

# 氢氟酸刻蚀对 Ni/6H-SiC 接触性质的作用<sup>\*</sup>

黄 维<sup>1,2)</sup> 陈之战<sup>1)†</sup> 陈博源<sup>1,2)</sup> 张静玉<sup>2,3)</sup> 严成锋<sup>1)</sup> 肖 兵<sup>1)</sup> 施尔畏<sup>1)</sup>

1) 中国科学院上海硅酸盐研究所宽禁带半导体材料课题组, 上海 200050)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2008 年 6 月 19 日收到, 2008 年 8 月 22 日收到修改稿)

采用浓度为 10% 的氢氟酸 (HF) 刻蚀 6H-SiC 单晶片, 研究了 HF 刻蚀时间对 Ni/6H-SiC 接触性质的影响. 经 24 h 刻蚀的 SiC 基片在溅射 Ni 层后, 其接触表现良好线性的电流-电压 ( $I-V$ ) 曲线. 低于这个腐蚀时间的接触具有明显的势垒, 但在大于 1000 °C 快速退火后, 也得到了良好线性的  $I-V$  曲线. X 射线衍射 (XRD) 和俄歇能谱 (AES) 深度元素分析表明 Ni<sub>2</sub>Si 和 C 是快速退火后的主要产物. XRD 和低能反射电子能量损失谱表明表层的 C 元素是以非晶态存在. 通过研究高温快速退火下元素的互扩散及 HF 与 SiC 表层反应机理, 发现 SiC 表面富碳层是这两种方法形成欧姆接触的关键因素.

关键词: 欧姆接触, SiC, 富碳层, 互扩散

PACC: 7340N, 8280P

## 1. 引 言

碳化硅 (SiC) 单晶具有禁带宽度大, 临界击穿场强高, 热导率大, 饱和电子漂移速度高, 机械强度高, 化学稳定性好等优点<sup>[1]</sup>. 近年来 SiC 单晶生长技术进步迅速, 其质量的不断提高, 使 SiC 单晶在大功率、高压、高温、抗辐射半导体器件方面的应用被人们广泛看好<sup>[2-4]</sup>. 随着人们把目光转向 SiC 的器件研究上来, 低接触电阻的欧姆接触是制作 SiC 器件必须解决的问题.

许多金属, 如 Ni<sup>[5]</sup>, Ti<sup>[6,7]</sup>, W<sup>[8]</sup>, Re<sup>[9]</sup>, Ta<sup>[10]</sup> 等以及它们的合金通过退火工艺后都能和 n 型 SiC 得到良好的欧姆接触<sup>[11-13]</sup>. 其中 Ni 是被研究得最为广泛的, 大量研究表明未退火的 Ni/SiC 是整流接触, 只有在高于 950 °C 下退火后才能得到良好的欧姆接触<sup>[14]</sup>. Ni-Si 化合物及 C 是退火后的主要生成物. 由于在小于 950 °C 下退火得到的主要是 Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, 而高于 950 °C 时主要的产物是 Ni<sub>2</sub>Si<sup>[15]</sup>, 所以初期的研究认为 Ni<sub>2</sub>Si 的生成是形成 SiC 欧姆接触的重要因素<sup>[16]</sup>. 最近 Nikitina 等人刻蚀掉高温退火的 Ni/SiC

欧姆接触上的 Ni<sub>2</sub>Si 和 C 后, 直接镀上其他金属, 无需退火仍然保持了与未刻蚀前一致的欧姆接触性能<sup>[15]</sup>. Ervin 等的研究也得到了相同的结论<sup>[17]</sup>. 表明高温退火后生成的化合物并非形成 SiC 欧姆接触的关键因素. Mohammad 等也采用同样的方法研究了 Pt/p-SiC 欧姆接触中生成化合物的作用, 也表明化合物的生成不是形成 SiC 欧姆接触的根本原因<sup>[18]</sup>. Nikitina 和 Mohammad 的研究同时也反映出形成 SiC 欧姆接触的关键是在高温退火后 SiC 表层发生的变化. 但关于 SiC 表层如何变化, 何种变化利于形成欧姆接触, 以及何种变化是关键因素等方面的研究甚少. 因此, 本文主要研究了形成欧姆接触后 SiC 表层的变化情况, 以找出形成 SiC 欧姆接触的关键.

本文报道了不同 HF 刻蚀时间对欧姆接触性质的影响, 分析了 HF 与 SiC 表面的反应过程. 对高温快速退火得到的欧姆接触的接触性质, 化合物成分及其深度分布进行了表征, 分析了元素的互扩散过程. 发现 SiC 表面的富碳层是形成 SiC 欧姆接触的关键因素.

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划 (863) 批准号: 2006AA03A146) 中国科学院知识创新项目 (批准号: KGCX2-YW-206), 上海自然科学基金 (批准号: 06ZR14096) 和高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放基金 (批准号: SKL200810SIC) 资助的课题.

† E-mail: zzchen@mail.sic.ac.cn

## 2. 实 验

实验所使用的 6H-SiC 晶片来自本课题组采用物理气相输运法 (PVT) 生长的单晶锭. 晶锭经切片、抛光、划片后得到实验所用基片. 采用原子力显微镜 (AFM) 观测了表面形貌, 通过霍尔效应 (Hall) 测试了基片的载流子浓度. 在沉积金属电极前, 基片分别经丙酮、 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:5$  的溶液超声清洗, 之后三个基片分别在 10% 的 HF 中刻蚀 2 h ( $1^\#$ ),  $12\text{ h}$  ( $2^\#$ ) 和  $24\text{ h}$  ( $3^\#$ ). 每步清洗完成后均用去离子水冲洗, 最后用氮气吹干基片.

采用磁控溅射在每个基片的 Si 面镀上两个厚度为 200 nm 的金属 Ni 电极. 溅射前, 溅射室预抽真空至  $7.8 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ , 之后冲入 Ar 气至 2.0 Pa, 溅射时衬底不加热. 之后采用 Lakeshore 7704A-霍尔测试系统检测每个样品的电流-电压 ( $I-V$ ) 曲线. 没有形成欧姆接触的样品随后在氩气保护气氛下分别在 1000 °C 和 1100 °C 下快速退火 90 s 再测试样品的  $I-V$  曲线. 采用 D8-Discover X 射线衍射仪 (XRD) 和 Micro-Lab 310F 扫描俄歇能谱仪 (AES) 分析了生成化合物的物相和深度分布.

## 3. 结果和讨论

范德堡法测试表明基片为 n 型, 载流子浓度为  $1.5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ . 光学显微镜统计显示基片微管道密度为  $10\text{ cm}^{-2}$ . AFM 测得基片表面粗糙度为  $1.5\text{ \AA}$ .

不同时间 HF 刻蚀后样品的  $I-V$  曲线如图 1 所示.  $1^\#$  和  $2^\#$  样品的  $I-V$  曲线显示出明显的非线性, 为整流接触. 并且不同电流方向下的  $I-V$  曲线不对称, 反映出同一基片上两个电极接触性质也不完全一致.  $3^\#$  样品表现出非常好线性的  $I-V$  曲线, 为欧姆接触.  $1^\#$  和  $2^\#$  样品分别在 1000 °C 和 1100 °C 快速退火后, 它们都得到了和未退火的  $3^\#$  样品同样良好线性的  $I-V$  曲线.

图 2 给出了  $1^\#$  样品 1100 °C 快速退火后的 AES 元素深度分布. 退火后电极表面 20 nm 深度范围内 C 是主要的分布元素, 20—160 nm 深度范围内是很厚而且均匀的 Ni-Si 层. Ni 和 Si 的原子百分比为 2:1, 为  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . XRD 测试结果证实了  $\text{Ni}_2\text{Si}$  的存在, 如图 3 所示. Marinova, Kurimoto, Ferrero 等人通过 XPS 和 Raman 光谱研究认为电极表面的碳以纳米级的石墨

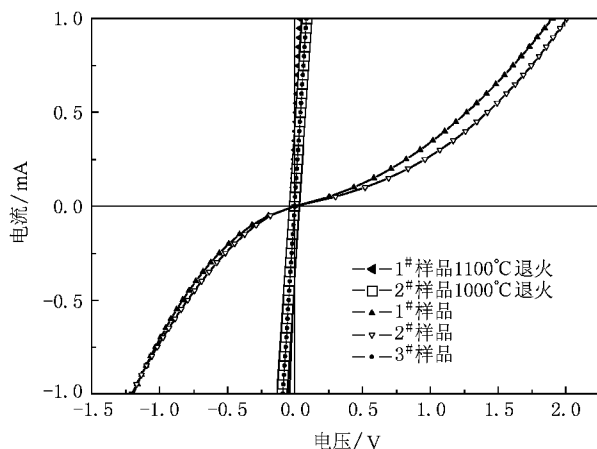


图 1 不同时间 HF 刻蚀样品及其快速退火后的  $I-V$  特性

团簇或晶体结构不完整的石墨形态存在<sup>[19-21]</sup>. 我们比较了电极表层的碳和标准石墨的低能反射电子能量损失谱. 如图 4 所示, 标准石墨在 1030 eV 处存在一个特征峰, 而电极表面碳的图谱没有这个峰, 因此电极表面的碳不是以完整晶格结构的石墨形态存在的. 从图 3 可以看到在 XRD 图中  $2\theta$  在  $20^\circ$ — $27^\circ$  间有一个漫散宽化的峰, 而标准卡片中石墨的峰应该出现在  $27^\circ$ , 表明碳以晶体结构非完整的石墨形态存在.

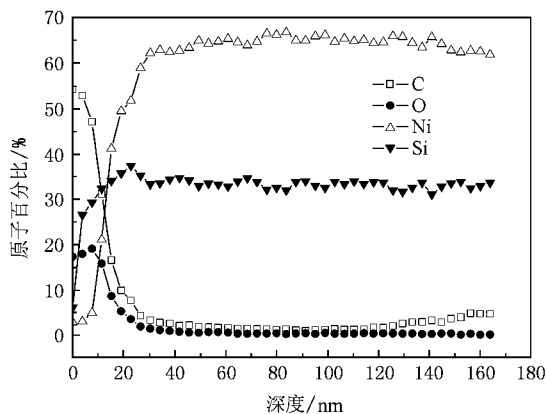


图 2 俄歇谱 (AES) 元素深度分析给出的  $1^\#$  样品 1100 °C 快速退火后电极表面的元素深度分布

俄歇谱元素深度分布分析表明, 电极退火后表面形成的碳及  $\text{Ni}_2\text{Si}$  层反映了在高温快速退火下 Ni 与 SiC 发生反应, C 和 Si 元素从 SiC 基片中向外扩散. 同样 Ni 也向 SiC 基片内部扩散. 因此在高温快速退火互扩散过程发生后, SiC 基片的表层存在一个 C, Si, Ni 三种元素共存的薄层. 在这个薄层内, 由于 C 和 Si 原子向外扩散使其完整的晶格结构被破

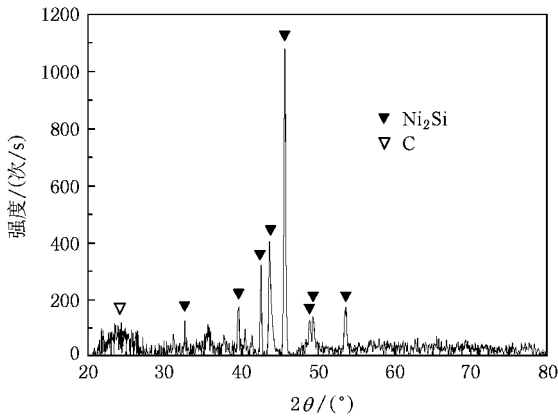


图 3 1# 样品1100 °C快速退火后的 XRD 图

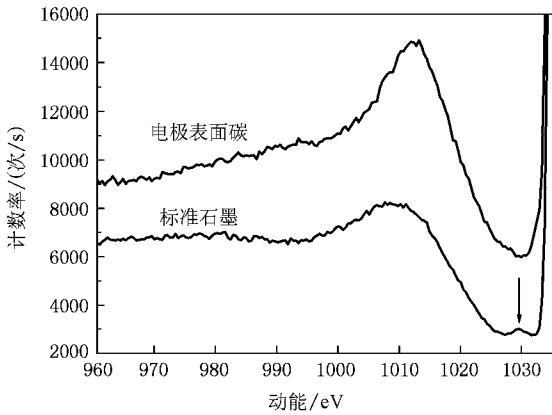


图 4 电极表面碳和标准石墨的低能反射电子能量损失谱比较

坏,同时少量 Ni 的进入也使其晶格结构发生改变.即由于快速退火 Ni 与 SiC 基片反应,元素间互

扩散,在 SiC 表层形成了一个非完整 6H-SiC 结构的薄层.从 Ferrero 等报道的退火后 Ni/SiC 电极的俄歇深度元素分析也可以推出相同的结论<sup>[20]</sup>.

由于 SiC 表层的薄层晶体结构发生了改变,其能带结构必然也与 6H-SiC 不同.C 和 Si 原子从完整晶格中扩散出去,晶体的完整性破坏,晶格常数发生变化,这个薄层的禁带宽度将与完整 6H-SiC 晶体不同.同样 Ni 扩散进入 SiC 晶格,引入杂质能级,这样薄层的费米能级位置也将发生改变.作为完整 SiC 晶体和 Ni<sub>2</sub>Si 之间的过渡薄层,其能带结构在 6H-SiC 和 Ni<sub>2</sub>Si 之间起过渡作用,使从 SiC 到 Ni<sub>2</sub>Si 之间能带结构的变化中无势垒产生(或只产生很小的势垒).因此 SiC 晶体表面薄层晶体结构及能带结构的变化是形成欧姆接触的关键因素.

Cao 等人报道了不同厚度的 Ni/SiC 接触退火后产生了不同的化合物分层结构,认为这些分层结构可能是形成欧姆接触的关键<sup>[22]</sup>.随后 Nikitina, Mohammad 及 Cao 等人进一步深入研究了这些化合物分层结构对欧姆接触性质的影响,表明电极表层的分层结构影响欧姆接触的内因在于金属和 SiC 反应后 SiC 表层的变化,而并非表层分层结构直接起作用<sup>[15,18]</sup>.但现有研究中对于表层结构、成分变化情况的讨论甚少.从图 2 的元素深度分布可以发现,C 的积分面积明显小于 Si 的积分面积.即从 SiC 基片中扩散出的 Si 原子数目要多于 C 原子数.这样可以得到前面讨论的 SiC 表面薄层的一个特征为富碳.富碳薄层的形成如图 5(a)所示.这个富碳的表面薄层可能就是形成 SiC 欧姆接触的关键.

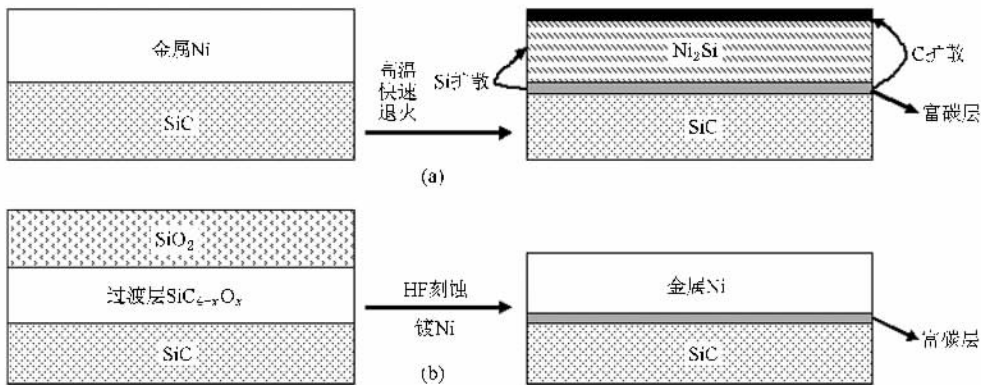


图 5 Ni/SiC 电极快速退火形成富碳层(a)和 HF 刻蚀形成富碳层(b)示意图

关于 HF 与 SiC 表面的作用已有很多文献报道.罗小蓉、龚敏等提出了 SiC/过渡层/SiO<sub>2</sub> 的 SiC 表面

结构,并得到了实验验证<sup>[23]</sup>.其中过渡层是一个 C—Si 键被部分氧化的层,其晶体结构为从 SiC 向

SiO<sub>2</sub> 晶体结构过渡的结构.最近 Zheleva 等通过高分辨透射电镜(HRTEM)清晰的观测到了在 SiC/SiO<sub>2</sub> 之间的过渡层,电子能量损失谱(EELS)结果证实了过渡层是 SiC<sub>4-x</sub>O<sub>x</sub> 的成分<sup>[24]</sup>.本实验采用 HF 刻蚀 SiC 表面, HF 与 SiC 表面接触时,首先将表面的 SiO<sub>2</sub> 刻蚀掉,接着将过渡层内的 Si 和 O 反应留下 C.因此适当的刻蚀程度将使过渡层变为一个富碳层,如图 5(b)所示. Soares 等的研究结果也表明 HF 刻蚀 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面在 SiC 表面形成一个富碳层<sup>[25]</sup>.本文中经 24 h HF 刻蚀的 SiC 基片在未退火下形成了良好的欧姆接触,其原因在于 HF 刻蚀在 SiC 基片表面形成了富碳的薄层,这个富碳薄层在能带结构上作为 SiC 晶体和金属 Ni 之间的过渡,使从 SiC 到 Ni 之间能带结构的变化中无势垒产生(或只产生很小的势垒). HF 刻蚀 2 h 和 12 h 的样品没有得到良好的欧姆接触,表明过渡层未充分刻蚀以形成合适的富碳层.通过高温快速退火和 HF 刻蚀 SiC 基片两种方法

都得到了性质一致的 Ni/SiC 欧姆接触电极, SiC 表面富碳层的形成统一了这两种方法形成欧姆接触的成因.

## 4. 结 论

采用两种不同的方法得到了 SiC 的欧姆接触,研究了 SiC 表面结构同接触性质的关系.通过不同时间 HF 刻蚀 SiC 表面在未退火条件下得到了 Ni/6H-SiC 欧姆接触和整流接触;对于整流接触的样品在高温快速退火后也得到了良好的欧姆接触.未退火样品形成欧姆接触是因为 HF 与过渡层反应在 SiC 表面形成了富碳层;退火样品形成欧姆接触是因为高温下大量 Si 从 SiC 表面扩散出去与 Ni 形成 Ni<sub>2</sub>Si 留下 C 在 SiC 表面形成了富碳层.这两种方法都形成了良好的欧姆接触表明富碳层是形成 SiC 欧姆接触的关键.

- [ 1 ] Treu M, Rupp R, Blaschitz P, Hilsenbeck J 2006 *Superlattices Microstruct.* **40** 380
- [ 2 ] Wang Y, Zhang Y M, Tang X Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2553 (in Chinese)[王 源、张义门、张玉明、汤晓燕 2003 *物理学报* **52** 2553]
- [ 3 ] Wang S G, Zhang Y M 2003 *Chin. Phys.* **12** 89
- [ 4 ] Hong L L, Zhang Y M, Zhang Y M, Che Y 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1410
- [ 5 ] Guo H, Zhang Y M, Qiao D Y, Sun L, Zhang Y M 2007 *Chin. Phys.* **16** 1753
- [ 6 ] Lee J W, Angadi B, Park H C, Park D H, Choi J W, Choi W K, Kim T W 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** 849
- [ 7 ] Guo H, Zhang Y M 2006 *Chin. Phys.* **15** 2142
- [ 8 ] Baud L, Billon T, Lassagne P, Jaussaud C, Madar R 1995 *Silicon Carbide and Related Materials* **142** 597
- [ 9 ] McDaniel G Y, Fenstermaker S T, Lampert W V, Holloway P H 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5357
- [ 10 ] Guziewicz M, Piotrowska A, Kaminska E, Graszka K, Diduszko R, Stonert A, Turos A, Sochacki M, Szmidi J 2006 *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **135** 289
- [ 11 ] Basak D, Mahanty S 2003 *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **98** 177
- [ 12 ] Park J H, Holloway P H 2005 *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** 2530
- [ 13 ] Moscatelli F, Scorzoni A, Poggi A, Canino M, Nipoti R 2004 *Silicon Carbide and Related Materials* **483** 737
- [ 14 ] Crofton J, Porter L M, Williams J R 1997 *Phys. Status Solidi B -Basic Res.* **202** 581
- [ 15 ] Nikitina I P, Vassilevski K V, Wright N G, Horsfall A B, O'Neill A G, Johnson C M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 083709
- [ 16 ] Roccaforte F, La Via F, Raineri V, Calcagno L, Musumeci P 2001 *Appl. Surf. Sci.* **184** 295
- [ 17 ] Ervin M H, Jones K A, Lee U, Wood M C 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 1185
- [ 18 ] Mohammad F A, Cao Y, Porter L M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 161908
- [ 19 ] Marinova T, Krastev V, Hallin C, Yakimova R, Janzen E 1996 *Appl. Surf. Sci.* **99** 119
- [ 20 ] Ferrero S, Albonico A, Meotto U M, Rombola G, Porro S, Giorgis F, Perrone D, Scaltrito L, Bontempi E, Depero L E, Richieri G, Merlin L 2004 *Silicon Carbide and Related Materials* **483** 733
- [ 21 ] Kurimoto E, Harima H, Toda T, Sawada M, Iwami M, Nakashima S 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 10215
- [ 22 ] Cao Y, Nyborg L, Jelvestam U, Yi D Q 2005 *Appl. Surf. Sci.* **241** 392
- [ 23 ] Luo X R, Zhang B, Li Z J, Gong M 2006 *J. Electron. Inf. Technol.* **28** 2191 (in Chinese)[罗小蓉、张 波、李肇基、龚 敏 2006 *电子与信息学报* **28** 2191]
- [ 24 ] Zheleva T, Lelis A, Duscher G, Liu F, Levin I, Das M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 022108
- [ 25 ] Soares G V, Radtke C, Baumvol I J R, Stedile F C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 041901

# Effect of hydrofluoric acid etching time on Ni/6H-SiC contacts<sup>\*</sup>

Huang Wei<sup>1,2)</sup> Chen Zhi-Zhan<sup>1)†</sup> Chen Bo-Yuan<sup>1,2)</sup> Zhang Jing-Yu<sup>2,3)</sup> Yan Cheng-Fen<sup>1)</sup> Xiao Bing<sup>1)</sup> Shi Er-Wei<sup>1)</sup>

1) *Wide Band Gap Materials Laboratory, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*

2) *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

3) *State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*

( Received 19 June 2008 ; revised manuscript received 22 August 2008 )

## Abstract

The effect of hydrofluoric acid (HF) etching time on Ni/6H-SiC ohmic contacts was investigated. The as-deposited Ni/6H-SiC contacts prepared by 6H-SiC substrates which have been subjected to different HF etching time have different  $I-V$  characteristics. For SiC substrates etched for less than 12 hours, the contacts were rectifying, and excellent linear curves were observed after high temperature thermal annealing. X-ray diffraction, Auger electronic spectroscopy and low-energy reflection electron energy loss spectroscopy showed that Ni<sub>2</sub>Si and amorphous C were the main reaction products after annealing. For SiC substrate etched for 24 hours, the as-deposited Ni/6H-SiC contact was ohmic. The carbon-enriched layer (CEL) on the SiC surface plays an important role in the formation of ohmic contact.

**Keywords** : ohmic contact, silicon carbide, carbon-enriched layer (CEL), mutual diffusion

**PACC** : 7340N 8280P

<sup>\*</sup> Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China ( Grant No. 2006AA03A146 ), Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences ( Grant No. KGCX2-YW-206 ), the Natural Science Foundation of Shanghai, China ( Grant No. 06ZR14096 ) and the Opening Project of State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure ( Grant No. SKL200810SIC ).

<sup>†</sup> E-mail : zzchen@mail.sic.ac.cn