

氩离子轰击对射频溅射法制备的 a-SiC:H 膜退火形成 6H-SiC 的影响*

王辉耀¹ 王印月² 宋青³ 王天民¹

(1 兰州大学材料科学系 兰州 730000)

(2 兰州大学物理系 兰州 730000)

(3 兰州铁道学院基础部 兰州 730070)

摘要 本文对射频溅射法淀积的 a-SiC:H 膜热退火形成 6H-SiC 相进行了研究。我们采用红外透射谱、喇曼背散射谱和 X 光衍射谱来研究退火形成 6H-SiC 的过程。在较高的射频功率下淀积的 a-SiC:H 膜经 800~60 分钟等时退火后转变为 6H-SiC 相, 该温度低于在低功率下制备的 a-SiC:H 形成 6H-SiC 的温度(1000℃)。高功率可导致 6H-SiC 形成温度的降低与膜中硅及石墨团簇的消失, 同时高能量的氩离子轰击可使膜中氢含量减少及各组分均相。通过改变射频功率, 本文研究了氩离子轰击对 a-SiC:H 膜及形成 6H-SiC 的影响。

PACC: 7360F, 8115, 6855

1 引言

SiC 是一种宽带隙半导体, 由于它可用于大功率及高温电子器件、传感器与蓝光二极管等, 因此在半导体工业中拥有巨大的应用潜力。

在制备 SiC 的过程中, 高的形成温度会引入杂质的沾污, 使对 SiC 的电学及光学性质的控制变得困难。现在已发展了几种低温技术, 如, 非晶膜的热退火晶化或激光晶化, 等离子体增强化学气相淀积(PECVD), 低压化学气相淀积(LPCVD), 层-层技术(layer-by-layer), 超高真空-反应磁控溅射(UHV-RMS)和离子注入后退火晶化等。其中非晶的热退火晶化是最简便的一种方法。

在上述诸多技术中都要用到等离子体。等离子体与膜表面之间最重要的作用是离子轰击, 它对膜几乎所有的性质都有显著的影响。一般认为离子轰击改变了膜的生长并导致结构的无序, 增加对衬底的离子轰击可以产生更均匀和致密的材料。高功率的溅射(200~500W)与低功率的辉光放电(2~10W)相比较, 溅射时离子轰击对基底的影响更大, 许多文

* 国家自然科学基金资助项目

王辉耀 男, 1965 年出生, 在职博士, 主要从事半导体物理及新型功能材料的研制工作

王印月 女, 1939 年出生, 教授, 主要从事半导体物理及薄膜材料的教学与研究工作

宋青 女, 1966 年出生, 讲师, 主要从事物理教学及科研工作

1997-06-15 收到, 1997-10-31 定稿

献研究了离子轰击对基底的影响^[1-3],但主要是针对辉光放电制备的薄膜,很少有报道提及离子轰击对射频溅射法制备 a-SiC:H 膜的影响^[4].最近,溅射法(UHV-MRS)^[5]被用于在较低温度下($T_s=850^\circ\text{C}$),硅衬底上生长高质量的 3C-SiC.这表明离子轰击对促进 SiC 的形成有重要作用

本文采用在氢气、氩气和甲烷的混合气氛中溅射硅的方法来制备 a-SiC:H 膜.在高功率条件下制备的 a-SiC:H 膜经 800、60 分钟等时退火转变成 6H-SiC 相,该温度低于低功率条件制备膜的退火形成温度.说明在这种方法中高能氩离子轰击有助于高质量 SiC 的低温形成

2 实验

a-SiC:H 膜是在 JS-450 型溅射系统中应用射频(13.65MHz)反应溅射法制备的.溅射靶为高纯多晶硅片(99.999%),直径为 8cm.制膜时反应室预真空为 4×10^{-4} Pa, ($\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{Ar}$) 作为反应溅射气体.溅射总气压保持在 1.33Pa,氩分压保持在 1Pa 左右.随功率的增大,增大甲烷分压以保持膜中 Si 和 C 的比例.在淀积过程中,衬底用循环水冷却,衬底温度约为 100℃.

衬底采用金刚砂抛光的(100)面硅片.为测量红外透射谱,薄膜专门淀积在双面抛光的高阻(100)面硅片上.膜厚控制在 $1\mu\text{m}$ 左右.射频功率从 200W 变化到 500W.

在不同的温度下对 a-SiC:H 膜进行 60 分钟的等时退火,退火炉的真空度为 1×10^{-4} Pa.

红外透射谱是用 NIC-5DX 双光束傅里叶红外谱仪(FTIR)测量的,测量范围为 $333\sim 4000\text{cm}^{-1}$,通过空白硅基片来校正基线. Raman 散射是在 SPEX140 激光 Raman 散射仪上测得,采用背散射方式.在 $200\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内,514.5nm 的 Ar^+ 激光以 45° 角照射在样品表面,激光功率保持 150mW 不变.

X 光衍射测量是在日本理光公司 Rigaku D/M ax-IIIb 型自动转靶衍射仪上进行的,采

用 Cu $K\alpha$ 线(0.15418nm)测试

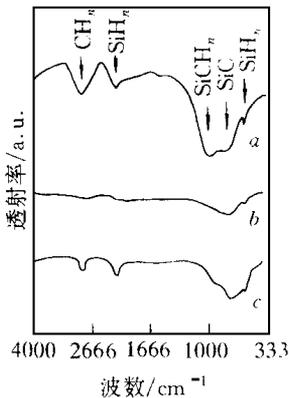


图1 红外透射谱
a 功率为 320W 淀积的薄膜,
b 320W 淀积的薄膜经 800
退火, c 500W 淀积的薄膜

3 结果与讨论

通过膜厚计算出沉积速率.我们发现反应溅射 a-SiC:H 膜的沉积速率(DR)与甲烷分压几乎无关,而与射频功率 P 关系密切.随射频功率的增加,氩离子的能量增大^[1],同时 DR 幂函数式增大, ($\text{DR} = aP^b$, $a = 5.33 \times 10^{-4}$, $b = 1.46$),这与 Aida 等人对 SP a-Si:H 研究结果一致^[2].表明淀积速率随 Si 靶溅射产率的增大而增加.

FTIR 谱可以给出膜中 SiC 和 H 之间键合的有关情况.由图 1 可见,在所测量的波数范围内,谱图主要展示了五个吸收峰,根据文献[6]可以确定与之相对应的吸收峰分别为: CH_n (2900cm^{-1}), SiH_n (2080cm^{-1}), SiCH_n (1000cm^{-1}), SiC

(800cm^{-1})和 SiH_n (610cm^{-1}). 图中 *a* 和 *b* 对比表明, 800°C 退火明显改变了红外谱图, 而氩离子能量的增加也导致了相似的变化(图中 *c*). 特定的吸收峰强度的降低与膜中氢含量的减少有直接联系. 如在 620cm^{-1} 和 2080cm^{-1} 处吸收峰强度的减弱说明 Si-H 键数量的减少, 而在 1000cm^{-1} 和 2080cm^{-1} 处吸收峰强度的降低表明 C-H 键的减少. Nobuo Saito^[4]的研究成果与我们的实验结果^[7]一致, 随功率的增加射频溅射 a-SiC:H 膜中 C-H 和 Si-H 键数量减少. 在 1.33Pa 的溅射气压下, 轰击衬底的氩离子数目大于到达衬底的 Si 原子数目^[1], 因此氩离子轰击是最主要的离子轰击. 不论氩离子轰击还是退火都通过减少膜中氢含量增加了 Si-C 键(吸收峰位于 800cm^{-1})的数量. 但退火比离子轰击对氢含量的影响更大.

许多文献研究了 a-SiC:H 膜中键合状态的氢的解吸^[8]. 退火时氢的逸出分为两步: 在大约 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 时, Si-H 键首先断裂, 大约 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 时 C-H 键断裂. 这正对应于与 Si-H 键能 ($2.95 \times 10^5\text{J/mol}$) 相比, C-H 键能相对较高 ($4.14 \times 10^5\text{J/mol}$). 这与我们的研究结果一致^[9]. 但经 800°C 退火后, 图 1 中仍可观察到弱的 SiH_n (620cm^{-1}) 键. 如果淀积是在氢原子的环境中进行, 氢原子经常被掩埋在生长的膜中^[10]. 在我们的溅射过程中, 溅射气体包含了大量的氢, 氢原子很可能被掩埋. 掩埋原子的一部分可能与 SiC 或 Si 衬底中的 Si 原子形成键合. 离子轰击还可使薄膜致密^[6]. 所以我们认为高密度可能使得氢的逸出更加困难.

Raman 谱可以提供关于 Si-C、Si-SiC-C 键和再结晶的信息. 所有未退火 a-SiC:H 膜的 Raman 谱几乎是相同的, 我们只取其中之一进行比较(图 2). 在 800°C 以下, Raman 谱无明显变化. 在 200W 、 320W 和 500W 功率淀积的 a-SiC:H 膜经 800°C 退火后的 Raman 谱展示于图 2. 可以清楚地看到, 未经退火的薄膜只有两个宽化的峰(大约 480cm^{-1} 和 1450cm^{-1}). 我们都知道, 晶态硅的 Raman 峰在 520cm^{-1} 左右, 6H-SiC 的振动峰在 800cm^{-1} , 多晶石墨(基本晶粒尺寸小于等于 20nm) 在 1335cm^{-1} 处有振动峰(D 峰), 而单晶石墨在 1580cm^{-1} 处有振动峰(G 峰)^[11]. 如上所述, 未退火膜的 Raman 谱只表明了 480cm^{-1} 处的非晶硅结构和在 1450cm^{-1} 处的缺陷石墨结构.

退火可引起 G 峰变窄并向高频转移, 以及 D 峰强度的增加, 这两种情况是与石墨键角混乱度的减少和晶态石墨在尺寸或数量上的增加相联系的^[11]. 随着功率的增大, G 峰变宽并向低频转移, D 峰强度略减(可由 200W 和 320W 时的 D 峰和 G 峰确定). 这表明离子轰击可以导致石墨键角混乱度的增大及减少石墨单晶的生长. 在 500W 时, G 峰和 D 峰的消失说明膜中没有石墨团簇的存在. 宽化的峰从 480cm^{-1} 处转移到大约 520cm^{-1} 处并变得尖锐, 说明退火使 200W 和 320W 淀积的 a-SiC:H 膜中的非晶硅转变为微晶硅. 500W 时, 520cm^{-1} 处峰的消失说明没有微晶硅的团簇存在. 随功率的增加, 在 800cm^{-1} 左右的峰出现并变得更尖锐, 表明随离子能量的增大, 氩离子轰击可促进 6H-SiC 的形成.

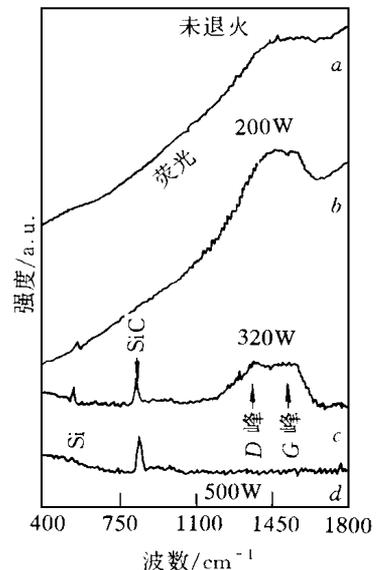


图 2 Raman 散射谱
a 未退火时; 分别在 b 200W , c 300W ,
d 500W 淀积的薄膜, 经 800°C 退火

功率为 200W 时淀积的 a-SiC:H 膜经 1000 退火的 Raman 谱展示在图 3 中. 大约 800cm^{-1} 处的 SiC 峰在 1000 时才出现. 另外它与 320W 淀积的 a-SiC:H 经 800 退火后的 Raman 谱非常相似. 这表明 200W 淀积的 a-SiC:H 退火形成 6H-SiC 的温度为 1000. 这个形成温度高于 320W 和 500W 淀积 a-SiC:H 的 6H-SiC 形成温度 (800°C), 但低于 CVD 法制备的 a-SiC:H 的形成温度 (1200°C).

图 4 的结果确定了 6H-SiC 的形成. 图 4 中, 320W 淀积的 a-SiC:H 膜经 800 退火后的 X 光衍射谱展示的 6H (102) 和 6H (103) 衍射峰表明了 6H-SiC 的形成.

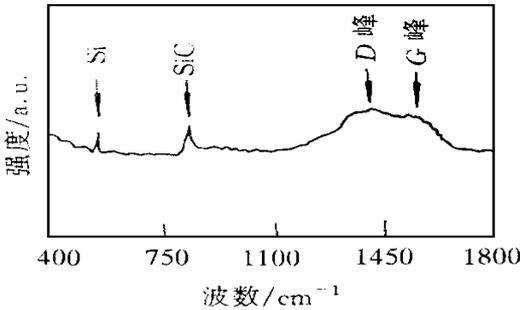


图 3 Raman 散射谱
200W 淀积的薄膜, 经 1000 退火

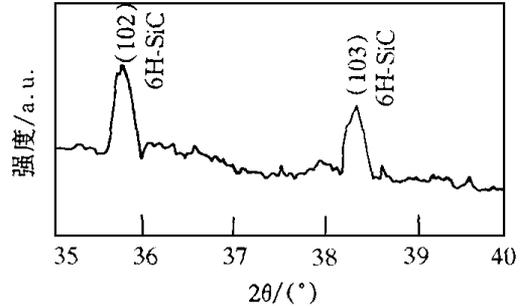


图 4 X 光衍射谱
320W 淀积的薄膜, 经 800 退火

当功率达 500W 时, 在 Raman 谱中只有 6H-SiC 峰出现, 表明高能离子的轰击对应于膜中成份的均相. 高能氦离子轰击可能使 Si-H 和 C-H 键断裂, 并打断石墨和硅团簇的键合, 因此有利于 6H-SiC 的形成. 我们认为 6H-SiC 的形成过程中有活化能的存在, 氦离子轰击对 6H-SiC 形成的促进作用可归因于它降低了活化能.

Kimura^[12]等人报道在离子注入其间用高于某临界剂量的高能氦离子或氩离子辐照, 使 β -SiC 的形成温度 (800°C) 低于不辐照的 β -SiC 的形成温度 (900°C). 离子轰击与高能氦离子或氩离子辐照相似. 在我们的实验中, 320W 是一个临界功率.

4 结论

通过对射频反应溅射法制备的 a-SiC:H 膜退火, 我们得到了 6H-SiC 相. 在淀积过程中采用高射频功率能够降低 6H-SiC 的形成温度. 经 60 分钟等时退火, 6H-SiC 相的形成温度降低为 800°C . 高能氦离子轰击导致 Si-H 和 C-H 键的断裂, 石墨和硅团簇键合的断裂及 Si-C 键的增加. 我们认为, 由于氦离子轰击使得 6H-SiC 形成过程中活化能降低, 所以引起形成温度的降低. 高能氦离子轰击可导致氢掺杂浓度的降低和膜的均相.

参 考 文 献

- [1] M. S. Aida and S. Rahmane, *Thin Solid Films*, 1996, **288**: 83
- [2] M. S. Aida, S. Boudjaadar and A. Chari, *Thin Solid Films*, 1991, **200**: 301.
- [3] 王辉耀, 王印月, 张仿清, *无机材料学报*, 1984, **19**(2): 139.

- [4] Nobuo Saito, *J. Appl Phys*, 1985, **58**(9): 3504
- [5] Q. Wahab, M. R. Sardela and L. Hulman *et al*, *Appl Phys Lett*, 1994, **65**(6): 725
- [6] M. P. Delplanck, J. M. Powers and G. T. Vandentop *et al*, *J. Vac. Sci Technol*, 1991, **A9**(3): 450
- [7] 王印月, 王辉耀, 陈光华, *上海硅酸盐*, 1995, (3): 157.
- [8] T. Friessnegg, M. Boudreau and J. Brown *et al*, *J. Appl Phys*, 1996, **80**(4): 2216
- [9] 王印月, 王辉耀, 陈光华, *无机材料学报*, 已接收
- [10] J. Saraic, Y. Fuji and M. Yoshimoto *et al*, *thin Solid Films*, 1984, **117**: 59.
- [11] R. D. Dillon, J. A. Woollam and V. Katkanant, *Phys Rev.*, 1986, **29**: 3482
- [12] T. Kimura, H. Yamaguchi and L. Ji-Kui *et al*, *Thin Solid Films*, 1988, **157**: 117.

Effect of Argon Ion Bombardment on Formation of 6H-SiC Prepared by Annealing of RF Sputtering a-SiC_xH_y Film

W ang Huiyao¹, W ang Yinyue², Song Q ing³, W ang Tianming¹

(1 *Department of Materials Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000*)

(2 *Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000*)

(3 *Lanzhou Railway Institute, Lanzhou 730070*)

Received 15 June 1997, revised manuscript received 31 October 1997

Abstract The formation of 6H-SiC phase is studied through the annealing of a-SiC_xH_y films prepared by reactive r f sputtering method. The infrared transmission, Raman scattering and X-ray diffraction spectra were used to characterize the composition and structure of films. After an isochronal annealing for 60min, a-SiC_xH_y films deposited at higher r f power were changed into the 6H-SiC phase at 800 °C, while 1000 °C was required for the phase change of those deposited at lower power. High power causes the decrease of the 6H-SiC formation temperature and the disappearance of silicon or carbon cluster existed in the films. The bombardment of energetic argon ion leads to the decrease of hydrogen content and the homogeneity of the films. This enhancement of the 6H-SiC formation is discussed in connection with the effect of argon ion bombardment through r f power variation on a-SiC_xH_y films.

PACC: 7360F, 8115, 6855