

硼掺杂金刚石薄膜同质外延生长及肖特基势垒二极管制备

王进军^{1,2} 王晓亮^{1,3} 张景文¹ 王 侠⁴

¹西安交通大学陕西省信息电子技术重点实验室, 陕西 西安 710049

²陕西科技大学理学院, 陕西 西安 710021

³中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室, 北京 100083

⁴西安科技大学电气与控制工程学院, 陕西 西安 710054

摘要 采用微波等离子体气相沉积(MPCVD)在商用 3 mm×3 mm×1 mm 高温高压合成(HPHT)Ib 型(100) 金刚石衬底上同质外延生长 B 掺杂金刚石薄膜,并在此材料的基础上用磁控溅射和电子束蒸镀技术制备了不同结构参数金刚石肖特基势垒二极管。测试结果表明:所生长的金刚石薄膜表面非常平整,可以看到比较明显的原子台阶;所制备的器件具有明显的整流特性,肖特基电极直径 100 μm,肖特基电极和欧姆电极间距 10 μm,外加电压 -15 V,300 K 时测得器件正向导电电阻 20 Ω,反向饱和电流近似为 10⁻⁶ A,反向击穿电压大约 103.5 V;电极间距越大,反向击穿电压越高,器件正向电流越小。

关键词 材料;金刚石薄膜;微波等离子体化学气相沉积;肖特基势垒二极管

中图分类号 O484.1 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.0716001

Boron-Doped Diamond Thin Films Homoepitaxial Growth and Preparation of Schottky Barrier Diode

Wang Jinjun^{1,2} Wang Xiaoliang^{1,3} Zhang Jingwen¹ Wang Xia⁴

¹Key Laboratory of Photonics Technology for Information in Shaanxi Province, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China

²College of Science, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, China

³Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

⁴College of Electrical and Control Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 710054, China

Abstract Boron-doped diamond thin films are homoepitaxially grown on 3 mm×3 mm×1 mm commercial Ib(100) diamond substrate with high temperature and high pressure (HPHT) by microwave plasma chemical vapor deposition(MPCVD). The magnetron sputtering and electron beam evaporation techniques are used to prepare the diamond Schottky diodes with different structural parameters. The test results indicate that the surface of the grown diamond thin films are very smooth and obvious atomic steps can be observed. The device has obvious rectifier features. The forward conduction resistance of the device is 20 Ω at 300 K when the diameter of Schottky electrode is 100 μm, the distance between the Schottky electrode and ohm electrode is 10 μm and the applied voltage is -15 V. The reverse saturation current is about 10⁻⁶ A and the reverse breakdown voltage is about 103.5 V. The greater the distance between the Schottky electrodes and ohm electrode is, the higher the reverse breakdown voltage is and the smaller the forward current is.

Key words materials; diamond thin film; microwave plasma chemical vapor deposition; Schottky barrier diode

OCIS codes 160.4670; 310.3840; 310.4925; 310.6845; 310.6860

收稿日期: 2016-02-19; 收到修改稿日期: 2016-03-14

基金项目: 2015 年陕西省教育厅专项科研计划(15JK1096)

作者简介: 王进军(1980-),男,博士,讲师,主要从事宽禁带半导体材料生长与器件制备方面的研究。

E-mail: wangjinjun6113@126.com

1 引 言

金刚石作为一种宽禁带半导体具有优异的电学、热学性能^[1-2],与 pn 结二极管相比,金刚石肖特基势垒二极管(SBD)是利用金属和半导体接触整流效应形成的单极性半导体器件,无少数载流子的存储效应,无扩散电容,具有导通电阻小、功耗低、频率特性好、开关响应速度快等优点,广泛应用于高温大功率整流器、高速集成电路以及微波技术等多个领域^[3]。

本文详细介绍了采用微波等离子体气相沉积(MPCVD)在商用 3 mm×3 mm×1 mm 高温高压合成(HPHT)Ib型(100)金刚石衬底上同质外延生长 B 掺杂金刚石薄膜的实验过程,以及在此外延材料的基础上磁控溅射 Ti/Au 欧姆接触电极,电子束(EB)蒸镀 Au 肖特基接触电极制备金刚石肖特基势垒二极管的工艺过程,并对材料和器件的性能进行了相关测试,所生长的金刚石薄膜材料表面非常平整;所制备的肖特基势垒二极管具有明显的整流特性;研究了器件结构参数对器件 *I-V* 特性的影响,欧姆电极和肖特基电极间距越大,器件正向电流越小,反向击穿电压越大。所描述的实验和技术方法对推进和加快金刚石材料和器件的开发具有一定的参考价值。

2 实 验

2.1 金刚石薄膜 MPCVD 生长

以商用 3 mm×3 mm×1 mm 高温高压合成 Ib 型(100)金刚石作为衬底,采用微波等离子体气相沉积同质外延生长 p 型金刚石薄膜,实验设备为 IPLAS 公司的 AX5200S MPCVD 装置。实验过中以 CH₄、三甲基硼[B(CH₃)₃, TMB]、H₂作为反应气体,其中 CH₄提供金刚石生长的碳源,TMB 作为 p 型掺杂 B 源,CH₄气体流量 5 sccm(sccm 为标况下毫升每分钟),H₂气体流量 500 sccm,衬底温度 900 °C,TMB 气体流量 5 sccm,气压 10664 Pa,微波功率 4 kW,生长时间 5 h^[4-5]。

材料生长前先将金刚石衬底先后放入丙酮、酒精中分别超声清洗 6 min,然后用去离子水冲洗干净,氮气吹干后待用;再将衬底放置在 MPCVD 反应腔体中的钼托上,开启红外测温仪,调整测温仪和样品的位置,使得红外测温仪可以测到衬底表面的温度;最后按照上述工艺条件同质外延金刚石薄膜^[6]。

2.2 金刚石肖特基势垒二极管制备

制备前,先将制备的金刚石外延片分别用丙酮、乙醇和去离子水分别进行 10 min 的超声清洗,再用去离子水冲洗干净,放入 300 °C 硫酸和硝酸的混合液中处理 3 h 去除氢终端表面导电层,形成氧终端表面,最后用去离子水冲洗并烘干^[7]。

金刚石肖特基势垒二极管的结构如图 1 所示,阳极肖特基电极采用 Au 实现,厚度 5 nm,阴极欧姆电极采用 Ti/Au 复金属材料实现,厚度分别为 130 nm/100 nm。电极图样采用圆对称双电极结构,肖特基电极直径 $D=100\ \mu\text{m}$,肖特基电极和欧姆电极间距 $S=10\ \mu\text{m}$ 。

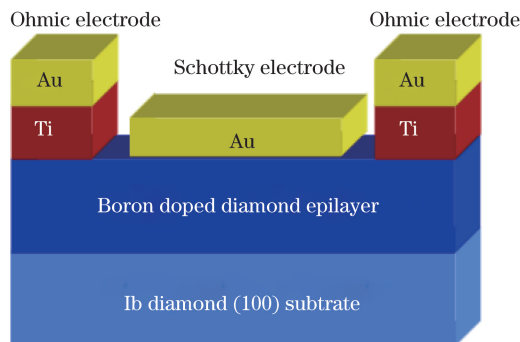


图 1 金刚石 SBD 器件结构

Fig. 1 Device structure of diamond SBD

器件制备时先采用标准光刻工艺光刻欧姆电极,然后磁控溅射欧姆接触金属 Ti,溅射气压 10^{-7} Pa,经过 lift-off 工艺,剥离出欧姆电极,接着在 650 °C 氮气下退火 1 h 以获得良好的欧姆接触;肖特基电极的制备与欧姆电极制备工艺相似,先光刻出肖特基电极,然后利用 EB 蒸镀 Au,经过 lift-off 工艺,剥离出肖特基电

极^[8],所制备的器件显微镜照片如图 2 所示。

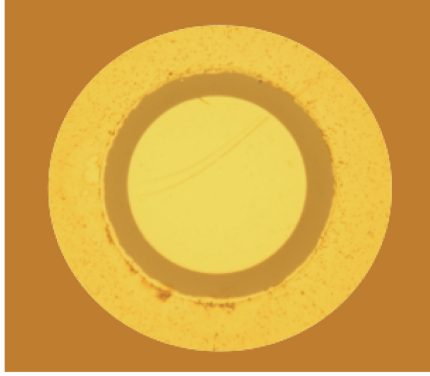


图 2 金刚石 SBD 芯片显微镜照片

Fig. 2 Microscope photo of diamond SBD chip

3 测试结果及分析

3.1 外延材料测试

对采用 MPCVD 同质外延生长的 B 掺杂金刚石薄膜进行了拉曼光谱测试和原子力显微镜 (AFM) 测试^[9],拉曼光谱测试结果如图 3 所示,由图 3 可以看到所制备的金刚石薄膜存在明显的拉曼散射峰,峰值位于 1350 cm^{-1} 处,金刚石的 1 阶拉曼特征峰位于 1332 cm^{-1} ,非晶态石墨结构的散射峰位于 1580 cm^{-1} ^[10],表明所生长的薄膜材料为金刚石。

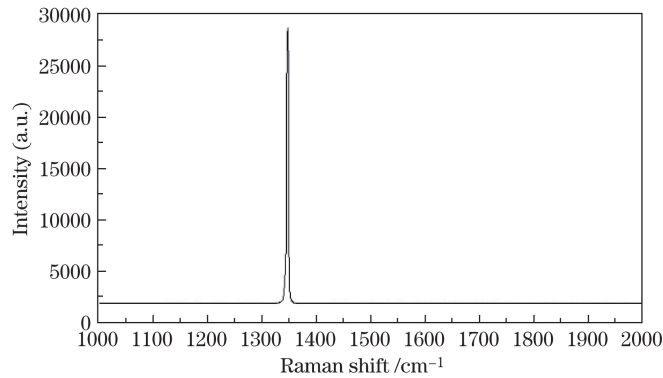


图 3 金刚石薄膜的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectrum of diamond films

AFM 测试结果如图 4 所示,通过 AFM 可以清晰地看到薄膜的表面形貌特征。从图 4 可以看出,所生长的薄膜材料表面非常平整,可以看到比较明显的原子台阶,几乎不存在表面团簇以及多晶金刚石等缺陷。

3.2 器件的 I - V 特性测试

采用安捷伦 Agilent B2902A 数字源表在室温下对金刚石肖特基势垒二极管的 I - V 特性进行测试^[11],测试时数字源表与探针台相连,器件 Ti/Au 欧姆电极接地,Au 肖特基电极接测试电压,电压从 $-15\sim 115\text{ V}$ 步进 0.1 V 增加,测出器件的 I - V 特性曲线如图 5 所示 ($D=100\text{ }\mu\text{m}$, $S=10\text{ }\mu\text{m}$)。由图 5 可以看出,器件具有明显的整流特性,反向饱和电流近似为 10^{-6} A ,外加电压 -15 V 时,正向导通电阻 $20\text{ }\Omega$;器件反向击穿电压大约 103.5 V ,以上特性充分体现了金刚石在制作电子器件方面的优势。

由图 5 中正向 I - V 特性可以进一步计算二极管的势垒高度等参数。金刚石 SBD 的势垒高度由热电子发射理论决定^[12]:

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{q(V - IR)}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (1)$$

$$I_s = A \cdot A^* \cdot T^2 \exp\left(\frac{-h\phi_{ms}}{kT}\right), \quad (2)$$

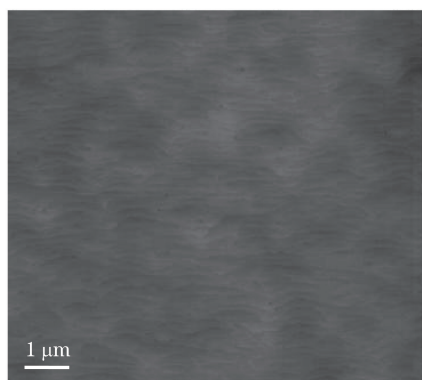


图 4 金刚石薄膜的 AFM

Fig. 4 AFM of diamond films

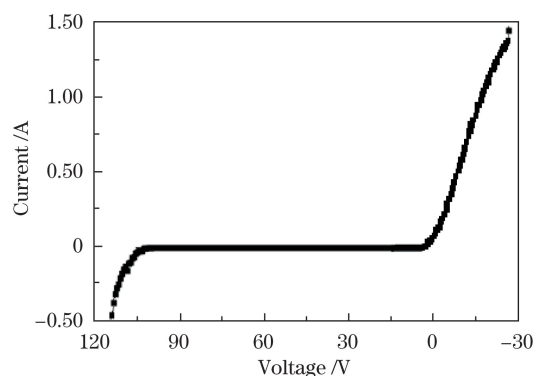


图 5 器件的 $I-V$ 特性测试结果

Fig. 5 $I-V$ characteristic test results of device

式中, I_s 是反向饱和电流, R 是串联电阻, n 是理想因子, A^* 是有效理查德常数, A 是肖特基电极面积, T 是测量温度, $h_{q\phi_{ns}}$ 是势垒高度。由图 5 中器件的 $I-V$ 特性曲线通过线性插值拟合^[13], 结合(1)、(2)式可以进一步计算二极管的势垒高度 $h_{q\phi_{ns}} = 2.38$ eV, $h_{q\phi_{ns}}$ 比理论值 $W_m - \chi = 3.23$ eV ($\chi = 1.3$ eV, $W_m = 4.53$ eV) 低, 可能与沉积的 Au 的质量以及金刚石薄膜表面的缺陷有关, 该数值与 A Nawawi 等^[14] 在 p 型金刚石上得到的金属 Au 的势垒高度 ($h_{q\phi_{ns}} = 2.24$ eV) 基本一致。

图 6 为 300 K 时, 肖特基电极直径 $D = 100$ μm , 肖特基电极和欧姆电极间距 S 分别 5、15、20 μm 时, 器件 $I-V$ 特性测试结果。从图 6 可以看出, 在相同电压下, 随着电极间距 S 的增大, 器件的正向电流逐渐减小。这是因为当两电极之间的距离增大时, 电极间的串联电阻变大, 使电流下降。

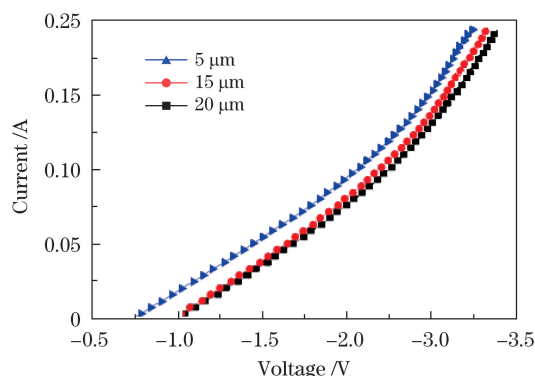


图 6 $D = 100$ μm , 不同电极间距器件的 $I-V$ 特性测试结果

Fig. 6 $I-V$ characteristic test results of device with different electrode spacings when $D = 100$ μm

图 7 为 300 K 时, 肖特基电极和欧姆电极间距 $S = 10$ μm , 肖特基电极直径 D 分别为 150、200、400 μm , 器件 $I-V$ 特性测试结果。从图 7 可以看出, 在相同电压下, 随着肖特基电极直径 D 的增大, 器件的正向电流逐渐增大。这是因为在相同的器件制备工艺条件下, 器件的电流密度也相同, 电极面积越大则在器件工作时通过的电流越大; 另外, 电极直径 D 越大, 电极所覆盖金刚石表面的杂质和缺陷越多, 表面态密度越大, 势垒高度越低, 电流越大。另外, 从图 7 中也可以看到, 电流的增加并不是随着 D 线性变化的, 这主要是由于材料生长过程中金刚石表面的杂质和缺陷随机出现, 导致电流随电极的直径的增加表现出非线性。

图 8 为肖特基电极直径 D 分别为 150、200、400 μm , 电极间距 S 分别为 5、10、20 μm 时器件反向击穿电压测试结果。从图 8 中可以得出, 肖特基电极直径 D 越大, 击穿电压越低, 但变化不是很明显。击穿电压与肖特基电极直径 D 的关系与表面态的存在有关, 肖特基电极直径 D 越大, 电极所覆盖的金刚石薄膜表面的杂质和缺陷越多, 表面态密度越高, 势垒高度越低, 击穿电压就越低。

另外, 从图 8 可以看出, 电极间距 S 对反向击穿电压影响比较大, 反向击穿电压随着电极间距 S 的增加有显著的增加, 这主要是因为一方面随着电极间距 S 的增加, 两电极之间的电场强度减弱, 要达到器件击穿的临界电场强度, 击穿电压增加; 另一方面随着电极间距 S 的增加, 电极间串联电阻的变大, 串联电阻的分

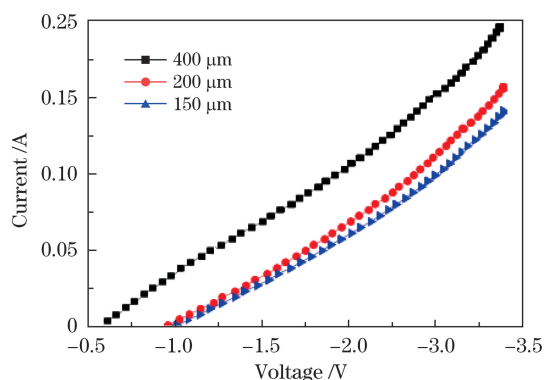


图 7 $S=10\ \mu\text{m}$,不同肖特基电极直径器件的 I - V 特性测试结果

Fig. 7 I - V characteristic test results of the device with different Schottky electrode diameters when $S=100\ \mu\text{m}$

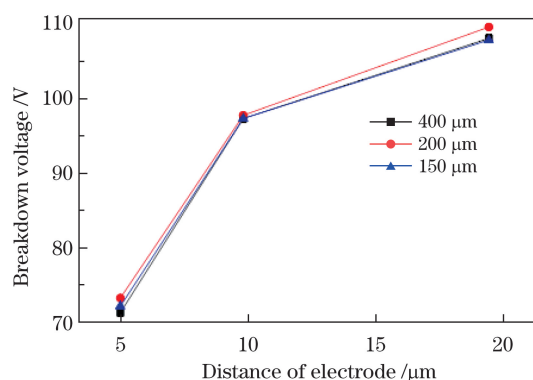


图 8 器件的反向击穿电压测试结果
Fig. 8 Test results of reverse breakdown voltage of the device

压使得加在两电极间的有效电压降低,击穿电压增加。

4 结 论

采用微波等离子体气相沉积在商用 $3\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}\times 1\ \text{mm}$ 高温高压合成 Ib 型(100) 金刚石衬底上同质外延生长 B 掺杂金刚石薄膜的实验生长工艺过程,以及在此外延材料的基础上磁控溅射 Ti/Au 欧姆接触电极,EB 蒸镀 Au 肖特基接触电极制备金刚石 SBD 的工艺过程,并对材料和器件的性能进行了相关测试,所生长的金刚石薄膜材料呈多晶状,材料表面非常平整,可以看到比较明显的原子台阶;所制备的器件具有明显的整流特性,器件的性能充分体现了金刚石材料优异的电学性能,同时所描述的实验和技术方法对推进和加快金刚石材料和器件的开发起到了一定的参考作用。

参 考 文 献

- Achard J, Issaoui R, Tallaire A, *et al.* Freestanding CVD boron doped diamond single crystals: A substrate for vertical power electronic devices[J]. *Physica Status Solidi(a)*, 2012, 209(9): 1651-1658.
- Gong Hui, Fan Zhengxiu, Jiang Xin, *et al.* Synthesis of uniform and large area nano-diamond film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, 22(6): 718-722.
龚 辉, 范正修, 姜 辛, 等. 大面积均匀纳米金刚石薄膜制备研究[J]. *光学学报*, 2002, 22(6): 718-722.
- Chow T P, Tyagi R. Wide bandgap compound semiconductors for superior high-voltage unipolar power devices[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1994, 41(8): 1481-1483.
- Alvarez J, Houz e F, Kleider J P, *et al.* Electrical characterization of Schottky diodes based on boron doped homoepitaxial diamond films by conducting probe atomic force microscopy[J]. *Superlattices & Microstructures*, 2006, 40(4-6): 343-349.
- Wang Lijun, Wang Zi, Zhu Yuchuan, *et al.* Blue electroluminescence from Ce^{3+} ion implant doped diamond thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(3): 0331001.
王丽军, 王 子, 朱玉传, 等. Ce^{3+} 注入掺杂金刚石薄膜蓝光电致发光研究[J]. *光学学报*, 2011, 31(3): 0331001.
- Li Hongdong, Zou Guangtian, Wang Qiliang, *et al.* High-rate growth and nitrogen distribution in homoepitaxial chemical vapor deposited single crystal diamond[J]. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25(5): 1803-1806.
- Kon e S, Civrac G, Schneider H, *et al.* CVD diamond Schottky barrier diode, carrying out and characterization[J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, 19(7-9): 792-795.
- Blank V D, Bormashov V S, Tarelkin S A, *et al.* Power high-voltage and fast response Schottky barrier diamond diodes [J]. *Diamond & Related Materials*, 2015, 57: 32-36.
- Zhou Yi, Wang Aiyang. Determination of optical constants and thickness of diamond-like carbon films by a multiple sample method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(8): 2468-2472.
周 毅, 汪爱英. 多样品法确定类金刚石薄膜的光学常数与厚度[J]. *光学学报*, 2010, 30(8): 2468-2472.
- Faggio G, Messina G, Santangelo S, *et al.* Raman scattering in boron-doped single-crystal diamond used to fabricate

- Schottky diode detectors[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2012, 113(18): 2476-2481.
- 11 Muret P, Volpe P N, Tran-Thi T N, *et al.* Schottky diode architectures on p-type diamond for fast switching, high forward current density and high breakdown field rectifiers[J]. *Diamond & Related Materials*, 2011, 20(3): 285-289.
 - 12 Schroder D K. *Semiconductor material and device characterization*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1990.
 - 13 Cheung S K, Cheung N W. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics[J]. *Applied Physics Letters*, 1986, 49(2): 85-87.
 - 14 Nawawi A, Tseng K J, Rusli, *et al.* Characterization of vertical Mo/diamond Schottky barrier diode from non-ideal I-V and C-V measurements based on MIS model[J]. *Diamond & Related Materials*, 2013, 35: 1-6.