

肖特基二极管的制备（一）

实验简介(一)

肖特基势垒二极管（SBD）是一种利用金属与半导体接触形成的金属—半导体结原理而制作的一种二极管，这与传统 PN 结二极管相比，SBD 具有开关频率高和正向压降低等优点。通过学习 SBD 器件的制备工艺步骤，可以帮助学生了解半导体制程中硅片湿法清洗工艺（RCA 清洗）、物理气相沉积工艺（Sputter）和金属图形化工艺（光刻&Ebeam&Lift off）。本实验讲义内容为工艺的第一步—RCA 清洗。

实验原理

硅基器件的制备的第一步一定是湿法清洗，以去除硅片表面的有机物、颗粒物、金属原子、自然氧化层等，这些表面污染物会对器件的制备造成缺陷，清洗的一般思路是首先去除硅片表面的有机沾污，因为有机物会遮盖部分硅片表面，从而使氧化膜和与之相关的沾污难以去除；然后溶解氧化膜，因为氧化层是“沾污陷阱”，也会引入外延缺陷；最后再去除颗粒、金属等沾污，同时使硅片表面钝化。

RCA 标准清洗法是 1965 年由 Kern 和 Puotinen 等人在 N.J.Princeton 的 RCA 实验室首创的，并由此而得名。RCA 是一种典型的、至今仍为最普遍使用的湿式化学清洗法。

目前使用的 RCA 清洗大多包括四步，即先用含硫酸的酸性过氧化氢进行酸性氧化清洗，再用含胺的弱碱性过氧化氢进行碱性氧化清洗，接着用稀的氢氟酸溶液进行清洗，最后用含盐酸的酸性过氧化氢进行酸性氧化清洗，在每次清洗中间都要用超纯水（DI 水）进行漂洗，最后再进行甩干和热氮烘干。具体工艺如下：

第一步，使用的试剂为 SPM（是 Surfuric/Peroxide Mix 的简称），清洗时温度为 120~150℃。SPM 试剂又称为食人鱼溶液。SPM 试剂是由 98% 的浓 H_2SO_4 和 30% 的 H_2O_2 按 3:1 或 7:3 体积比组成。SPM 主要用来清洁玻片表面的有机物。该混合物有很强的氧化性，可以彻底的清除基底上的几乎所有有机质，而且用它处理过的玻片表面会带羟基，因而高度亲水，可以用于后续修饰。配制 SPM 溶液时需要佩戴手套和面罩，穿戴实验防护服，在通风橱中或者湿法台中操作。配制时将过氧化氢加入到浓硫酸中，注意顺序不要加反，该过程剧烈放热，一定要等溶液完全冷却后才可以加热。

第二步，使用的试剂为 APM（是 Ammonia/Peroxide Mix 和简称），APM 试剂又称 SC-1 试剂（是 Standard Clean-1 的简称）。SC-1 试剂是由 NH_4OH 、 H_2O_2 和 H_2O 组成，三者的比例为（1: 1: 5）~（1: 2: 7），清洗时的温度为 65~80℃；SC-1 试剂清洗的主要作用是碱性氧化，去除硅片上的颗粒，并可氧化及去除表面少量的有机物和 Au、Ag、Cu、Ni、Cd、Zn、Ca、Cr 等金属原子污染；温度控制在 80℃ 以下是为减少因氨和过氧化氢挥发造成的损失。由于 H_2O_2 的作用，硅片表面有一层自然氧化膜（ SiO_2 ），呈亲水性，硅片表面和粒子之间可被清洗液浸透。由于硅片表面的自然氧化层与硅片表面的 Si 被 NH_4OH 腐蚀，因此附着在硅片表面的颗粒便落入清洗液中，从而达到去除粒子的目的。在 NH_4OH 腐蚀硅片表面的同时， H_2O_2 又在氧化硅片表面形成新的氧化膜。

第三步，通常称为 DHF 工艺，是采用稀氢氟酸（DHF）清洗，HF: H_2O 的体积比为 1:（2~10），处理温度在 20~25℃。是利用氢氟酸能够溶解二氧化硅的特性，把在上步清洗过程中生成的硅片表面氧化层去除，同时将吸附在氧化层上的微粒及金属去除。还有在去除氧化层的同时在硅晶圆表面形成硅氢键而使硅表面呈疏水性的作用。用 DHF 清洗时，在自然氧化膜被腐蚀掉时，硅片表面的硅几乎不被腐蚀。

第四步，使用的是 HPM 试剂（HPM 是 Hydrochloric/Peroxide Mix 的简称），HPM 试剂又称 SC-2 试剂。SC-2 试剂由 HCL、 H_2O_2 和 H_2O 组成（三种物质的比例由 1: 1: 6

到 1: 2: 8), 清洗时的温度控制在 65~80℃。它的主要作用是酸性氧化, 能溶解多种不被氨络合的金属离子, 以及不溶解于氨水、但可溶解在盐酸中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等物质, 所以对 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子的去除有较好效果。温度控制在 80℃ 以下是为减少因盐酸和过氧化氢挥发造成的损失。

经过以上四步清洗, 再用去离子水 (DI 水) 冲洗, 最后再进行甩干和热氮烘干。硅基表面绝大部分污染物可以去除干净, 从而可以进行下一步的工艺步骤。对于实验室小批量样品, 也可以在通风橱内配置溶液清洗硅片, 并通过水浴箱进行加热。

学习重点

1. 了解 RCA 工艺的步骤和清洗原理;
2. 了解 RCA 湿法清洗台和甩干机的操作流程和注意事项;
3. 了解在通风橱中配置溶液清洗硅片及注意事项;

实验仪器

RCA 湿法清洗台一台; 通风橱一台; 水浴箱一台; 光学显微镜一台; 甩干机一台

实验内容

1. 练习穿戴防护用具;
2. 练习 RCA 湿法清洗台的操作流程;
3. 练习在通风橱内配置 SPM、SC1、SC2、DHF 溶液并清洗硅片;
4. 清洗完硅片后练习使用甩干机甩干硅片;
5. 最后通过光学显微镜观察清洗完的样品表面, 确认是否清洗干净;

注意事项

1. 配置 SPM 溶液时注意倒溶液的先后顺序;
2. 处理废液时一定要自然冷却后再稀释排放;
3. 操作需有全职的化学伙伴陪同, 穿戴全部防护设施: 防溅全保护围裙, 防化学手套和全面罩;
4. 如果 SPM 喷溅, 除去衣物, 吸水棉吸掉表面液体, 用大量水冲洗, 而后用敌腐特灵冲洗, 再去就医;
5. 如果 HF 喷溅, 除去衣物, 用水简单冲洗, 而后用六腐特灵冲洗完一瓶试剂, 再去就医;

思考题

为什么硅片清洗时要用去离子水?

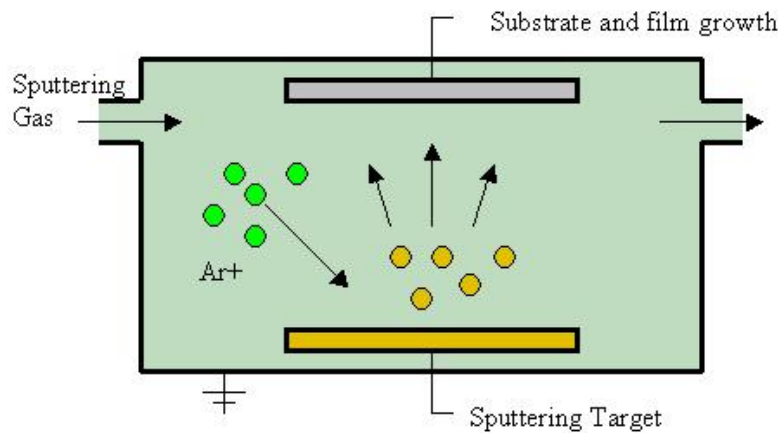
实验简介 (二)

通过学习 SBD 器件的制备工艺步骤, 实现在硅片上镀金属薄膜电极, 了解溅射镀膜的工艺原理, 熟悉磁控溅射设备操作。

实验原理

溅射镀膜是物理气相沉积的一种, 是指荷能粒子轰击固体表面 (靶), 使固体原子 (或

分子) 从表面溅射出, 并带有一定的能量, 沉积到基片上, 在基片表面形成薄膜。

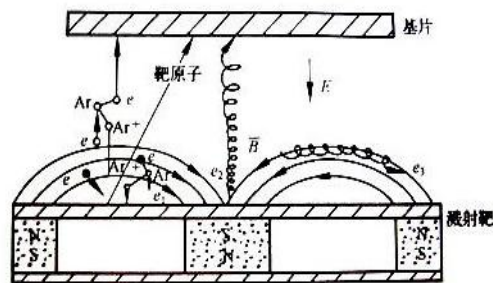


溅射镀膜原理图

与传统真空蒸镀相比, 溅射镀膜具有如下优点:

- ①膜层和衬底附着力强;
- ②方便沉积高熔点材料的薄膜;
- ③在大面积连续基板上可以沉积均匀的膜层;
- ④容易控制膜的成分, 可以制取各种不同成分和配比的合金膜;
- ⑤可以进行反应溅射、制取多种化合物膜, 可方便地沉积多层膜;
- ⑤便于工业化生产, 易于实现连续化、自动化操作等。

磁控溅射的基本原理是以磁场改变电子运动方向, 束缚和延长电子运动路径, 增加与 Ar 原子的碰撞几率, 在该区域电离出大量的 Ar⁺用来轰击靶材。



磁控溅射原理图

磁控溅射过程中, 电子在电场 \vec{E} 的作用下, 在飞向基片过程中与氩原子发生碰撞, 使其电离产生出 Ar 正离子和新的电子; 新电子飞向基片, Ar 离子在电场作用下加速飞向阴极靶, 并以高能量轰击靶表面, 使靶材发生溅射。在溅射粒子中, 中性的靶原子或分子沉积在基片上形成薄膜, 而产生的二次电子会受到电场和磁场作用, 产生 $\vec{E} \times \vec{B}$ 所指的方向漂移, 简称 $\vec{E} \times \vec{B}$ 漂移, 其运动轨迹近似于一条摆线。若为环形磁场, 则电子就以近似摆线形式在靶表面做圆周运动, 它们的运动路径不仅很长, 而且被束缚在靠近靶表面的等离子体区域内, 并且在该区域中电离出大量的 Ar 来轰击靶材, 从而实现了高的沉积速率。随着碰撞次数的增加, 二次电子的能量消耗殆尽, 逐渐远离靶表面, 并在电场 \vec{E} 的作用下最终沉积在基片上。由于该电子的能量很低, 传递给基片的能量很小, 致使基片温升较低。磁控溅射是入射粒子和靶的碰撞过程。入射粒子在靶中经历复杂的散射过程, 和靶原子

碰撞，把部分动量传给靶原子，此靶原子又和其他靶原子碰撞，形成级联过程。在这种级联过程中某些表面附近的靶原子获得向外运动的足够动量，离开靶被溅射出来。因此磁控溅射具有成膜速率高，基片温度低，膜粘附性好等优点，缺点是靶材消耗不均匀，导致靶材利用率下降。

磁控溅射根据电源的不同又分为直流磁控溅射和射频磁控溅射。直流磁控溅射具有结果简单的优点，但缺点也很明显，只能溅射导电性好的金属材料，且溅射效率较低。

对于绝缘的靶材， Ar^+ 轰击靶表面后，由于靶材是绝缘体电荷不能导走，聚集在靶表面，电子也在电场的作用下沉积在基片上并累积，形成反向电场，削减阴极和阳极间的电势差，最终无法起辉。射频磁控溅射采用射频电源代替直流电源，在靶和衬底间施加高频电压，溅射时，靶极会产生自偏压效应，靶极会自动处于负电位状态，使绝缘靶的溅射得到维持。通常使用 13.56MHz 的射频源。射频溅射优点很明显，可以溅射所有材料，包括导体和绝缘体，并且溅射效率高，缺点是射频电源有有一定的辐射问题，设备成本也较直流高昂。

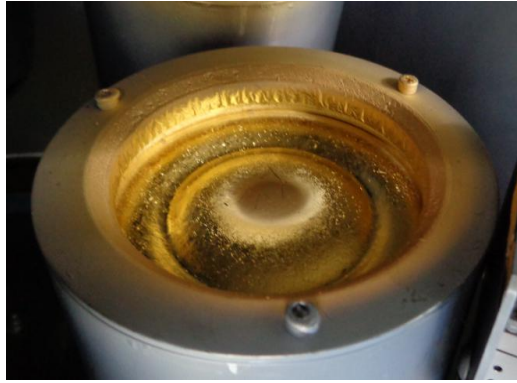
实验仪器

磁控溅射设备一台



磁控溅射设备图片

磁控溅射 Kurt J. Lesker LAB 18 设备主要组成部分有电脑、传送腔、工艺腔、机械泵、分子泵和冷泵，主要镀纳米级金属、介质薄膜，并且能实现反溅射、共溅射和反应溅射功能，最大能加工 6 英寸 样品，极限真空度优于 1×10^{-7} Torr，有 Ar、O₂、N₂ 三种工艺气体，薄膜厚度均匀性在 5% 左右。



使用后的金靶图片

学习重点

- 1.了解磁控溅射工艺的原理；
- 2.学习使用微纳中心磁控溅射设备；

实验内容

在 2 寸硅片上镀 10nm Ti 作为粘附层，再镀 50nm Au 作为导电层

操作流程：

将样品固定在专用托盘上→设备登录→传送腔破真空 LL Vent→放置样品→传送腔抽真空 LL Pump→样品送至反应腔 Start Sample Load→选择镀 Ti 程序，编辑镀膜参数，根据膜厚修改功率和时间，运行镀 Ti 程序→选择镀 Au 程序，编辑镀膜参数，根据膜厚修改功率和时间，运行镀 Au 程序→样品取至传送腔 Start Sample Unload→传送腔破真空 LL Vent→取出样品→传送腔抽真空 LL Pump→设备退出登录。