电子衍射的 方法。其特点是:

(1)一束直径较细的高能电子束照射到被分析样品表面,通过表面反射而形成电子 衍射图像,可以进行传统的X射线衍射分析所不能完成的样品表面结构观测和测定。

(2) RHEED 所用的加速电压为 10⁴-10⁶ev,所对应的波长对分析薄膜的结晶性非常有利,可以获得较多样品的表面微结构信息,如表面重构,生长模式,晶向和晶质等。由于高能电子束以几乎平行于被分析样品表面的极小角度入射,入射电子对表面的损伤特别小。

2.3.1 电子衍射的原理

如果将电子当作德布罗意物质波来考虑,则可将在 X 射线中运用很成功的衍射原理 用于 RHEED 中^[36],对于波长为λ的电子波,满足于布拉格条件:

2dsinθ=nλ	(2.1)
	· (4, 1)

上式中 d 为原子面间距; λ 为波长; θ 为高能电子束与样品之间的夹角。 若只考虑一级衍射, n=1,则:

$$2d\sin\theta = \lambda$$
 (2.2)

当 θ 很小时,近似于 sin $\theta=\theta$,则:

$$2d\theta = \lambda$$
 (2.3)

$$\tan 2\theta = 2\theta = S/L \tag{2.4}$$

上式中 L 为样品到胶片或者荧光屏的距离; S 为一级衍射斑点到中心的距离。该近 似使得 S/L 计算是偏小 0.14%。

将 20=S/L 带入上式可得:

$$d=L\lambda/S$$
 (2.5)

在 RHEED 装置的参数 L、λ 已给定的时候,根据屏幕上侧得的条纹间距可以得出 晶面间距 d 的大小。

根据德布罗意波长 λ 与电子的动能 P 之间的关系式^[36]:

$$\lambda = h/P$$
 (2.6)

式中h为普朗克常数。根据狭义相对论的能量公式:

$$E = E_k + E_0 = (P^2 C^2 + E_0)^{1/2}$$
(2.7)

其中 $E_0=m_0C^2=0.51$ Mev,为电子的静止能量; Ek 为电子的动能,它与电子的加速 度电压 U (单位为伏特 V)之间的关系为:

$$E_k = UeV$$
 (2.8)

由(2.5)-(2.7)式可得波长为λ与加速度U有如下的关系:

$$\lambda = 12.26/(U+1 \times 10^{-6} U^2)^{1/2}$$
 (2.9)

其中 U² 是与相对论有关的修正项,电压越高它的影响就越大。使用的电子束的加速度电压为 19KV,故电子束的波长为 0.088 Å。

2.3.2 RHEED 的应用

本实验所用的 RHEED 装置如图 2.9 所示, RHEED 装置主要由电子枪(G)、高压 电源、荧光屏(SS)和 CCD 等部分组成。电子枪灯丝(F)发射的电子流经栅压(A2) 聚焦,由高压阳极(A2)引出,再经偏转电极 d1、d2 调节,由狭缝 S1 除射,然后经过 校准电极(A3),由偏转电极 D3、D4 调节之后入射到样品(S)表面,然后在荧光屏上 形成衍射图像。该电子枪在长聚焦电子枪,其聚焦点聚在荧光屏上。荧光屏上的 RHEED 图像由 CCD 相机传递到监视器上,由电脑对图像进行采集处理。



G:电子枪 F: 灯丝 A1:栅压 A2:阳极 A3:校准 d1-d4: 偏转电极 S1:Φ1mm 狭缝 S2: Φ2mm 狭缝 S: 样品 SS: 荧光屏 图 2.9 RHEED 装置示意图

EL 2.7 NICCU 发且小息团

Fig.2.9 Sketch map of RHEED device

RHEED 实验的条件如下所示:

真空度高干 1×10⁻³Pa: 样品中心到荧光屏的距离为 L:315mm, 荧光屏的尺寸为: Φ750mm, 阳极加速电压: 19KV(对应电子束的波长: λ=0.088 Å): 电子束流: 40-50uA。

用 RHEED 可以做表面动态观测,进行晶体生长动力学过程研究,还可以进行原子 结构的分析、晶格常数测定,并可通过衍射图像分析晶体缺陷。

(1) 原子结构分析

通过 RHEED 图像,可以得出下面有用的信息:

	140. 5				
Tab.2.1 The analyse of RHEED					
	North North			>~<	
RHEED 图像	\underline{A}	<u>11 11</u>	<u>1111</u>		
表面特征	表面脏或多晶	单晶表面平整	单晶表面有起 伏	单晶表面有突 起	

Tab 21 RHFFD 图像分析

① 清洁表面和有序吸附层的结构分析。如果 RHEED 图像是条文状的,则说明样 品表面原子排列是有序的,样品表面非常平整,如果 RHEED 图像是点伏状的,则说明 样品表面不是非常平整,有局部的突起;如果 RHEED 图像模糊不清,则说明表面非常 粗糙,电子束已经被多次发射。

② 判别单晶和多晶。一般来说,对于 RHEED 图像是条纹和点伏的,可以判断是 单晶:如果是环状的,样品为多晶。

③ 确定样品表面是否重构。通过比较计算不同样品表面的晶格常数可以推断表面 是否重构。由于不同材料的表面结构不同,所以对不同的材料,要加以区别对待。表 2.1 给出了不同图像代表的表面形貌。

(2) 晶格常数测定

ECR-PEMOCVD 系统配置的软件处理系统可以分析 RHEED 条纹的间距变化。

若测得荧光屏上 RHEED 的条纹间距为 S (单位为 mm)则可得 RHEED 系统所测量 的晶面间距为:

$$d=\lambda L/S \tag{2.10}$$

代入 RHEED 实验参数,可得:

$$d=27.72/S(\dot{A})$$
 (2.10)

为了获得 RHEED 图像的条纹间距 S,可以在 RHEED 图像中合适的位置做一直线 (如图 2.10 所示),得出横向光强的分布情况(如图 2.11 所示)





Fig. 2.10 The brightness distribution of RHEED stripes can been got by line of images



Fig.2.11 The brightness distribution of RHEED stripes on the line marked in fig. 2.10.

(3) 表面晶相测定







Fig. 2.12 The data on $[11\overline{2}0]$ direction

通过采集 SiC[1120] 和[1100]两个方向的 RHEED 图像,可以获得 SiC 表面晶相结构, 过程如下所示:

① 拍摄[1120] 和[1100] 两个方向的 RHEED 图像。

② 利用软件处理 RHEED 图像,获得表面相对强度,如图 2.12-2.13 所示。

③ 选择强度最亮的点,记录其横坐标值。[1100]方向记为 S₁₁、S₁₂、S₁₃; [1120]记为 S₂₁、S₂₂、S₂₃。

④ 通过取平均值的方法获得条纹的平均间距,如下式所示。

$$\Delta s_1 = (s_{13} - s_{11})/2 = (365 - 38)/2 = 163.5$$
 (2.11)

$$\Delta s_2 = (s_{23} - s_{21})/2 = (295 - 105)/2 = 95$$
 (2.12)

⑤ 将式 2.11、2.12 代入 2.10 式,可得[1120] 和[1100] 两个方向晶格面间距为:

$$\mathbf{d_{sl}} = 27.72/163.5 = 0.169 \tag{2.13}$$

$$d_{s2}=27.72/163.5=0.2917 \tag{2.14}$$

⑥ 设 SiC[1120] 和[1100] 方向晶格间距的理论值为 D_{s1}、D_{s2},则

$$D_{s1}=0.154, D_{s2}=0.2672$$
 (2.15)

通过晶相求解公式可得:

(X×Y) =(d_{s1}/D_{s1}×d_{s2}/D_{s1})=(0.169/0.154×0.291/0.2672)=(1.097×1.08) 约为(1×1)结构。

2.4 本章小结

本章主要介绍了一下内容:

(1) 介绍了 ECR-PEMOCVD 系统。与第一代 ECR-PEMOCVD-ESPD 系统相比第二 代 ECR-PEMOCVD 系统不仅真空度可以达到 10⁻⁷Pa,而且由于配备了原位检测系统可 以实时的监控薄膜的生长状态,为氢等离子体处理提供了有利的工具。

(2) 介绍了反射高能电子衍射(RHEED)原理及应用。用 RHEED 可以做表面动态 观测,进行晶体生长动力学过程研究,还可以进行原子结构的分析、晶格常数测定,并 可通过衍射图像分析晶体缺陷。

3 氢等离子体处理反应机理及影响参数

氢等离子体处理效果与等离子体工艺参数,如压强、处理时间、辐射功率等密切相 关。分析氢等离子体反应机理及影响参数对提高处理效果意义重大。

3.1 氢等离子处理反应机理

在等离子体中存在下列物质:被加速而处于高速运动状态的电子;处于激发状态的 中性原子、分子;离子化的原子、分子;解离反应过程生成的紫外线;未反应的原子和 分子^[37]。当从中性原子中除去一个价电子,形成正离子和自由电子。等离子体状态中, 在电场中加速运动的电子和离子具有很大的动能,可以更好的除去表面的氧和残留的碳 等杂质。等离子体利用的是在 0.13~13.3Pa 的低真空条件下生成的离子,其通过等离子 体轰击表面产生的一系列反应,如溶化相的扩散,快速的外延再结晶,伴有新相产生的 表面迅速固化,与衬底材料的反应或化合等,达到改善表面特性的目的^[38]。

氢等离子体处理过程中起主要作用的是氢原子,处于激发状态的氢原子具有较高的 能量,因此易于与物体表面分子反应形成新的物质,如水、碳氢化合物等。而由于 ECR-PEMOCVD 系统产生的氢等离子体中离子能量较低(<2eV),物理效应较弱,因 此氢等离子体与 SiC 表面的反应以化学反应为主,即氢原子是选择性的与表面的碳或氧 反应。其中氧、碳与氢发生反应的方程式如下:

$$C_{x}Si-OH+2H \rightarrow C_{x}Si-H+H_{2}O\uparrow$$
(3.1)

$$C_x + H_y \rightarrow C_x H_y \uparrow$$
(3.2)

等离子体条件下上述反应在 200℃下即可顺利进行。所以采用低温等离子处理是合适的。

3.2 等离子体处理的影响因素

3.2.1 流量和功率

秦福文等人^[35]研究了氢等离子体的放电光谱特性,如图 3.1 所示。研究表明: 在压强 4×10⁻¹Pa,微波功率 500W 下, 在 4000-8000 Å 内有三个较强的氢原子谱线。这说明在这 个条件下氢等离子体含有大量的激发态氢原子。 另外,他们发现单从产生氢原子数量上讲,提高微波功率有利于加快清洗速度。

王富国等人^[39]利用郎缪探针法测定了氢气流量和微波功率对影响氢气放电的影响。 郎缪探针法由伸入等离子体内的导体做为探针,向它施加电压,通过测定探针电流,得 到电流-电压(I-V)曲线,从而求得等离子体的悬浮电位、空间电位、电子温度和电子 密度等参数。他们在文献[39]中详细阐述了氢气流量和微波功率对氢气放电的影响。

实验测量的等离子体气压范围是 0.1Pa-2.0Pa, 微波功率输入范围是 300W-1000W。 加在 Langmuir 探针上的扫描电压的范围是-50V-+70V。在实验过程中, 根据具体分别选 择采用 205 欧姆或者 500 欧姆的采样电阻。



Fig.3.1 Discharge chart of hydrogen plasma

实验通过控制氢气流量改变微波功率或控制微波功率后控制流量的方法测量氢气 流量和微波功率对放电的影响。

(1) 改变氢气流量对放电的影响

实验测量了在微波功率 500W、600W、800W 和 900W 时不同氢气流量。数据如图 3.2 所示。

在 500W 时,氢气流量 40-60sccm 时,电流随氢气流量的增加变化明显,反映了电 子密度在这个区间随氢气流量的增加变化明显。当氢气流量超过 60-80sccm 时,流量对 氢气放电的影响不明显,反映了电子密度在这个区间随氢气流量的增加不明显。

由于缺乏必要的硬件和软件设备,无法重复上述实验,本课题借鉴了王富国等人的 上述结论。本课题实验发现,当氢气流量低于 50sccm 时,氢气放电较为困难,而高于



60sccm 时,氢气发生器将无法正常运转。所以在结合前人的研究成果和现有的条件基础上,设定了氢气流量为 60sccm。



⁽²⁾ 改变微波功率对氢气放电的影响

他们^[39]在氢气流量为 80sccm 和 50sccm 时,测定了微波功率为 400、500、600、700、 800、900 时的氢气放电情况。

由图 3.3 的(I-V)特性曲线可发现,在低功率时,电流随微波功率的增加明显增加, 反映了电子密度在这一区域随微波功率增加变化明显;当功率较高时,电流随微波功率 的增加变化不明显,反映了电子密度在这一区间随功率的增加变化不明显。

依据他们的实验数据和结合实际的实验条件,设定微波功率为 650W。



3.3.2 温度和时间

在控制气体流量(60sccm)和微波功率(650w)的条件下对处理时间及温度做了研究。采用在不同的温度下处理不同的时间的方法,分别获得各个温度下表面形貌随处理时间的变化情况

(1) 处理时间对表面形貌的影响

在已有的文献中,还没有人涉及等离子体处理随时间的变化情况,利用已有的实验 条件,在 200℃下对 SiC 表面做了等离子体处理,处理时间分别为 3 分钟、6 分钟、9 分钟、12 分钟、15 分钟、18 分钟。并对各个处理时间内的表面做了 RHEED 采样。

(2) 处理温度对表面的影响

处理温度是影响处理效果的一个主要因素,有人曾证明 200℃等离子处理的效果比 700℃等离子处理的效果要好,但其变化趋势没有作出详细的描述,本实验中分别对 200℃、300℃、400℃、500℃等温度下表面形貌随处理时间的变化做了研究。

处理过程如下:

(1) 传统 RCA 清洗。

(2) 不同温度下等离子体处理

处理前为了保证腔内没有其它气体,一般采用加热前通氢气的方法。并且在处理完成后,也采用低流量(40sccm)的氢气保护降温(如果有下一步实验的情况下)。

3.3 本章小结

本章节主要介绍了本课题的氢等离子体反应的机理和影响因素。

(1) 介绍了氢等离子体反应的机理。由于 ECR-PEMOCVD 氢等离子体处理系统可 以提供低电离能、高活性的氢原子,表面反应主要以化学反应为主。

(2)分析了影响氢等离子体处理效果的因素。氢气放电能力随着氢气流量的增加不 断增强;当氢气流量超过 70sccm 时,氢气流量增加对放电影响不明显。微波功率的增 加将有利于等离子体放电,当微波功率超过 700W 时,对等离子体放电影响不明显。在 本实验条件的基础上,接合对压强和流量对放电影响,初步定下了对实验所用的实验参 数。流量 60sccm, 微波功率 650W.

(3) 本实验在总结前人工作的基础上,结合自身实验条件,分别对不同温度和时间 下等离子体处理的效果做了分析。

4 表面形貌的工艺控制

在第三章节中,研究分析了影响等离子体处理效果的主要因素,并提出了控制氢气 流量和微波功率,研究处理温度和处理时间对 SiC 半导体表面处理影响的实验方案。

4.1 处理时间的影响

4.1.1 RHEED 数据采集

SiC 样品在经过传统湿法清洗后放入 ECR-PEMOCVD 仪器中,腔内真空度为 7×10⁴Pa,迅速向腔内通流量为 40sccm 的氢气 15 分钟,目的是排尽腔内残留的气体。 停止通氢气,等真空度达到 10⁴Pa 后,开启 RHEED 原位检测系统,采集处理前表面形 貌图。然后升温到 200℃,升温过程中采用通低流量氢气的方式,防止表面被其它杂质 污染。等到温度稳定后,氢气升为 60sccm,等离子体放电,放电时间间隔 3 分钟, 微波 功率为 650W,记录每个时刻的 RHEED 图像。

经等离子处理图像如图 4.1-4.6 所示,其中图 4.1-4.6 分别代表氢等离子体处理 3 分钟、6 分钟、9 分钟、12 分钟、15 分钟、18 分钟的 RHEED 图像。

在本实验中为了证明低流量氢气在 200℃不会对表面产生影响,做了有关的实验。 实验内容如下,在 200℃下通氢气 30 分钟,控制氢气流量为 60sccm。实验发现,氢气 在低温 200℃处理 30 分钟后效果不明显。分析其原因可能是在低温下,氢气很难分解出 氢原子,不能充分与表面的C或氧发生反应的缘故。



图 4.1 等离子处理 3 分钟 RHEED 图 Fig. 4.1 The image of RHEED for 3 minutes by hydrogen plasma



4.2 等离子体处理 6 分钟 RHEED 图
Fig. 4.2 The image of RHEED for 6 minutes by hydrogen plasma



图 4.3 等离子体处理 9 分钟 Fig. 4.3 The image of RHEED for 3 minutes by hydrogen plasma

图 4.4 等离子体处理 12 分钟 Fig. 4.4 The image of RHEED for 12 minutes by hydrogen plasma



图 4.5 等离子处理 15 分钟的图像图 Fig. 4.5 The image of RHEED for 15 minutes by hydrogen plasma

4.6 等离子处理 18 分钟的图像 Fig. 4.6 The image of RHEED for 18 minutes by hydrogen plasma

实验在进行中经常遇到气压达不到 10⁴Pa 的情况,通过分析发现,这是由于自动气体阀门无法完全闭合的缘故。为了解决这一问题,在进行 RHEED 原位检测时将气体阀 门手动关闭。

4.1.2 RHEED 图像分析

图 4.1 模糊、有亮点,表示 SiC 表面有污染物,表面不平整。图 4.2、图 4.3 较图 4.1 清晰,表明经氢等离子体处理 3、6 分钟后,SiC 表面的污染物逐渐消除,但清晰度还是

不高,表面还存在污染物,表面平整度不高。图 4.4 图像清晰,条纹明显,表示 SiC 表面平整、没有污染物。图 4.5-4.6 亮点增多,图像逐渐模糊,猜测是因为 SiC 表面已经 多晶化引起的,为了证明这一点,对处理 12 分钟和 18 分钟的 SiC 表面做了 XPS 分析, 如图 4.7 所示。



图 4.7 等离子体处理的 Si2p 谱图(A: 处理 18 分钟, B: 处理 12 分钟) Fig. 4.7 The photoelectron peak of 4H-SiC cleaned by hydrogen plasma(A for 18 mins.B for 12

mins)

由图 4.7 可以发现,经低温氢等离子体处理 18 分钟后,表面的 Si 的氧化物含量明 显高于处理 12 分钟后的 SiC 表面氧化物的含量。在本实验中,通过 XPS 半定量分析计 算了,两种样品表面的 O/Si 比值。XPS 分析时,为了消除表面的化学迁移以表面处的 C 为参照,发现表面迁移量为 0.3ev。将所有横坐标数据在 ORINGIN7.0 中减去 0.3 处理后, 放入 XPSPEAKFIT 中处理。处理数据时,首先要设定基线,有 linear, Shirley, Tougaard 三种,可按照实际的曲线选择不同的基线类型。当线性叫好时可选择 linear,当数据前 段和后端有明显的梯度时,可选择 shirley 等。在拟合图像时,需不断的重复和揣摩,直 到均方差达到最小值。

通过计算发现,低温氢等离子体处理 18 分钟的 O/Si 比值为 0.206,经低温氢等离子处理 12 分钟的比值为 0.099,即处理 18 分钟的氧含量高于处理 12 分钟的氧含量。

4.1.3 实验结果讨论

由图 4.1-4.7 可以发现,随着时间的增长,点伏状结构逐渐消失,线性越来越明显, 表面越来越平整。经等离子处理 12 分钟后图像成条纹状,这表明表面已经非常平整了。 当时间再延长到 15 或 18 分钟时,高能电子衍射(RHEED)图像变得越来越模糊了。

可以得出如下结论:

(1) 在 200°C下 SiC 表面随着处理 12 分钟后最平整。

(2) 等离子处理效果过程经过了一个曲线过程,曲线存在一个最大极值点(横坐标 为处理时间,处理效果为纵坐标)。

分析其主要原因可能有两个:

(1) 处理时间太长,表面受到氢等离子轰击,表面变得不再平整。

(2) 由于表面 C 反应要比 Si 快,反应使得 Si 残留在表面,影响了表面的结构。

由于 ECR 等离子体中,离子的能量较低,对 SiC 表面的损伤可以忽略,故原因(1) 存在的可能性很小。经 XPS 分析发现,低温氢等离子体处理 18 分钟的 SiC 表面氧含量 高于处理 12 分钟的氧含量,随意可以推断原因是(2)引起的。



Fig. 4.8 3D image of SiC cleaned by RCA



由图 4.7 可以发现, 经氢等离子体处理后, SiC 表面存在硅的氧化物, 这些氧化物 是在 XPS 装样过程中, SiC 表面被二次氧化引起的。与处理 12 分钟相比, 经氢等离子 体处理 18 分钟的 SiC 表面的氧化物更多。这是由于经低温氢处理 18 分钟后, 表面过量 的 C 与氢发生了反应, 表面变为了富硅面, 而硅在空气中极易被氧化, 所以表面的 Si 的氧化物较多。

由此可以推断,200°C氢等离子体处理 18 分钟后,RHEED 变得模糊是由原因(2)引起的。

通过 RHEED 自带的软件模拟了表面的 3D 图像,如图 4.8、4.9 所示。由图可以清 楚的发现经等离子体处理后的 SiC 表面平整度明显提高。

4.2 处理温度的影响

4.2.1 样品制备及 RHEED 数据采集

晶片为 10×10mm 的 4H-SiC (下面简称晶片),晶片在等离子体处理前要经过传统 湿法 RCA 清洗,清洗过程如下:

(1) 用去离子水加超声清洗数次至无明显异物。

(2) 晶片于适量浓硫酸中,80 ℃水浴 45 分钟:

(3) 用 HF 酸缓冲溶液洗 8 分钟,去离子水淋洗数次。

(4) 用1号清洗液清洗, HF 清洗, 去离子水清洗。

(5) 用 2 号清洗液清洗, HF 清洗, 去离子水清洗。

清洗后的 SiC 晶片直接方法 ECR-PEMOCVDA 腔中处理,处理参数如下:氢气处 理: 温度 200 ℃,处理时间 12 分钟,流量 60sccm。

ECR-PEMOCVD 的操作步骤如下:

(1) 开水阀至 0.2。

(2) 开总电源开关,开机械泵电源。

(3) 开氮气瓶向装样室内冲氮气,开装样室换样品。

(4) 抽装样室内真空至 10⁻¹Pa 一下。

(5)关机械泵阀门,开分子泵蝶阀,开分子泵,等红灯闪烁 3-5 次后开启分子泵。 开后面的气体阀。

(6)开反应室阀门,换样品。注意:换样品时要保证样品台降为 1.5,否则很容易 碰到样品台。

(7)加热样品。开启加热电源。设定温度和加热功率,加热功率开始不要太高,以 免损坏仪器,在 10-20内一5为一个阶段加热,超过 20后可以适当提高加热频率。

(9) 高能电子衍射(RHEED) 仪器设备要保证在真空度为 1.7×10⁻³Pa 一下开启。 关闭仪器设备的步骤与开启相反:

(1)关分子泵。

(2). 关机械泵。

(3)关总电源。

(4) 关水阀。

RHEED 设备操作如下:

(1) 开电脑,开 RHEED 软件。

(2) 开显示器,点击 system,选择化框选项,在屏幕中选择你要观察和记录的范围, 点击右键确认。点击选择点选项,在屏幕中央点击右键确认。点击 start,开始记录数据, 记录数据时,点击 draw 选项,然后马上点击 pause,等到按钮由灰色变为黑色后,点击 保存按钮,保存图像。

(3) 记录过程中,可以旋转样品平台,观察不同方向的 RHEED 图像。

SiC 样品在经传统湿法清洗后放入 ECR-PEMOCVD 仪器中, 腔内真空度为 7×10⁴Pa, 迅速向腔内通流量为 40sccm 的氢气 15 分钟,利用原位 RHEED 采集表面形 貌图。然后升温到 300℃,通氢气 60sccm,等离子体放电,微波功率为 650W,每个 3 分钟记录 RHEED 图像。记录图像如图 4.10-4.13 所示。



图 4.10 传统湿法清洗 SiC 表面 RHEED 图 4.11 300℃等离子体处理 2 分钟 Fig.4.10 The RHEED image of Fig.4.11 The RHEED image of SiC SiC surface cleaned by RCA surface cleaned by hydrogen plasam for 2 mins



图 4.12 300℃等离子体处理 5 分钟 Fig.4.12 The RHEED image of SiC surface cleaned by hydrogen plasam for 5 mins

图 4.13 300℃等离子体处理 7 分钟 Fig.4.13 The RHEED image of SiC surface cleaned by hydrogen plasam for 7 mins

400℃处理的步骤与 300℃相似,升温前,向腔内通 45sccm 氢气 15 分钟,利用原 位 RHEED 采集表面形貌图。然后升温到 400℃,通氢气 60sccm,等离子体放电,微波 功率为 650W,每个 3 分钟记录 RHEED 图像。记录图像如图 4.14-4.16 所示。



(a) SiC[11-20]方向的 RHEED 图像
 (b) SiC[1-100]方向的 RHEED 图像
 图 4.14 传统湿法清洗 SiC 表面 RHEED 图像
 Fig.4.14 The RHEED image of SiC surface cleaned by RCA



(a) SiC[11-20]方向的 RHEED 图像 (b) SiC[1-100]方向的 RHEED 图像 图 4.15 400℃等离子处理 4 分钟 RHEED 图像

Fig. 4.15 The RHEED images of SiCsurface cleaned by hydrogen plasma for 4 minutes at 400°C



(a) SiC[11-20]方向的 RHEED 图像
 (b) SiC[1-100]方向的 RHEED 图像
 图 4.16 400℃等离子处理 6 分钟 RHEED 图像

Fig. 4.16 The RHEED images of SiC surface cleaned by hydrogen plasma for 6 minutes at 400°C

取出晶片将另外一片放入 ECR-PEMOCVD 仪器中, 腔内真空度为 7×10⁴Pa, 迅速 向腔内通流量为 40sccm 的氢气 15 分钟,利用原位 RHEED 采集表面形貌图, 然后升温 到 500℃,通氢气 60sccm,等离子体放电, 微波功率为 650W, 每个 2 分钟记录 RHEED 图。

只经过传统湿法清洗 SiC 表面 RHEED 图像如 4.17 所示。在 500 C下处理 2、4、6、 分钟的图像如图 4.18、4.19、4.20 所示。



(a)SiC[11-20]方向的 RHEED 图像
 (b)SiC[1-100]方向的 RHEED 图像
 图 4.17 湿法清洗的 RHEED 图像
 Fig. 4.17 The RHEED images of SiC surfaces cleaned by RCA

处理过程中的气体压强为 3Pa。RHEED 分析时的真空度为 10⁴Pa。在数据采集时, 主要观察一个方向的 RHEED 图像变化情况。



(a) SiC[11-20]方向的 RHEED 图像
(b) SiC[1-100]方向的 RHEED 图像
图 4.18 500℃等离子处理 2 分钟 HEED 图像
Fig. 4.18 The RHEED images of SiC surface cleaned by hydrogen plasma for 2 minutes at 500℃

在处理过程中可以通过控制 ECR 谐振腔长度获得最佳的放电效果。达到最佳放电效果的标准是:放射电流小(小于 20mA),电弧亮度大(呈现白色)。



(a) SiC[11-20]方向的 RHEED 图像 (b) SiC[1-100]方向的 RHEED 图像 图 4.19 500℃等离子处理 4 钟 RHEED 图像

Fig.4.19 The RHEED images of SiC surfacec cleaned by hydrogen plasma for 4 minutes at 500°C

通过多次的实验发现,不同的晶圆,即使相同的晶圆经过不同的湿法处理后,其表 面的形貌和表面污染物的含量会不同,所以应对不同的表面形貌采取不同的处理时间。



(a) SiC[11-20]方向的 RHEED
 (b) SiC[1-100]方向的 RHEED 图像
 图 4.20 500℃等离子处理 6 分钟 HEED 图像
 Fig.4.20 The picture of RHEED for 6 minutes at 500℃

4.2.2 RHEED 图像分析

图 4.10 图像模糊、有亮点,表明在 300℃处理前,SiC 表面有污染物,表面不平整。 图 4.11 较图 4.10 清晰,表明 300℃经氢等离子体处理 2 分钟后,SiC 表面的污染物逐渐 消除,但清晰度还是不高,表面还存在污染物,表面平整度不高。图 4.11 图像清晰,条 纹明显,表明 SiC 表面平整、没有污染物。图 4.13 亮点增多,图像逐渐模糊,表明 SiC 在经 300℃氢等离子体处理 7 分钟后,表面已经多晶化,表面已经不平整。

图 4.14 图像模糊、有亮点,表明在 400℃处理前,SiC 表面有污染物,表面不平整。 图 4.15 图像清晰,有亮的条纹,表明 SiC 表面平整度提高。图 4.16 图像模糊,表明 SiC 在经氢等离子体处理 7 分钟后,表面已经多晶化,表面已经不平整。表明 SiC 经 400℃ 氢等离子体处理 6 分钟后,表面已经多晶化,表面已经不平整。

图 4.17 图像模糊、有亮点,表明在 500℃处理前,SiC 表面有污染物,表面不平整。 图 4.18 图像清晰,有亮的条纹,表明 SiC 在经 500℃氢等离子体处理 2 分钟后,表面污 染物消除,表面的平整度提高。图 4.19 图像模糊,表明 SiC 在经氢等离子体处理 4 分钟 后,表面已经多晶化,表面已经不平整。图 4.20 图像更加模糊,表明 SiC 经 400℃氢等 离子体处理 6 分钟后,表面已经多晶化,表面已经不平整。 4.2.3 实验结果与讨论

本课题在 300℃、400℃和 500℃对 SiC 表面做了氢等离子处理,实验结果如下:

(1) 300℃时,SiC表面在氢等离子体处理5分钟后,图像变得清晰,点状消失,线性明显;当超过5分钟后,图像变得模糊,点状增多,线性逐渐消失。

(2) 400℃时,SiC表面经氢等离子处理4分钟后,图像变的清晰,线性明显。处理 6分钟后,图像变得模糊,点状增多,线性逐渐消失。

(3) 500℃时,氢等离子处理2分钟后,图像变得清晰,点状消失,线性明显;当超过2分钟后,图像变得模糊,点状增多,线性逐渐消失。

从以上结果中推到出如下结论:

(1) 经等离子体 400°C下处理 5 分钟后, SiC 表面达到最佳效果。

(2) 经等离子体 400°C下处理 4 分钟后, SiC 表面达到最佳效果。

(3) 经等离子体 500℃下处理 2 分钟后, SiC 表面达到最佳效果。

虽然处理时间随着处理温度的升高不断降低,但根据以前的研究,SiC 氢表面覆盖 率随着温度的升高不断降低^[15]。本论文从工艺难度和氢覆盖率方面考虑,采用低温氢钝 化的方法。

5 SiC 低温氢等离子体处理效果

热氧化工艺制作的 SiC N-MOSFET 的反型沟道电子迁移率与其体迁移率比起来相差甚远。大量实验结果表明,迁移率过低的主要原因有两个: SiO₂/SiC 界面态密度较高和表面的粗糙度。高的界面态密度主要是 SiC 表面存在碳等杂质和 SiC 表面选个键低引起的。如何消除 SiC 表面的污染物,降低表面的粗糙度,成为了制备高迁移率 MOSFET 器件的关键。本课题在研究氢处理工艺参数的基础上,研究了低温氢等离子体对表面的处理效果。

5.1 等离子体对表面污染物的消除效果

商品化的 SiC 表面的污染物主要包括: 自然氧化物、有机物、金属杂质、颗粒等等。

金属沾污在硅片上是以范德华引力、共价键以及电子转移等三种表面形式存在的。 这种沾污会破坏薄氧化层的完整性,增加漏电流密度,影响 MOS 器件的稳定性,重金 属离子会增加暗电流,主要以结构缺陷或雾状缺陷存在。

有机物污染是指那些包含碳的物质,几乎总是同碳自身及氢结合在一起,有时也和 其他的元素结合在一起。有机物污染的一些来源主要包括细菌、蒸汽、清洁剂、溶剂、 何潮气等。在特定的工艺条件下,微量的有机物污染可以降低栅氧化层材料的致密性。 工艺过程中,有机物给半导体表面带来的问题主要是表面的清洗不彻底。这种情况使得 诸如金属杂质之类的沾污在清洗之后仍完整的保留在晶片表面。

自然氧化层对半导体性能和可靠性是非常重要的,自然氧化层将妨碍其它工艺步骤。自然氧化层也包含有某些金属杂质,它们可以形成电学缺陷。自然氧化层引起的另外一个问题在于金属导体的接触区。接触使得互连线与半导体器件的源区及漏区保持电学互联。如果有自然氧化层存在,将增加接触电阻,减少甚至阻止电流流过。

本论文对表面 C 或氧等污染物的测量是基于对 SiC 表面多的 XPS 半定量分析分析。 因为X射线光电子能谱谱线强度反映了原子的含量或相对浓度,通过测定谱线强度 便可进行定量分析。出射的光电子能量与原子的种类有关,收集在一定能量上的电子的 数,就可以判断某种元素在样品中的原子百分含量。XPS谱图中峰的高低表示这种能量 的电子数目的多少,也即相应元素含量的多少。由此,可以进行元素的半定量分析。由 于各元素的光电子激发效率差别很大,因此,这种定量结果会有很大误差。同时特别强 调的是,XPS提供的半定量结果是表面3-5nm的成份,而不是样品整体的成份。在进行 表面分析的同时,如果配合Ar离子枪的剥离,XPS谱仪还可以进行深度分析。依靠离子 束剥离进行深度分析,X射线的束斑面积要小于离子束的束斑面积。此时最好使用小束 斑X光源。

XPS定量分析需要确定: 谱峰面积,如果是同一物种如O₁。或C₁。,其中的O或C有多 种不同的化学环境(谱峰是由多个不同化学环境的O或C的谱峰重叠而成),而谱峰没有很 好的分开的话,需要进行谱峰解叠,谱峰的解叠比较麻烦,一般需要确定基线,然后根 据可能的包含的谱峰数量进行拟合,拟合所得面积除以该谱峰对应的灵敏度因子(一般 以C₁。的灵敏度因子为1,其它元素特定谱峰对C₁。谱峰求得相对灵敏度因子,可以查手册, 也有以F1s灵敏度因子为1的相对灵敏度因子)得到的即是归一化的面积,用某一元素的归 一化面积除以所有元素归一化面积之和即得该元素的表面原子百分浓度(AC%).应该注 意对于有轨道-自旋分裂的谱峰(p,d,f),元素有多种化合价的情况下,分裂峰的间距对于 不同的化合价一般具有确定值的,如大多数金属的氧化态的轨道-自旋分裂峰间距与金 属态是明显不同的。再者,还要注意,除了s峰一般用Gauss对称函数拟合外,p,d,f 峰大 多用Gauss函数和Lorentz函数以一定比例混合进行拟合。最后注意拟合的时候要考虑相 应的伴峰,如很多金属氧化物的p轨道双峰之间都存在所谓的卫星峰。具体来讲XPS的 定量分析是比较麻烦,需要较好的经验和对样品本身、实验本身的信息掌握比较全面。

本论文中所用的 XPS 谱峰参考值如表 5.1 所示。

able 5.1. All of the photoelectron peaks measured in this experim						
Compositon	Bond	BE(ev)	FWHM(ev)			
	Si-O ₂	104.2	0.95			
Si-2 _p	Si-O-C	102.5	1.3			
	Si-C	101.6	1			
C-1s	<u>C-0</u>	286.1	1.68			
	C-Si	283.8	0.88			
O-1s	O-Si,O-C	532.6-535	0.8-1.5			

表 5.1 本实验测量的能谱峰位置

经湿法处理和等离子体处理 12 分钟后的 XPS 谱图如图 5.1、5.2 所示,发现经过等 离子体处理后表面的氧的含量比传统湿法清洗的表面氧含量显著降低。等离子体处理后 的表面残留的氧,分析为装样或运输过程中表面再次被氧化的结果,这中情况在其他人 的实验中也曾报告过。





图 5.2 经等离子体处理 12 分钟后的表面 xps 谱图 Fig.5.2 The photoelectron peak of 4H-SiC cleaned by hydrogen plasma for 12mins

利用表面相对原子浓度近似公式计算了 Si/O 的原子浓度比。 表面相对原子浓度近似公式^[40]为:

$$\frac{\mathbf{n}_{o}}{\mathbf{n}_{si}} = \frac{\mathbf{I}_{o}}{\mathbf{I}_{si}} \times \frac{\sigma_{si}}{\sigma_{o}} \times \frac{\mathbf{E}\mathbf{K}_{si}^{0.5}}{\mathbf{E}\mathbf{K}_{o}^{0.5}}$$
(5.1)

取 C1S=1.00, O1S=2.693, Si2p=0.817^[41]

I为 XPS 的峰的强度,以峰的面积计算(谱峰中的面积被扫描次数 SCANS 除); EK: 光电子动能。EK=*hv*-*BE*,*hv*=1486.6*ev*;

由式 5.1 可以近似得到表面的 O/Si 的原子浓度比。







对低温氢等离子体处理前的样品:

$$\mathbf{n}_{1} = \frac{\mathbf{n}_{10}}{\mathbf{n}_{15i}} = \frac{\mathbf{I}_{i0}}{\mathbf{I}_{15i}} \times \frac{\sigma_{5i}}{\sigma_{0}} \times \frac{\mathbf{EK}_{15i}}{\mathbf{EK}_{10}} = \frac{2755.1}{5351.2} \times \frac{0.817}{2.93} \times \frac{1381.4^{0.5}}{950.2^{0.5}} = 0.173$$
(5.2)

而低温氢等离子体处理后的样品的 O/Si 原子浓度比为:

$$\mathbf{n}_{2} = \frac{\mathbf{n}_{10}}{\mathbf{n}_{15i}} = \frac{\mathbf{I}_{10}}{\mathbf{I}_{15i}} \times \frac{\mathbf{E}\mathbf{K}_{15i}}{\mathbf{E}\mathbf{K}_{10}} = \frac{1204}{4078} \times \frac{0.817}{2.93} \times \frac{1382^{0.5}}{950.9^{0.5}} = 0.099$$
(5.3)

由此可以发现经过等离子体处理的表面氧的含量显著减少。 湿法处理和等离子体处理 12 分钟后的 Cls 谱峰如图 5.3、5.4 所示。 通过分析发现传统湿法处理的 SiC 表面 C1s 能谱存在明显的高能端尾巴。这个高能 尾巴前人分析为 C/C-H 污染物^[42]。在制备 MOS 结构时表面的 C/C-H 污染物很容易造成 高的界面态浓度,不利于制备高沟道迁移率的 MOS 结构。





等离子体处理后的结果如图 5.4 所示。发现经在等离子体处理后 Cls 的高能端尾巴 消失。同时发现未经等离子体处理的 Cls 峰相对与等离子体后的 Cls 迁移了 0.6ev,这 是由于表面存在 C/C-H 化合物造成的^[43]。



Fig. 5.6 The Si2p photoelectron peak of 4H-SiC cleaned by hydrogen plasma

湿法处理和等离子体处理 12 分钟的 Si2p 谱峰如图 5.5、5.6 所示。通过对比发现湿法处理的 SiC 表面 SiO_x 的含量明显高于等离子体处理 12 分钟后的 SiO_x 的含量。这主要 是因为表面被 H 钝化的缘故。

5.1 等离子体与表面结构

采用本论文 2.3.2 章节中的提到的处理方法,计算了经低温氢等离子体处理 12 分钟 后的 SiC 表面晶格结构。

其中 SiC[1120] 和[1100] 两个方向的 RHEED 图像如图 5.7、5.8 所示。

对图 5.7、图 5.8 亮度采样的结果如图 5.9、5.10 所示。

[1120] 和[1100] 方向的条纹间距分别为 As, 和 As, 。

由式 2.10-2.15 可得:

$$\Delta s_1 = (s_{13} - s_{11})/2 = (365 - 38)/2 = 163.5$$
(5.4)

$$\Delta s_2 = (s_{23} - s_{21})/2 = (295 - 105)/2 = 95$$
(5.5)

$$\mathbf{d}_{2}=27.72/s_{2}=0.2917\mathbf{A}$$
(5.7)

SiC 晶面间距的理论值为: D_{1s}=0.15404, D2=0.2917.











则有:

$$\mathbf{d_{sl}}/\mathbf{D_{ls}} = 0.169/0.15404 = 1.097 \tag{5.8}$$

$$d_{s2}/D_{2s}=0.291/0.2672=1.09$$
 (5.9)

则表面晶相结构为:

 $(X \times Y) = (d_{s1}/D_{s1} \times d_{s2}/D_{s1}) = (0.169/0.154 \times 0.291/0.2672) = (1.097 \times 1.09)$

约为(1×1)结构.

表面出现了(1×1)相,即表面是非重构的。这为制造欧姆接触和 MOS 结构等器 件打下了良好的基础。由此推到出了等离子体体处理后的表面结构图 5.11 所示。



图 5.11 氢终结表面示意图 Fig. 5.11 The sketch of SiC surface hydrogened

5.3 等离子体处理对表面抗氧化性的影响

经低温等离子体处理的 SiC 暴露在空气中 3 个小时后, 做了 XPS 分析, 其谱图如 图 5.6 所示。

由表面相对原子含量浓度近似公式(5.1),暴露在空气中 180 分钟后,样品表面 O/Si 含量为:

$$\mathbf{n}_{1} = \frac{\mathbf{n}_{1s}}{\mathbf{n}_{1si}} = \frac{\mathbf{l}_{1s}}{\mathbf{l}_{1si}} \times \frac{\mathbf{s}_{si}}{\mathbf{s}_{0}} \times \frac{\mathbf{E}\mathbf{K}_{1si}}{\mathbf{E}\mathbf{K}_{1o}} = 0.102$$
(5.2)

由图可以发现, 经等离子体处理的 SiC 表面, 暴露在空气中 180 分钟与暴露在空气 中 10 分钟相比, 没有明显的变化, 数据如表 5.2 所示。由此可以得出, 经低温氢等离子 体处理后, SiC 表面的抗氧化性显著提高。

经湿法 RCA 清洗后的 SiC, 暴露在空气中 180 分钟后, 其表面 O/Si 含量为:

- 46 -

$$n_{2} = \frac{n_{2o}}{n_{2s_{i}}} = \frac{I_{2o}}{I_{2s_{i}}} \times \frac{\sigma_{s_{i}}}{\sigma_{o}} \times \frac{EK_{2s_{i}}^{0.5}}{EK_{2o}^{0.5}} = 0.195$$
(5.3)

明显高于经低温氢等离子体处理 SiC 表面 O/Si 的比例。



图 5.12 等离子体处理的 SiC Si2p 谱图: (A,暴露在空气中 10 分钟后, B,暴露在空气中 180 分钟后)

Fig. 5.12 The Si2p photoelectron peak of 4H-SiC cleaned by hydrogen plasam: (A:exposed on air for 10 mins, B exposed on air for 180 mins)

表 5.2 不同清洗工艺的抗氧化性能对	北	÷
---------------------	---	---

Table. 5.2	The com	parison of	f Oxidation	Resistance	between	different	: treatmeant	ways
------------	---------	------------	-------------	------------	---------	-----------	--------------	------

处理方法	暴露时间	O/Si 比例
	10 分钟	0.173
祉法 KCA 消沈	180 分钟	0.195
	10 分钟	0.099
低温 200 C等离于体育统	180 分钟	0.102

5.4 等离子体处理与 SiC MOS、欧姆接触

5.4.1 影响 SiC MOS、欧姆接触性能的因素

MOS 结构是集成电路最基本的单元,其性能的好坏直接关系到整个电子器件的性能。它的一个重要性能指标是沟道迁移率。其主要影响到晶体管的两个性能:

(1)和载流子浓度一起决定半导体材料的电导率(电阻率的倒数)的大小。迁移率 越大,电阻率越小,通过相同电流时,功耗越小,电流承载能力越大。由于电子的迁移 率一般高于空穴的迁移率,因此,功率型 MOSFET 通常总是采用电子作为载流子的 n 沟道结构,而不采用空穴作为载流子的 p 沟道结构。

(2)影响器件的工作频率。双极晶体管频率响应特性最主要的限制是少数载流子渡越基区的时间。迁移率越大,需要的渡越时间越短,晶体管的截止频率与基区材料的载流子迁移率成正比,因此提高载流子迁移率,可以降低功耗,提高器件的电流承载能力,同时,提高晶体管的开关形影速度。低的沟道迁移率会降低电子或空穴的反应速度,增加器件的动态损耗。

影响 MOSFETs 沟道迁移率的因素主要是界面态和表面粗糙度。其中,界面态密度 决定了沟道迁移率的最大值,而表面粗糙度散射则制约着高场下的电子迁移率。造成高 界面态密度的原因主要是表面污染(如碳簇等)的存在^[4445]。

欧姆接触是半导体设备上具有线性并且斜率对称的电流-电压特性曲线。良好的欧 姆接触可以降低器件的电阻值,提高大功率器件的性能。影响欧姆接触值的因素主要是 界面态浓度。

用公式[21]可表示:

$$\Phi_{bn} = S (\Phi m - X_S) + C$$
(5.10)

其中0≤S≤1,当S=1时,称为肖特基界限,此时,费米能级不被钉扎;当S=0时,称为巴丁界限,此时,Φ_{bn}值等于常数C,费米能级被完全钉扎,肖特基势垒高度不随 金属功函数的而变化。实际的势垒高度介于肖特基界限和巴丁界限之间。

S 的表达式为:

$$S = S = \varepsilon_i / (\varepsilon_i + q \delta Dit)$$
(5.11)

其中 ε 为界面层的介电常数, δ 为界面层的厚度,Dit 为界面态密度。

当界面态密度很高时,它可屏蔽金属的影响,使半导体内部的势垒高度和金属功函 数几乎无关,势垒高度基本上由半导体的表面性质所决定,接触电势差全部落在两个表 面之间。造成高界面密度的原因如上所示,表面粗糙度高和 C 等污染物都是形成高界面态密度的原因。

可见降低 SiC 表面的污染物的浓度,提高 SiC 表面的平整度,是提高 SiC MOS 器件和欧姆接触性能的关键。

5.4.2 等离子体对 SiC MOS 性能的影响



Fig.5.7 The interface states distribution on 4H-SiC MOS

在马继开同学的协作写,本课题在低温等离子体处理后的 SiC 上制备了 MOS 器件。 制备工艺如下:在经过传统湿法清洗的样品 A 和低温氢等离子体处理 12 分钟的样品 B 上,用相同的工艺制备 MOS 器件,并利用 C-V 测量法计算它们的界面态密度。制备工 艺如下:1.在1150℃、干氧环境中氧化 120 分钟,然后在氮气环境下退火 30 分钟;2.在 950℃、湿氧环境中进行湿氧二次氧化退火 90 分钟;3.样品正、背面由金属铝通过特制 掩膜板蒸发至样品表面形成电极,随后在 450℃、氮气环境中合金。

其界面态分布如图 5.13 所示。

经低温氢等离子体处理后的 MOS 电容器件界面态浓度达到了 6×10¹¹cm⁻²eV⁻¹, 低于 传统湿法处理后 MOS 电容器件的界面态浓度。

5.4.3 等离子体对 SiC 欧姆接触的影响

在陈素华同学的协作写,本课题在等离子体处理后的 SiC 上制备了欧姆接触。制备 工艺如下所示: 1.样品 A、B 经 RCA 清洗; 2.样品 B 经低温 200℃氢等离子体处理 12 分钟; 3. 在样品 A、B 上沉积金属 Ti: 正面溅射 Ti, 基底真空度 10⁴Pa, 工作压强约为 1Pa, 溅射功率 300W, 溅射时间 6min, 厚度约为 200nm; 4.光刻: Ti 腐蚀液为氢氯酸 (10:1); 5.A、B 退火前 I-V 测试。

其 I-V 图如图 5.14 所示。



图 5.14 I-V 图(A: 湿法处理 B: 等离子体处理) Fig. 5.14 The I-V curve(A:for RCA cleaning,B:for hydrogen plasma cleanig)

分析发现, 经 RCA 处理的 SiC, 在沉积金属后, I-V 曲线呈现肖特基特性, 而经等 离子体处理后的 SiC, 在沉积金属后, I-V 曲线呈现欧姆接触特性, 其欧姆接触值为: 2.25×10⁻³Ω·cm²。

5.5 本章小结

利用 ECR-PEMOCVD 系统在低温 200℃下对 SiC 表面做了等离子体氢处理, 经高 能电子衍射(RHEED)分析发现等离子处理后的 SiC 表面比传统湿法处理的 SiC 表面 更加平整,表面出现了(1×1)非重构结构。XPS 分析发现在低温 200℃下氢等离子体 就可以有效除去表面的碳污染:暴露在空气中 180 分钟后发现经等离子处理的 SiC 表面 氧的含量能无明显变化,即经等离子处理的表面抗氧化能力提高。 通过低温氢等离子体处理,制备了界面态密度为 7×10¹¹ev⁻¹cm⁻² 数量级的 MOS 器件; 经低温氢等离子体的 SiC,在沉积金属后, I-V 曲线呈现出欧姆接触特性。

结 论

本文针对 SiC 氢等离子体处理技术进行了系统研究,解决了三个关键技术问题。

(1) 确定氢等离子体处理的参数

在综合前人的实验结果和结合本实验的实验条件的基础上,本课题提出了控制氢气 流量(60sccm)和微波功率(650W),研究处理温度和处理时间对氢等离子体处理效 果的影响的实验方案。经反射高能电子衍射(RHEED)原位检测表明,在低温200℃下 处理12分钟后,SiC表面出现最佳处理效果,随着处理时间增加处理效果变差,分析 其原因可能是随着处理时间的增加,SiC表面遭到了氢等离子体破坏的缘故。当处理温 度提高时,处理时间变短。300℃是处理5分钟后出现最佳效果,在400℃时处理4分 钟后出现最佳处理效果,在500℃时处理2分钟后出现最佳处理效果。虽然处理时间随 着处理温度的升高不断降低,但处理效果也逐渐变差,分析其原因可能是在高温下SiC 表面氢覆盖率显著下降的缘故。

(2) 在低温下除去了 SiC 表面 C 或氧污染物,提高了 SiC 表面的抗氧化性

经反射高能电子衍射 (RHEED)原位检测分析发现, 经等离子体处理后的 SiC 表面 呈现 (1×1)相。X 射线光电子谱 (XPS)分析发现, 传统湿法 RCA 处理后的 SiC 表 面存在 C 的污染物; 而在 200℃下经氢等离子体处理 12 分钟后, C 的污染物消失。XPS 同时发现暴露在空气中 10 分钟后 (装样时间),等离子体处理的 SiC 表面 O/Si 的含量 明显低于传统湿法 RCA 清洗的 O/Si 的含量。暴露在空气中 3 小时后, 经低温氢等离子 体钝化的 SiC 表面 O/Si 含量没有显著变化。这主要是因为表面被 H 钝化的缘故。综上 所述, ECR-MOCVD 氢等离子体系统在低温条件下就可实现常压高温氢处理的效果, 解决了高温处理的难题。

(3) 制备了低界面态浓度的 MOS 器件和良好的欧姆接触。

在同学的大力协作下,本课题在低温氢等离子体处理后的 SiC 上制备了 MOS 器件和 欧姆接触。实验分析发现: 经等离子体处理后, SiC MOS 器件的界面态浓度明显低于湿 法处理后的界面态浓度,达到了 6×10¹¹ evcm⁻² 数量级; 经等离子体处理的 SiC 在退火 前就可形成良好的欧姆接触,大大降低了工艺难度。

参考文献

- [1] Choyke W J, Matsunami H, Pensl G et al. Silicon Carbide Recent Major Advances. Springer-Verlag, 2003:12.
- [2] Bernhardt J, Schardt J, Starke U et al. Exitaxially ideal oxide-semiconduter interfaces:silicate adlayers on hexagonal (0001) and ($000\overline{1}$) SiC surfaces. Applied Physics Letters. 1999, 74(8):1084-1086.
- [3] Brown D M, Ghezzo M, Kretchmer J et al. SiC MOS interface characteristics. IEEE Trans Electron Devices, 1994, 41(4):618-620.
- [4] Chung G Y, Williams J R, Tin C C et al. Interface state density and channel mobility for 4H-SiC MOSFETs with nitrogen passivation. Appl Surf Sci, 2001, 184:399-403.
- [5] Hornetz B, Michel J, Halbritter J at al. Arxps studies of SiO₂-SiC interfaces and oxidation of 6H-SiC single crystal Si(001) and C(001) surfaces. J Mater Res, 1994, 9:3088.
- [6] Golz A, Lucovsky G, Koh K. Plasma-assisted formation of low defect density silicon carbide-silicon dioxide SiC-SiO₂ Interfaces. J Vac Sci Tchnol, 1997, B15:1097.
- [7] Afanasev V V, Bassler M, Pensl G et al. Intrinsic SiC/SiO₂ interface state. Phys Stat Sol(a), 1997, 162:321.
- [8] Afanasev V V, Bassler M, Pensl G et al. Band offsets and electronic structure of SiC/SiO₂ interface. J Appl Phys, 1996, (79) :3108-3114.
- [9] 刘恩科,朱秉升,罗晋升.半导体物理学(第六版).北京:电子工业出版社,2003.
- [10] 罗小蓉, 张波, 李肇基. 表面氢化降低 SiC/金属界面间界面态密度的机理. 电子科技大学学报. 2005, 34(3):340-342.
- [11] Senzaki J, Kojima K, Harada S, et al. Excellent effects of hydrogen postoxidation annealing on inversion channel Mobility of 4H-SiC MOSFET fabrication (1120) face. IEEE Electron Device Letter, 2002, 23(1):13-15.
- [12] Watannae S, Shigenmo M, Nakayama N et al. Silicon monhydride termination of silicon (111) surface formed by boiling water. Japanese Journal of Applied Physics. 1991, 30(12B):3575-3579.
- [13] Hallin C, Yakimova R, Interface chemistry and electrical properties of annealed Ni and Ni/Al-6H SiC structures, Inst Phys Conf. 1996, 142: 601-604.
- [14] Owman F, Hallin C, Martensson P, Janzen E. Removal of polishing-induced damage from 6H-SiC(0001) substrates by hydrogen etching. J Cryst Growth, 1996, 167:391-395.
- [15] Nagasawa Y, Ishida H. Solid-State Electron, 1990, 33:129.
- [16] Teraji T, Hara H, Kajimuraa K. Ideal ohmic contact to n-type 6H-SiC by reduction of Schottky barrier height. Appl Phys Lett, 1997, 71 (5):689-691.

- [17] 洪根深, 廖勇明, 廖伟. 通过改变费米能级钉扎效应制备6H-SiC欧姆接触的特性研究. 四川大学 学报, 2002, 39(3):492-494.
- [18] Tokuyuki T, Shiro H. control of interface states at metal/6H-SiC(0001) interfaces. Physical review B, 2004, 70 (035312):1-19.
- [19] 罗小蓉,李肇基,张波. 表面氢化对 SiC 金属接触的作用机理. 固体电子学研究与进 展,2004,24:164-167.
- [20] Tsuchida H, Kamata I, Izuml K. Infraed spectroscopy of hydride on the 6H-SiC surface. Appl Phys Lett, 1997, 7(23):3072-3074.
- [21] Hara S, Teraji T I, Okushi H, Kajimura K. Control of schottky and ohmic interfaces level by unpinning Fermi. Applied Surface Science, 1997, 117-118:394-399.
- [22] Losurdo. Study of the temperature-dependent interaction of 4H-SiC and 6H-SiC surfaces with atomic hydrogen. Appl Phys Lett, 2004, 84 (20): 4011-4013.
- [23] Maria L, modification of 4H-SiC and 6H-SiC (0001) surface through the interatction with atomic hydrogen and nitrogen, Journal of electronic materials, 2005, 34 (N4):457-465.
- [24] Tsuchida H, Kamata I, Izumi K. Infrared spectroscopy of hydrides on the 6H-SiC surface. Appl Phys Lett, 1997, 70 (23): 3072-3074.
- [25] Tsuchida H, Kamata I, Izumi K. Si-H bonds on the 6H-SiC(0001) surface after H₂ annealing. Japan J Appl Phys, 1997, 36:699-702.
- [26] Tsuchida H, Kamata I, Izumi K. FTIR-ATR analysis of SiC(0001) and SiC(0001) surfaces. mater Sci Forum, 1998, 264 - 268:351-353.
- [27] Tsuchida H, Kamata I, Izumi K. Infrared attenuated total reflection spectroscopy of 6HSiC(0001) and (0001) surfaces. J Appl Phys, 1999, 85:3569-3575.
- [28] Sieber N. Mantel B F. Seyller T et al. Hydrogenation of 6H-SiC as a surface passivation stable in air. Diamond and Related Materials, 2001, 10:1291-1294.
- [29] Seyller T, Graupner T. Hydrogen terminated 4H-SiC (1100) and (1120) surfaces studied by synchrotron x-ray photoelectronspectroscopy. Physical Review (B), 2005, 245333:1-15.
- [30] Katsunori U, Ryuichi A, Takashi T et al. 4H-SiC MOSFETs utilizing the H₂ surface cleaning technique. Electron device letters, 1998, 19(7).
- [31] Zetterling C M, Harris C I, stling M O et al. The influence of dry cleaning techniques on thermal oxides grown on 4H and 6H p-type SiC. Inst Phys Conf Ser. 1996, 142:605 - 608.
- [32] Lin M E. GaN grown on hydrogen plasma cleaned 6H-SiC substrates. Appl PhysLett, 1993, 62(7):702-704.
- [33] 徐茵, 顾彪, 秦福文. 电子回旋共振微波等离子体增强金属有机化学气相沉积外延系统与技术. 中国, ZL01101424. 5, 2003.

- [34] 宁兆元,任兆杏. 电子回旋共振(ECR)等离子体的研究和应用. 物理学进展, 1992(12):38-62.
- [35] 秦福文, RHEED 原位检测的 PEMOCVD 方法及基 GaN 薄膜低温生长研究:(博士学位论文). 大连:大连理工大学, 2002.
- [36] 陈钦生, 步字. 大学物理. 第一版. 北京:科学出版社, 2002.
- [37] 张塍. 等离子清洗的应用与技术研究。 电子工业专用设备, 2006, 6:21-27.
- [38] Piekoszewski J, Werner Z, J Langner, Walis L. Modification of the surface properties of materials by pulsed plasma beams. Surface and Coatings Technology, 1998, 106: 228 -233.
- [39] 王富国. ECR-PAMOCVD 外延生长 C-GaN 过程中等离子微参数对衬底预处理的影响:(硕士学位论文), 大连: 大连理工大学, 2000.
- [40] Bounerile Y. Correlations between X-ray photoelectron spectroscopy data and catalytic properties in selective oxidation on Sb-Sn-O catalysts. J Catal, 1979, 58:52-61.
- [41] Scofied J H. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. J Elec Spec Rel Phen, 1976(8):129-137.
- [42] Porter L. A critical review of ohmic and rectifying contacts for silicon carbide. Materials Science and Engineering B, 1995, 34(2-3):83-105.
- [43] Serite S, Agarwal A, Teraguchi N et al. GaN grown on hydrogen plasma cleaned 6H-SiC substrates. Applied Physic Letter, 1993, 62(7):702-704.
- [44] 徐静平, 吴海平, 李沛涛. SiO₂/SiC 界面 4H-SiC N-MOSFET 反型沟道电子迁移率的影响. 半导体 学报, 2004, 25:200-206.
- [45] Bozack M J. surface studies on SiC as related to contacts. Phys. Stat. Sol(b), 1997, 202:549-580.

攻读硕士学位期间发表学术论文情况

文章题目:《SiC 半导体表面氢钝化技术》,作者:王海波,刊物:大连理工大学 研究生网络期刊,时间:2007 年 12 月,属于本论文第二章第二节。

致 谢

本论文是在王德君老师的指导下完成的,从实验方案的设定,到实验结果的分析, 每一步都得到了王老师的指导和帮助。在短暂的研究生学习期间,王老师不仅教授我文 化知识,而且教我做人之道,使我收益终生,对王老师的感激之情,无以言表。

三束实验室的秦福文老师和 MEMS 实验室的张永彩老师在实验过程中给予了我细致的指导,在此表示感谢。

闫卫平老师、马灵芝老师在我论文写作期间,提出了很多宝贵的修改意见,在此表 示感谢。

感谢电信学院电子系老师对我的培训和帮助。

感谢本实验室赵亮、马继开、陈素华、高明超、王瑾等同学在实验过程给予了大力 协作。

SiC半导体表面处理技术研究

作者: <u>王海波</u> 学位授予单位: 大连理工大学



相似文献(1条)

1. 学位论文 王槿 TiC/n型4H-SiC半导体欧姆接触研究 2008

新一代半导体材料碳化硅(SiC)是制作高温、高频、高功率器件的理想材料, 欧姆接触技术是新型半导体材料尤其是宽带隙半导体器件研究的难点和 关键技术。欧姆接触不仅与电极材料的种类有关, 还受半导体表面态的影响。本文选用新型电极材料TiC, 并结合课题组自主开发的ECR(电子回旋共振))氢等离子体表面处理技术对TiC/SiC欧姆接触进行了研究。

金属碳化物材料TiC是一种低阻稳定的化合物金属,其功函数低于4H-SiC,且与SiC粘附性好,所以是制备n型4H-SiC欧姆接触的理想材料。本文利用 ECR氢等离子体处理SiC表面,采用溅射法和剥离工艺制备TiC电极,并在低温(<800℃)条件下退火。采用标准传输线模型法(TLM)测量并计算比接触电阻 ρc。结果表明,TiC电极无需退火即可形成欧姆接触,若采用ECR氢等离子体处理能明显降低比接触电阻,并在600℃退火时获得了最小的比接触电阻值 2.45×10-6Ω・cm2;当退火温度超过600℃时,欧姆接触性能开始退化,但是比接触电阻仍然低于未经氢等离子体处理的样品,说明ECR等离子体处理对 防止高温欧姆接触性能劣化仍有明显的效果。

ECR等离子体对欧姆接触性能的改善归因于氢等离子体对SiC表面的清洗作用及表面态钝化作用。利用X射线衍射(XRD)考察各种退火温度下电极材料与SiC界面间物相及物相结构的变化。结果表明800℃退火比接触电阻的增加是由于接触界面处C堆积造成的。

采用ECR氢等离子体处理SiC表面制备的TiC/n型4H-SiC欧姆接触,表现出显著的优势,避免了通常制备欧姆接触所需的800-1200℃高温退火,对于防止器件的高温劣化以及提高器件的长期热稳定性具有重要意义。

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y1226210.aspx

授权使用: 上海海事大学(wflshyxy),授权号: 52ec1705-dfea-414d-b1b8-9dfa01128e9d

下载时间: 2010年9月23日