

# 低能碳离子束沉积(111) 织构的立方 SiC 薄膜 \*

杨 霏<sup>1</sup> 陈诺夫<sup>1,2</sup> 张兴旺<sup>1</sup> 杨少延<sup>1</sup> 刘志凯<sup>1</sup> 柴春林<sup>1</sup> 侯哲哲<sup>3</sup> 马 辉<sup>4</sup> 尹志刚<sup>1</sup>

(1 中国科学院半导体研究所 半导体材料重点实验室, 北京 100083)

(2 中国科学院国家微重力实验室, 北京 100080)

(3 石家庄铁道学院材料科学与工程系, 石家庄 050043)

(4 北京师范大学分析测试中心, 北京 100875)

**摘要:** 在硅衬底上利用具有质量选择功能的低能离子束沉积技术沉积碳离子制备出除碳、硅之外无其他杂质元素的纯净的立方 SiC 薄膜. 利用 X 射线光电子谱、俄歇电子能谱、X 射线衍射对样品进行了表征. 结果显示常温和 400 °C 制备的样品为非晶结构, 在 800 °C 制备的样品由一富碳的表面层和有着良好化学计量比的 SiC 层组成, 碳化硅晶体薄膜是(111) 织构的. 通过分析可知衬底温度、离子沉积能量和样品保温扩散时间等因素综合在一起对于在硅上沉积 SiC 薄膜起着重要作用. 远远大于 TRIM 预测厚度的 SiC 薄膜的获得是高的衬底温度、一定注入能量的碳离子引起的增强扩散以及通道注入效应综合作用的结果.

**关键词:** 3C-SiC; 离子束沉积; (111) 织构; 低能量; 扩散; 通道效应

**EEACC:** 0520X; 2520M

**中图分类号:** TN304. 2<sup>+</sup>4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005) 12-2385-05

## 1 引言

SiC 具有宽带隙、高热导率、高熔点、很高的电子迁移率、良好的化学稳定性以及高临界击穿电压等特点, 成为研制高频大功率、耐高温、抗辐照等极端电子学器件和电路的理想材料, 在通信、汽车、航空、航天、石油开采以及国防等方面有着广泛的应用前景<sup>[1,2]</sup>. 在二百多种同体异型的 SiC 中, 立方 SiC 具有各向同性结构, 没有微管缺陷的存在, 与其他结构的晶体相比, 具有独特的优势. 同时与六方结构 SiC 晶体不同, 立方 SiC 能够在价格低廉的硅衬底上生长<sup>[2,3]</sup>, 因此可以利用成熟的硅工艺技术制作 SiC/Si 异质结构作为新型 SiC 器件的基础, 在此思路上已经制作了立方 SiC 器件<sup>[4]</sup>. SiC 薄膜还可以作为生长金刚石及氮化镓(GaN) 材料的衬底<sup>[5-7]</sup>, 从而有助于推进第三代半导体材料的应用进程.

目前人们普遍采用化学气相沉积<sup>[8-10]</sup>、离子注入<sup>[11-13]</sup>以及分子束外延<sup>[14,15]</sup>等方法制备 SiC 薄膜.

采用低能离子束沉积技术制备 SiC 薄膜的报道较少<sup>[16,17]</sup>. Zhou 等人利用 Kaufman 离子源产生的低能碳氢、氩、氢混合离子束, 在硅(100) 衬底上实现了 SiC 薄膜的外延生长<sup>[13]</sup>, 但由于他们采用混合的离子束, 使 SiC 薄膜不可避免地存在其他杂质的污染, 或者由于系统本身的原理就不可能得到纯净的 SiC. 本文采用具有质量选择功能的低能离子束沉积技术制备 SiC 薄膜, 与其他方法相比, 该技术不仅能选择同位素纯度的离子束, 而且能精确控制离子束能量、剂量以及生长速度, 从而有助于获得纯净的 SiC 晶体薄膜. 本研究的目的是希望利用低能离子束沉积技术在硅衬底上制备一高质量的 SiC 薄层, 以作为下一步外延生长 SiC 的衬底.

## 2 样品制备方法

采用具有质量选择功能的低能离子束沉积技术(LEIBD) 制备 SiC 薄膜, 该系统的详细介绍见参考文献[18]. 实验中以 CO 为源材料, 在伯纳斯型离子

\*国家自然科学基金(批准号: 60176001, 60390072) 及国家重大基础研究发展规划(批准号: 2002CB311905, G20000365) 资助项目

杨 霏 男, 博士研究生, 主要研究方向是宽禁带半导体材料碳化硅以及氮化铝薄膜生长.

2005-03-02 收到, 2005-09-07 定稿

源中产生碳离子,经加速电极引出,由质量分析器选择所需的碳离子,最后经磁四极聚焦,并减速到适当能量.沉积室的背景真空度是  $2 \times 10^{-5}$  Pa.衬底采用 p 型 (111) 单晶硅片,首先对 Si 衬底进行清洗,按以下七步顺次进行:(1)用去离子水反复清洗;(2)无水乙醇超声清洗 10min;(3)丙酮超声清洗 10min;(4)四氯化碳超声清洗 10min;(5)丙酮超声清洗 10min;(6)无水乙醇超声清洗 10min;(7)去离子水冲洗干净.然后用稀氢氟酸溶液(10%)腐蚀 Si 片 20s,除去 Si 片表面的  $\text{SiO}_2$ ,再用去离子水冲洗干净.经氮气吹干的衬底即刻送入沉积室.沉积前将硅衬底在 800 加热 30min 再降低到设定的衬底温度,以进一步去除可能的表面氧化层.

设计了一系列实验制备 SiC 薄膜,实验中碳离子的束流密度保持在  $75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,碳离子束注入能量从 50eV 变化到 1000eV,注入剂量从  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  变化到  $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ ,衬底温度分别为室温、400 和 800.沉积过程结束之后,样品在原位保温 30min.

### 3 结果与讨论

为了对样品的晶体结构进行分析,采用 PANalytical 公司的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪,使用波长为 0.154056nm 的 Cu K 射线,分别在  $-2$  联动扫描模式和掠角入射的模式(入射角  $=1^\circ$ )下对样品进行了测量,结果如图 1 所示.我们看到在  $-2$  模式下,室温和 400 沉积的样品(以样品 A 为例)除了 Si(111)的衬底峰以外,没有任何其他峰,显示出沉积的碳或碳硅化合物以非晶的形式存在.而对 800 制备的,注入能量为 50 和 100eV 的样品,在 35.60 处都观察到衍射峰,但是注入能量为 50eV 的样品(以样品 B 为例)的衍射峰比较强.此峰有可能是立方 SiC 的(111)衍射峰.除此之外,没有发现其他的衍射峰.为了确认是否是 SiC 的(111)结构,我们对该样品做了掠角入射(掠射角  $=1^\circ$ )测量,在测量范围内没有观察到任何衍射峰的出现.我们知道在  $-2$  的对称模式下,只有那些与衬底表面平行的晶面对衍射峰有贡献,而在掠角入射的非对称模式下,与衬底表面成  $(-)$  角度的晶面对衍射峰才有贡献.因此,对多晶薄膜在两种模式下都能观察到多晶峰,而对单晶或织构薄膜,在  $-2$  模式下只出现单晶或织构的衍射峰,而掠角入射模式下一般

观察不到任何峰.这进一步证明了我们生长的样品具有(111)择优取向.

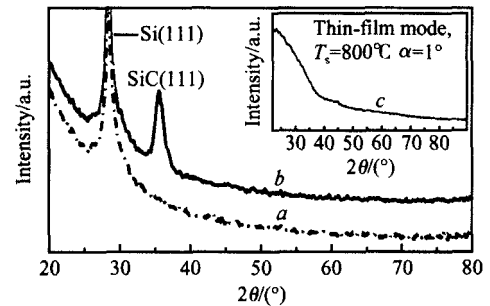


图 1 典型的 X 射线衍射谱 a: 样品 A,  $-2$  模式; b: 样品 B,  $-2$  模式; c: 样品 B, 掠角入射模式

Fig. 1 XRD spectra of films deposited at various temperatures with different test modes a: 400,  $-2$  mode; b: 800,  $-2$  mode; c: 800, thin-film mode

以下的分析主要围绕结晶最明显的样品 B 来进行.为了确定样品的成份,用 PHI-5300 型 X 射线光电子谱(XPS)对薄膜样品表面进行了元素成份及其化学状态的分析.表面的 XPS 全谱显示样品表面主要是碳元素,同时含有少量的硅和氧,这表明在样品表面主要由单质碳组成.为进一步确定样品表面各元素的化学状态,对碳和硅做了精细扫描,实验结果如图 2(a)和(b)所示,图中的虚线为高斯拟合的结果.其中曲线 a 中的  $\text{C}1s$  需要三个高斯峰(284.5, 285.8 和 286.6eV)才能拟合,如图 2(a)所示,位于 284.5eV 的最强峰为  $\text{C}=\text{C}$  双键,来源于薄膜表面沉积的单质碳元素<sup>[19]</sup>,说明沉积的碳元素主要以单质的形式存在,而 285.1eV 是  $\text{C}-\text{H}$ , 286.6eV 处的峰源于  $\text{C}=\text{O}$ ,这说明表面仍然有吸附物存在.另一方面,如图 2(b)所示,位于 102.2eV 的 Si 的 2p 芯能级峰对应于  $\text{SiO}_2$  中的硅元素,说明薄膜表面碳化硅还有部分氧化,原因是在保存过程中在空气中的氧化.为确定样品内部各元素的化学状态,在氩离子剥蚀 15min 后(剥蚀深度大约是 30nm),再次进行了 XPS 测量,结果显示在图 2(c)和(d).由元素的灵敏度因子,我们得到碳硅元素化学计量比为 0.99,接近于 SiC 的理想化学配比.与表面不同的是曲线 c 中的  $\text{C}1s$  峰实际上是一个位于 283.5eV 的单个高斯峰,对应于 SiC 中的  $\text{C}1s$ ,这表明样品内的碳元素已经与硅元素化合形成  $\text{SiC}$ <sup>[20,21]</sup>.图 2(d)中  $\text{Si}2p$  峰位在 101.2eV,这说明薄膜内部所有的硅元

素都是以 SiC 的形式存在. 所得到的 SiC 层为纯净

的没有任何杂质的 SiC 层.

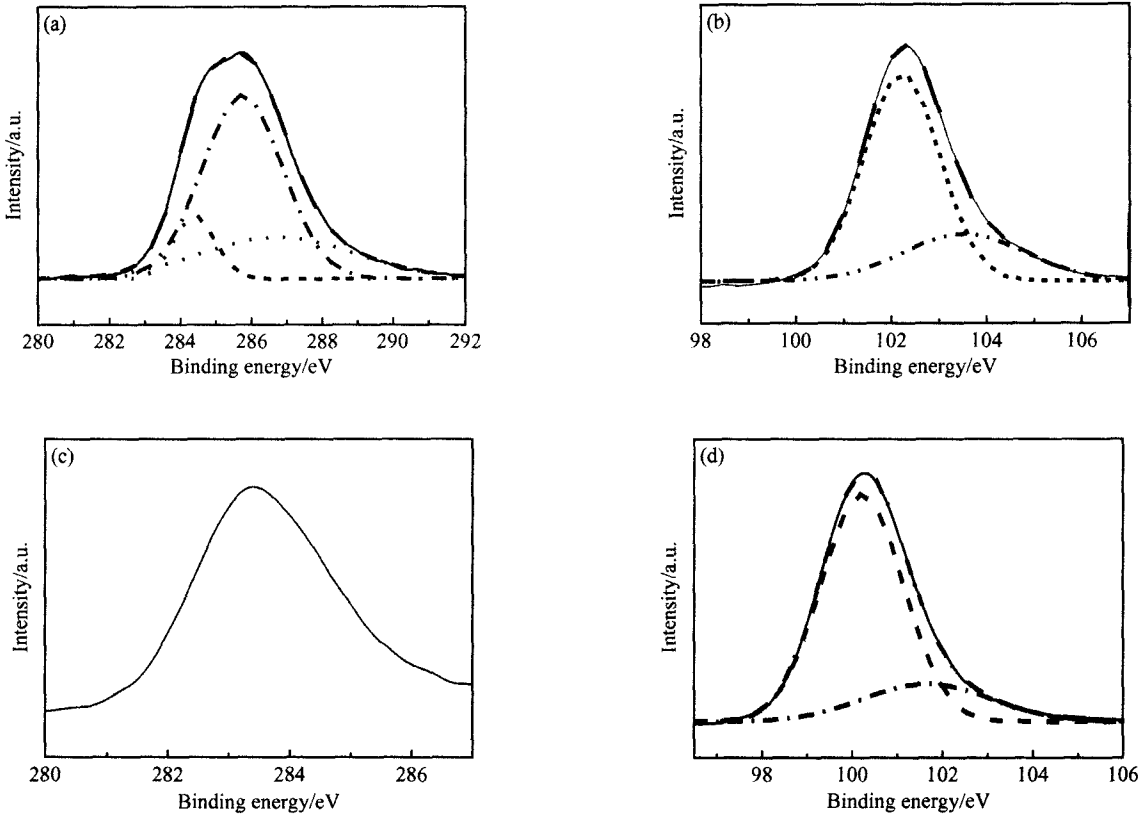


图 2 样品 B 的 X 射线光电子谱 (a) 表面的 C1s; (b) 表面的 Si2p; (c) 内部的 C1s; (d) 内部的 Si2p 实线为测量结果, 虚线为高斯拟合结果.

Fig. 2 XPS spectra of sample B (a) C1s spectrum of original surface; (b) Si2p spectrum of original surface; (c) C1s spectrum of sputtered surface; (d) Si2p spectrum of the sputtered surface

为了分析碳和硅元素随深度的变化, 我们采用 PHI-610/ SAM 型俄歇电子能谱仪, 结合氩离子束剥蚀, 测试了元素随深度分布的曲线, 其中样品 B 的结果如图 3 所示. 能量分析器的能量分辨率为 0.3%, 测量时电子枪高压为 3kV, 入射角为 30°. 样品 B 表面 15nm 以内形成一富碳的表面层, 在 15 ~ 40nm 之间, 碳硅化学计量比接近 1:1, 随着深度的进一步增加, 碳含量迅速降低. 俄歇测量的结果表明, 在表面的富碳层之下存在一具有良好化学计量比的 SiC 薄层, 与 XPS 的结果一致.

以上结果表明利用低能离子束沉积技术可以制备(111) 织构的立方 SiC 薄膜.

根据软件 TRIM(transport of ion in matter) 模拟, 在室温下 50eV 的荷能碳离子进入硅衬底的深度仅仅为 1nm 的量级. 而在本工作中, 由 AES, XPS 以及 XRD 的测量结果都表明, 我们可以得到约 25nm 的 SiC 薄层.

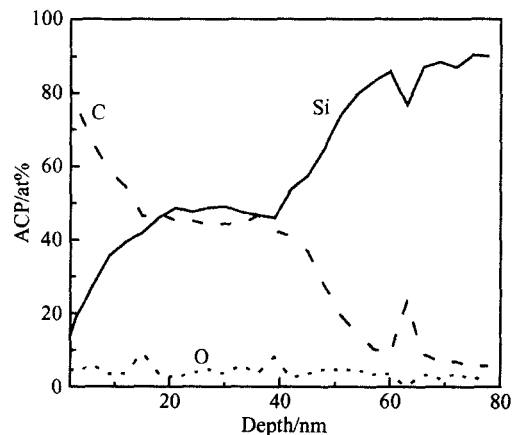


图 3 由俄歇电子能谱得到的样品 B 的成分随深度变化的曲线

Fig. 3 Si and C Auger depth profiles of 50eV C<sup>+</sup> deposition on Si substrate at a dose of 2 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-2</sup>

这主要是由于 TRIM 软件模拟设定的条件是室温, 而在样品 B 沉积过程中衬底温度高达 800 °C,

沉积的碳原子与基体的硅原子之间相互扩散,形成了 SiC. 在扩散方程中,扩散系数  $D$  与温度  $T$  的关系为<sup>[22,23]</sup>

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T)$$

扩散系数  $D$  是温度的增函数,随着温度升高,扩散系数增大,在 800 K 下扩散效应成了不可忽略的影响因素. 同时随着扩散时间的增加,扩散的厚度也不断增加,所以本工作中在沉积后的原位退火对较厚薄膜的获得也有贡献. 随着沉积和扩散的不断进行, SiC 厚度不断增加,当 SiC 厚度较大时(如本工作中为 25nm),碳和硅的扩散难以继续快速进行<sup>[24]</sup>,因此在表面形成一富碳的非晶层.

另外, TRIM 软件模拟设定的衬底条件是非晶衬底,而实际中采用的是单晶衬底. 根据离子注入的通道效应<sup>[25]</sup>,采用晶体衬底的注入深度会远远大于采用非晶体衬底的注入深度.

同时,沉积在衬底表面的碳原子由于具有一定的初始能量,所以会有一定的注入效应,注入深度在纳米量级上,增加了晶体 SiC 中的空位等缺陷的密度,造成了增强性扩散的条件<sup>[26]</sup>,使得碳硅扩散的速度和碳硅混合层的厚度大大增加. 在足够高的温度下,碳原子与衬底的硅原子都具有一定的能量,反应生成 SiC,形成 Si/Si + SiC/SiC/SiC + C/C 的结构. 随着沉积过程的进行,沉积的碳原子朝硅衬底的方向扩散,衬底的硅原子向着薄膜表面扩散,继续反应,随着形成的 SiC 层不断的长厚,扩散过程进行的速度变慢,形成了一定厚度的 SiC 层之后反应基本停止. 这时得到的 SiC 层的厚度远远大于 TRIM 预测厚度以及单纯的无动力扩散厚度.

得到的样品表面都有一层厚度不等的碳浓度高于理想化学配比 SiC 浓度的区域,这对于 SiC 作为进一步生长 SiC 或者 GaN 有一定的影响. 如果减小沉积碳粒子束的束流密度以及减小注入剂量,可以使表面沉积的富碳层厚度降低. 同时延长原位保温时间,使扩散过程进行的更加充分,可能完全消除表面的富碳层,得到能够作为进一步生长其他薄膜的衬底. 这些尚需要作进一步的研究来证实.

## 4 结论

利用具有质量选择功能的低能离子束沉积技术在硅衬底上制备了 SiC 薄膜. AES 和 XPS 的测试结果显示在富碳的表面层之下是有着良好化学计量比

的 SiC 层, XRD 的结果表明在 800 K 制备的立方 SiC 薄膜是(111) 织构的,而 400 K 制备的样品为非晶结构. 远远大于 TRIM 预测厚度的 SiC 薄膜的形成被归因于高衬底温度、一定注入能量引起的增强扩散以及晶体硅衬底中注入碳离子通道效应的综合作用.

## 参考文献

- [1] Hao Yue, Peng Jun, Yang Yintang. Technology of silicon carbide wide band semiconductor. Beijing: Science Press, 1995 (in Chinese) [郝跃, 彭军, 杨银堂. 碳化硅宽带隙半导体技术. 北京: 科学出版社, 1995]
- [2] Levinshstein M E, Rumyantsev S L, Shur M S. Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. Canada: John Wiley & Sons, Inc, 2001
- [3] Fuyuki T, Hatayama T, Matsunami H. Heterointerface control and epitaxial growth of 3C-SiC on Si by gas source molecular beam epitaxy. Phys Status Solidi B, 1997, 202: 369
- [4] Bhatnagar P, Horsfall A B, Wright N G. Optimisation of a 4H-SiC enhancement mode power JFET for high temperature operation. Solid State Electron, 2005, 49(3): 453
- [5] Wang Y, Sasaki M, Hirai T. Thermal properties of chemical vapour deposition SiC-C nanocomposites. J Mater Sci, 1991, 26: 5495
- [6] Sarro P M, De Boer C R, Korkmarz E. Low stress PECVD SiC thin films for IC-compatible microstructures. Sens Act A: Phys, 1998, 67(1~3): 175
- [7] Bockowski M, Grzegory I, Krukowski S. Deposition of bulk GaN from solution in gallium under high N<sub>2</sub> pressure on silicon carbide and sapphire substrates. J Cryst Growth, 2004, 270: 409
- [8] Bushroa A R, Jacob C, Saijo H. Lateral epitaxial overgrowth and reduction in defect density of 3C-SiC on patterned Si substrates. J Cryst Growth, 2004, 271(1/2): 200
- [9] Gorgis F, Chiodoni A, Cicero G. Optical and structural properties of SiC layers grown by an electron cyclotron resonance CVD technique. Diamond Relat Mater, 2001: 2
- [10] Sun Guosheng, Wang Lei, Luo Muchang. Improved epitaxy of 3C-SiC layers on Si(100) by new CVD/LPCVD system. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(8): 800
- [11] Zhang Z C, Chen Y H, Li D B. Strain accommodation of 3C-SiC grown on hydrogen-implanted Si(001) substrate. J Cryst Growth, 2003, 257(3/4): 321
- [12] Wu W, Chen D H, Cheung W Y. Crystallization of ion-beam-synthesized SiC layer by thermal annealing. Appl Phys A, 1998, 66: S539
- [13] Zhou G L, Ma Z, Lin M E. Low temperature growth of single-crystalline cubic SiC on Si(111) by solid source molecular

- beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 1993, 134(3/4): 167
- [14] Brink D J, Camassel J, Malherbe J B. Formation of a surface SiC layer by carbon-ion implantation into silicon. *Thin Solid Films*, 2004, 449(1/2): 73
- [15] Wang Yinshu, Li Jinmin, Zhang Fangfang, et al. Growth of 3C-SiC on Si(100). *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(7): 630
- [16] Liao Meiyong, Chai Chunlin, Yao Zhenyu. Carbonization process of Si(100) by ion-beam bombardment. *J Cryst Growth*, 2001, 233(3): 446
- [17] Kögler R, Eichhorn F, Kaschny J R, et al. Synthesis of nano-sized SiC precipitates in Si by simultaneous dual beam implantation of C and Si ions. *Appl Phys A*, 2003, 76: 828
- [18] Qin F, Wang X, Liu Z, et al. Construction and applications of a dual mass-selected low-energy ion beam system. *Rev Sci Instrum*, 1991, 62: 2322
- [19] Lee Y, Han S, Lim H, et al. Surface analysis of polymers electrically improved by plasma-source ion-implantation. *Anal Bioanal Chem*, 2002, 373: 595
- [20] Weeler D R, Pepper S V. Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy of epitaxially grown (100) -SiC to 1300 . *Surf Interface Anal*, 1987, 10: 153
- [21] Schier V, Michel H J, Halbritter J. ARXPS-analysis of sputtered TiC, SiC and  $Ti_{0.5}Si_{0.5}C$  layers. *Anal Bioanal Chem*, 1993, 346: 227
- [22] Chattopadhyay S, Chen L C, Chien S C. Bonding characterization, density measurement, and thermal diffusivity studies of amorphous silicon carbon nitride and boron carbon nitride thin films. *J Appl Phys*, 2002, 92: 5150
- [23] Fair R B, Wortman J J, Lin J. Modeling rapid thermal diffusion of arsenic and boron in silicon. *J Electrochem Soc*, 1984, 131: 2387
- [24] Dutt M B, Sharma B L. Landolt-Börnstein-group condensed matter. 3 Springer-Verlag GmbH, 1998: 60
- [25] Mayer J W, Eriksson L, Davies J A. Ion implantation in semiconductors silicon and germanium. New York and London: Academic Press, 1970
- [26] Shaw D. Atomic diffusion in semiconductors. London and New York: Plenum Press, 1973

## Growth of (111) Textured 3C-SiC on Si(111) by Low Energy Ion Beam Deposition\*

Yang Fei<sup>1</sup>, Chen Nuofu<sup>1,2</sup>, Zhang Xingwang<sup>1</sup>, Yang Shaoyan<sup>1</sup>, Liu Zhikai<sup>1</sup>,  
Chai Chunlin<sup>1</sup>, Hou Zhezhe<sup>3</sup>, Ma Hui<sup>4</sup>, and Yin Zhigang<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(2 National Microgravity Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(3 School of Material Sciences and Engineering, Shijiazhuang Railway Institute, Shijiazhuang 050043, China)

(4 Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** The (111) textured cubic silicon carbide (3C-SiC) thin films are deposited on (111) Si substrates using the mass-selected ion beam deposition technique at various substrate temperatures. These films are characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, and X-ray diffraction. The carbon ions are reacted with the Si substrates and the amorphous Si-C layers are obtained at room temperature and 400 °C, respectively, while the (111) textured 3C-SiC films are formed at 800 °C. In addition, the mechanism of SiC formation is also discussed based on the diffusion process. The SiC thin films are much thicker than those predicted by TRIM, due to the channel effect and the enhanced diffusion caused by implanted ions with certain energies at high substrate temperatures.

**Key words:** 3C-SiC; ion beam deposition; (111) textured films; low energy; diffusion; channel effect

**EEACC:** 0520X; 2520M

**Article ID:** 0253-4177(2005)12-2385-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60176001, 60390072) and the Special Funds for Major State Basic Research Projects of China (Nos. 2002CB311905, G20000365)

Yang Fei male, PhD candidate. He specialized in the fabrication of wide band gap semiconductors as SiC and AlN.

Received 2 March 2005, revised manuscript received 7 September 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics