

# 氮掺杂 SiC 厚膜的制备及其热电特性

王新华

(浙江大学材料系, 杭州 310027)

**摘要:** 以 SiC 超细粉为原料, 采用热等离子体 PVD(TPPVD)法快速制备了 SiC 膜, 最大沉积速度达到 138nm/s. 为了降低 SiC 膜的电阻率, 提高其热电性能, 采用向等离子体中通入 N<sub>2</sub> 的方法对 SiC 膜进行了掺杂. 用扫描电子显微镜、X 射线衍射和 X 射线光电子谱对薄膜的形貌和结构进行了观察和分析. 实验测定了 SiC 膜掺杂前后的热电性能并与 SiC 烧结体的结果进行比较. 实验结果表明: 向等离子体中导入 N<sub>2</sub> 是对 SiC 膜进行掺杂的有效方法, 但同时也显著影响 SiC 膜的形貌、成分和沉积速度. 未进行氮掺杂和经过氮掺杂后的 SiC 薄膜的 ( $S^2/\rho$ ) 值在 973 K 时分别达到 160 $\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$  和 1000 $\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ , 是 SiC 烧结体的 5.3 倍和 33 倍.

**关键词:** 碳化硅; 薄膜; PVD; 热电性能

**PACC:** 6146; 7855

中图分类号: TN 304. 2<sup>+</sup> 4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)08-0961-06

## 1 引言

SiC 由于具有独特的性能而受到广泛关注. SiC 不仅被视为具有潜在应用前景的高温结构材料, 而且是目前发展最成熟的宽带隙半导体材料, 在高温、高频、大功率电力电子器件方面具有巨大的潜在优势<sup>[1,2]</sup>. 涂有 SiC 的表面可以用作太阳能电池和液晶显示板的基板<sup>[3]</sup>. 非晶态 SiC 膜可用于 X 射线的遮蔽材料<sup>[4]</sup>. 最近的研究结果表明, SiC 作为热电转换材料在高温下表现出较高的性能, 并且具有耐腐蚀、重量轻、无毒性等优点, 是很有发展前途的高温热电材料之一<sup>[5~7]</sup>.

SiC 膜通常以 CVD 或 PVD 方法来制备<sup>[8~10]</sup>, 但是普通 PVD 和 CVD 法因沉积速度低(一般低于 2nm/s), 而难以满足工业应用的要求. 热等离子体 CVD(TPCVD) 被证明可快速沉积 Si 薄膜<sup>[11]</sup>、SiC 膜<sup>[12]</sup>. 但无论是常规 CVD 法还是 TPCVD 法, 通常以 SiH<sub>4</sub>+ CH<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 或 SiCl<sub>4</sub>+ CH<sub>4</sub> 为反应气体, 这些方法的主要缺点是使用高危险性气体原料(SiH<sub>4</sub>) 或者产生具有强腐蚀性副产物如 HCl. 本文报道以 SiC 超细粉为原料, 利用等离子体 PVD 法快速沉积

SiC 厚膜, 最大沉积速度达到 138nm/s. 该方法既不使用 SiH<sub>4</sub>, 又不产生具有强腐蚀性的副产物, 同时又可保持较高的沉积速度. 因此, TPPVD 法在制备 SiC 厚膜方面显示出了特有的潜力和优势. 实验还测定了 SiC 膜的热电性能, 并与 SiC 烧结体的性能进行比较. 为降低 SiC 膜的电阻率、提高其热电性能, 采用向等离子体中导入氮气的方法对 SiC 膜进行氮掺杂, 研究了氮对 SiC 膜的形貌、沉积速度、微结构和热电性能的影响.

## 2 实验

实验使用的 SiC 粉为日本 Sumitomo Cement Co. 提供的平均粒度约为 0.1μm 的 3C-SiC 超细粉. Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 纯度为 99.9%. SiC 膜沉积装置由高频电源、直流电源、等离子体发生器、薄膜沉积腔、真空系统、冷却系统、供气系统和粉末供给系统组成, 如图 1 所示. 等离子体发生器是由直流等离子体发生器和射频等离子体发生器重叠组合而成的复合型等离子体发生器. 薄膜沉积腔由不锈钢腔体和基板支架圆盘(石墨)构成, 石墨支架圆盘既可旋转又可升降, 但其转轴中心与等离子体火焰中心偏离 12cm.

王新华 男, 1968 年出生, 博士, 副教授, 主要研究方向为能源材料.

2003-10-03 收到, 2004-01-22 定稿

©2004 中国电子学会

直流等离子体发生器以 Ar 作为等离子体射流的发气体, 射频等离子体气体 (Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>) 从直流等离子体发生枪和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 管间的缝隙导入。SiC 超细粉以 Ar 为运载气体从直流等离子体发生器等离子体射流出口处导入。SiC 超细粉在高温等离子体中被蒸发分解成 Si 和 C 原子蒸气, 并随等离子体射流冲击到温度较低的基板表面而成膜, 其沉积原理将在下文讨论。本实验根据基板状态可分为旋转基板沉积和静止基板沉积两大类。旋转基板沉积时基板温度 < 1000°C, 以 Si(100) 单晶片作为基板; 静止基板沉积时基板温度约为 1300~1500°C, 以石墨片作为基板。采用光学测温仪测定基板温度。薄膜沉积过程中沉积腔始终保持  $3.33 \times 10^4$  Pa 的真空度。主要实验条件如表 1 所示。

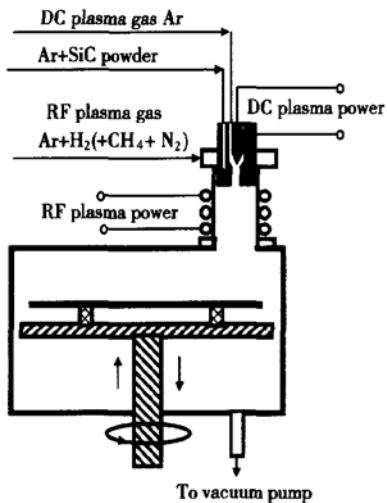


图 1 SiC 膜沉积系统示意图

Fig. 1 Schematic of film deposition system

表 1 主要实验条件

Table 1 Typical conditions of depositon

直流等离子体: 功率/kW	7
气体流量/(L · min <sup>-1</sup> )	Ar : 10
射频等离子体: 功率/kW	50~ 70
气体流量/(L · min <sup>-1</sup> )	Ar : 45 H <sub>2</sub> : 4 CH <sub>4</sub> : 0~ 0.5 N <sub>2</sub> : 0~ 0.5
粉末供给速度/(mg · min <sup>-1</sup> )	20~ 50
载粉气体流量/(L · min <sup>-1</sup> )	Ar : 3
基板旋转速度/(r · min <sup>-1</sup> )	0~ 200
沉积腔压力/Pa	$3.33 \times 10^4$
沉积时间/min	5~ 30

沉积薄膜的形貌和微结构利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子谱 (XPS) 进行观察和分析。在固定基板上沉积的厚度为 100~300 μm 的 SiC 厚膜用精密切割机切成 15×2 mm, 再通过精密研磨机研磨完全除去基板成为自立膜, 然后进行热电性能测定。热电性能测定在日本产业技术综合研究所(筑波)热电材料研究室的 ZEM-1 热电性能测试仪上完成, 测试温度范围为 40~700°C。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 SiC 薄膜的快速沉积

图 2 是在射频等离子体功率为 70kW, 基板温度约为 800°C, SiC 粉末供给速度为 20mg/min 时不同氮气流量条件下沉积在旋转 Si 基板(旋转速度为 200r/min) 上的 SiC 薄膜的断面 SEM 照片。由图可知, 在没有氮气加入时, SiC 薄膜呈柱状生长, 膜的断面并不致密; 而通入氮气(流量为 < 200sccm) 后可沉积致密膜, 但是随着氮气流量的增加, 薄膜沉积速度显著减小, 而且膜表面变粗糙。XPS 分析结果表明, 没有氮气通入时沉积的薄膜中存在 2~3at.% 的游离态碳, 而通入氮气后沉积的薄膜中没有发现游离态碳, 由此推断 SiC 薄膜中游离态碳的存在将阻止致密膜的形成。

图 3 为不同氮气流量条件下沉积在固定 G 基板上的 SiC 膜的 SEM 照片。在氮气流量 < 200sccm 时, 随着氮气流量的增加, 膜的断面形貌没有明显变化, 只是膜厚度减小。但是, 当氮气流量增加到 500sccm 时, 不能形成连续膜, 而是形成岛状物, 其形成机理尚待进一步研究。

图 4 为射频等离子体功率为 70kW, SiC 粉末供给速度为 20mg/min 时在不同 CH<sub>4</sub> 流量和 N<sub>2</sub> 流量条件下 SiC 薄膜沉积速度。由图可见, 随着等离子体中氮含量的增加 SiC 薄膜的沉积速度急剧下降; 而在相同氮含量情况下, 沉积速度随 CH<sub>4</sub> 流量增大而增加。在 CH<sub>4</sub> 流量为 200sccm 和 N<sub>2</sub> 流量为 0sccm 时的薄膜沉积速度达到 138nm/s。图 5 为不同 N<sub>2</sub> 流量条件下沉积 SiC 膜成分。由于 CH<sub>4</sub> 的加入在 N<sub>2</sub> 流量为 0sccm 时, 沉积的 SiC 膜成分富 C。随着 N<sub>2</sub> 流量的增加, 所沉积薄膜的 C/Si 比逐渐减小, 薄膜成分由富 C 逐渐转变为富 Si。

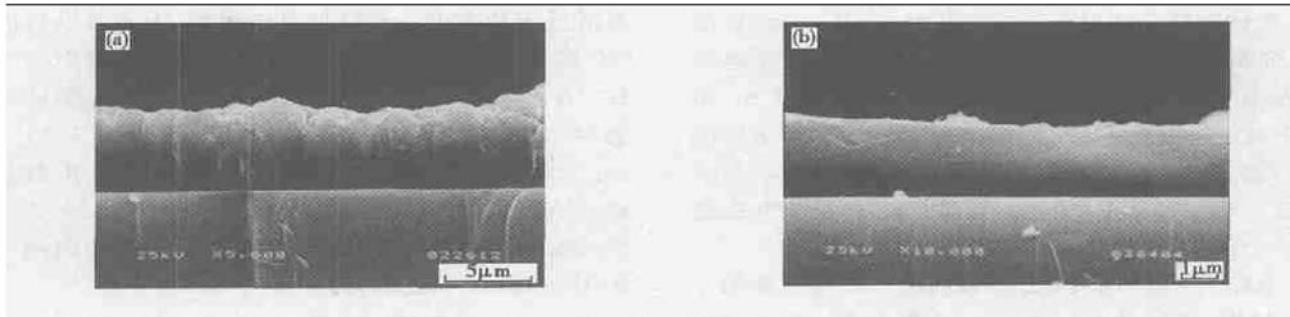


图 2 不同氮气流量条件下在旋转 Si 基板上沉积的 SiC 膜的断面形貌 氮气流量: (a) 0sccm; (b) 100sccm

Fig. 2 Cross sectional morphology of the films deposited on rotating Si substrate N<sub>2</sub> flow rate: (a) 0sccm; (b) 100sccm

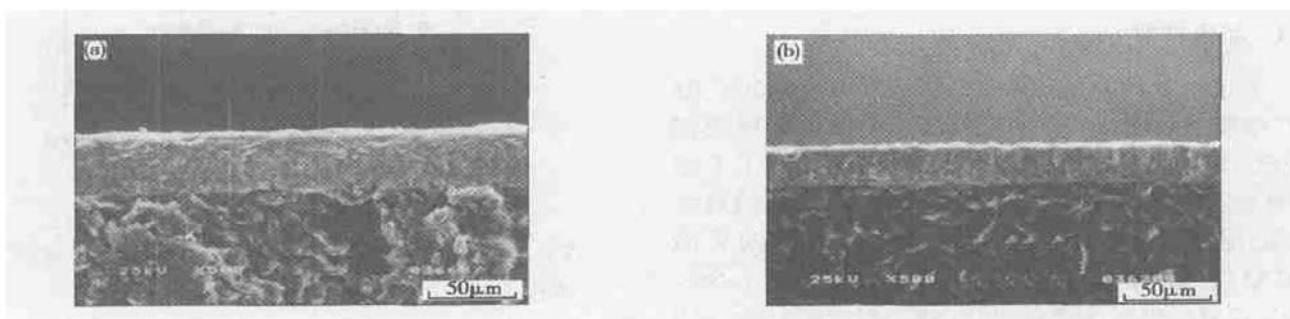


图 3 氮气流量对在固定 G 基板上沉积的 SiC 膜的断面和表面形貌的影响 氮气流量: (a) 0sccm; (b) 100sccm

Fig. 3 Effect of nitrogen flow rate on the cross-sectional morphology of the films deposited on stationary G substrate N<sub>2</sub> flow rate: (a) 0sccm; (b) 100sccm

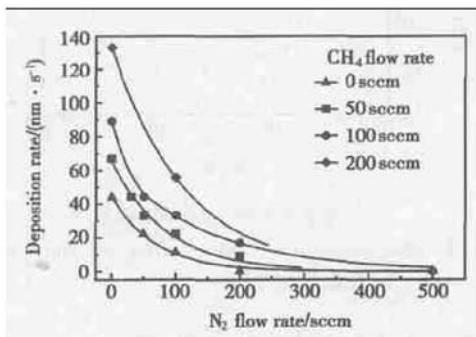
图 4 N<sub>2</sub> 流量对 SiC 薄膜沉积速度的影响

Fig. 4 Influence of N<sub>2</sub> flow rate on the deposition rate of SiC films

由于导入到高温等离子体中的 SiC 超细粉被蒸发分解成 Si 和 C 原子蒸气，并随等离子体射流冲击温度较低的基板表面，高温等离子体射流受到急冷而在基板表面形成 1~2mm 厚的温度梯度极大的温度边界层，随等离子体射流流入边界层的 Si 和 C 原子蒸气受到急冷后过饱和度急增。因此，一部分 Si 和 C 原子直接沉积到基板上，一部分则在边界层

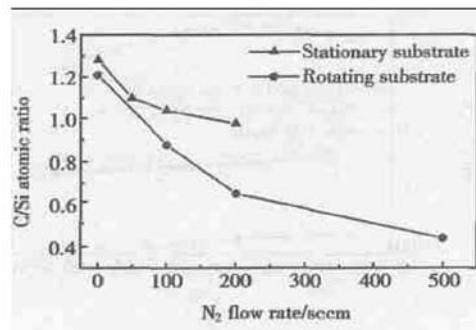
图 5 N<sub>2</sub> 流量对 SiC 膜成分的影响

Fig. 5 Influence of N<sub>2</sub> flow rate on the composition of SiC films

中重新结合形成 Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 原子团簇后沉积到基板上，还有一部分 Si 和 C 原子在边界层中与 H 形成 SiH<sub>x</sub> 和 CH<sub>x</sub> 化合物后或在基板表面进行表面反应或随等离子体射流而流失。由于 Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 原子团簇的形成和沉积，因此，该方法的沉积速度比常规 PVD 和 CVD 的沉积速度高 1~2 数量级。但是，向等离子体中导入氮后，SiC 粉末蒸发分解后的 C 易与 N 形成

CN 气体随等离子体流逃逸。因此，随着 N<sub>2</sub> 流量增加，沉积先驱体中 C 源损失也随之增加，从而降低沉积速度，并导致薄膜成分由富 C 转变为富 Si。而对于固定基板沉积时，由于基板温度较高，所形成的 CH<sub>x</sub> 部分将在膜的表面进行表面反应，因而不易得到富 Si 膜，而且沉积速度也高于旋转基板沉积速度。

XRD 分析结果表明，所制备的 SiC 膜全部为  $\beta$ -SiC 结构，氮掺杂 SiC 膜也未发现 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相，由 SiC (111) 衍射峰计算得到 SiC 膜的晶粒尺寸为 5~35 nm，XPS 图谱中也未出现 Si-N 峰。

### 3.2 热电性能

在固定基板上沉积的厚度为 100~300  $\mu\text{m}$  的 SiC 厚膜通过精密研磨机研磨成为自立膜后固定在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支架上进行热电性能测定。实验测定了未进行氮掺杂和进行不同氮流量掺杂后的 SiC 膜的热电性能，还测定了从 Sumitomo Cement Co. 购买的 SiC 烧结体的热电性能作为对比。图 6 给出了 Seebeck 系数随温度的变化曲线。SiC 烧结体的 Seebeck 系数为正值，最大值达到 380  $\mu\text{V}/\text{K}$ ，表明 SiC 烧结体为 p 型传导，这是由于 SiC 烧结体在烧结时加入了 B 作为添加剂。所沉积的 SiC 膜的 Seebeck 系数

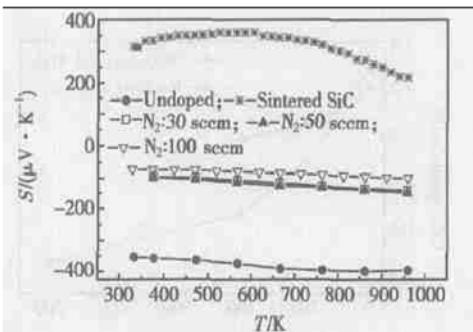


图 6 Seebeck 系数与温度的关系曲线

Fig. 6 Temperature dependence of Seebeck coefficient

均为负值，表明 SiC 膜为 n 型传导。而且随着温度升高 Seebeck 系数绝对值略有增加。未进行氮掺杂的 SiC 膜的 Seebeck 系数最大值达到 -400  $\mu\text{V}/\text{K}$ ，氮掺杂后的 SiC 膜的 Seebeck 系数减小了。图 7 为 SiC 膜电阻率随温度的变化曲线。SiC 烧结体和未进行氮掺杂的 SiC 膜的电阻率随着温度升高而减小，其大小在  $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$   $\Omega \cdot \text{m}$  之间。由此可见，作为热电材料未进行氮掺杂的 SiC 膜的电阻率太大，有必

要通过掺杂来进一步降低其电阻率。而氮掺杂后的 SiC 膜的电阻率由  $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$   $\Omega \cdot \text{m}$  降低到  $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$   $\Omega \cdot \text{m}$ ，减小了两个数量级。霍耳效应测量结果表明，氮掺杂后的 SiC 膜中载流子密度由  $3 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  增加到  $0.9 \sim 4 \times 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ，增加了一个数量级，从而显著降低了 SiC 膜的电阻率，但是同时也使 Seebeck 系数减小了。各样品载流子密度与电阻率的关系如图 8 所示。

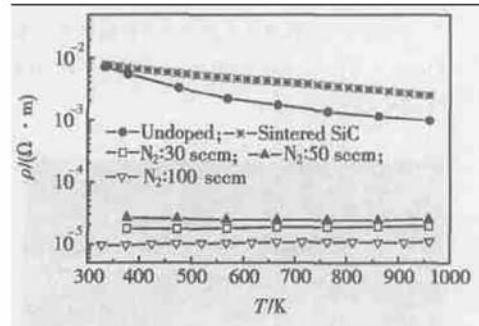


图 7 电阻率随温度的变化曲线

Fig. 7 Temperature dependence of electrical resistivity

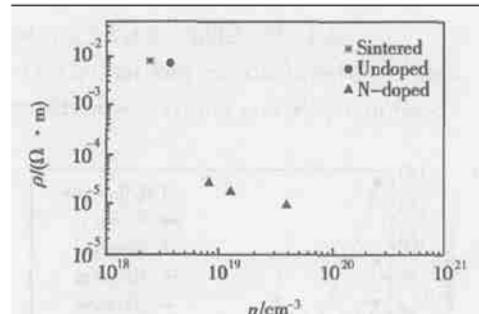


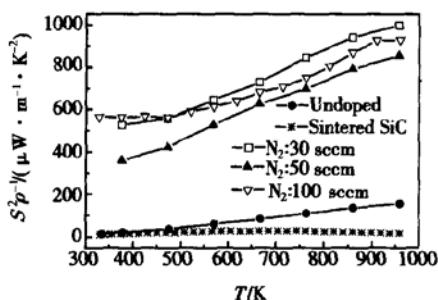
图 8 载流子浓度与电阻率的关系

Fig. 8 Relationship between carrier concentration and electrical resistivity

图 9 是各样品的  $(S^2/\rho)$  值随温度的变化曲线。由图可见，除 SiC 烧结体外，SiC 膜的  $(S^2/\rho)$  值均随温度升高而增大。SiC 烧结体  $(S^2/\rho)$  最大值为  $30 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ ，未进行氮掺杂的 SiC 膜的最大值为  $160 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ ，是前者的 5.3 倍。经过氮掺杂后，由于电阻率大幅度降低，从而使功率因子显著增大，其最大值达到  $1000 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ ，是 SiC 烧结体和未进行氮掺杂的 SiC 膜的 33 和 6.2 倍。

### 4 结论

以 SiC 超细粉末作为原材料，采用热等离子体

图9  $(S^2/\rho)$ 值随温度的变化曲线Fig. 9 Temperature dependence of  $(S^2/\rho)$ 

PVD(TPPVD)法可以快速沉积SiC薄膜。以N<sub>2</sub>导入Ar-H等离子体中可以对SiC薄膜进行掺杂。N<sub>2</sub>的导入显著影响SiC膜的形貌、成分和沉积速度。SiC膜最大沉积速度达到138nm/s,但是当N<sub>2</sub>流量超过500sccm时,则很难得到SiC膜。氮掺杂可以有效提高SiC膜的热电性能。经过氮掺杂后,SiC膜的载流子浓度增大了一个数量级,SiC膜的电阻率由 $10^{-2}\sim 10^{-3}\Omega\cdot m$ 降低到 $10^{-4}\sim 10^{-5}\Omega\cdot m$ ,减小了两个数量级,从而使 $(S^2/\rho)$ 值提高了6.2倍。热等离子体PVD(TPPVD)法沉积的SiC厚膜具有比SiC烧结体更佳的热电性能,未进行氮掺杂和经过氮掺杂后的SiC膜的 $(S^2/\rho)$ 值在973K时分别达到 $160\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 和 $1000\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ,是SiC烧结体的5.3倍和33倍。

**致谢** 本研究中的SiC膜是在日本东京大学等离子体研究室制备,热电性能测试是在日本产业综合技术研究所(筑波)热电材料研究室进行的,在此一并表示感谢。

## 参考文献

- [1] Masri P. Silicon carbide and silicon carbide-based structures. Surface Science Reports, 2002, 48: 1
- [2] Chen Zhiming. Recent progress in SiC powder electronic devices and fabrication process. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(7): 673(in Chinese) [陈治明. 碳化硅电力电子器件及其制造工艺新进展. 半导体学报, 2002, 23(7): 673]
- [3] Yano M, Aozasa M, Kawano K. Coating of SiC on stainless steel using biased plasma CVD. J Ceram Soc Jpn, 1995, 103: 724
- [4] Haghiri A M, Rousseaux F, Kebabi B, et al. A 100nm patterned X-ray mask technology based on amorphous SiC membranes. J Vac Sci Technol B, 1990, 8: 1565
- [5] Ishiyama S, Fukaya K, Eto M. Synthesis and fabrication technique of SiC thermo elements. Key Eng Mater, 1999, 159~160: 423
- [6] Kato K, Asai K, Okamoto Y, et al. Temperature and porosity dependence of the thermoelectric properties of SiC/Ag sintered materials. J Mater Res, 1999, 14(5): 1752
- [7] Maeda E, Kamatsu M, Tani E, et al. Thermoelectric properties of  $\beta$ -SiC fabricated from rice hulls in a nitrogen atmosphere. J Ceram Soc Jpn, 2002, 110: 804
- [8] Yu Mingbin, Yang An, Yu Ningmei, et al. Nanocrystalline silicon carbide films deposited by ECR chemical vapor deposition and its photoluminescence. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(3): 280(in Chinese) [余明斌, 杨安, 余宁梅, 等. 用ECRCVD法制备的纳米碳化硅薄膜及其室温下的强光发射. 半导体学报, 2002, 23(3): 280]
- [9] Zhang Hongtao, Xu Zhongyang, Zou Xuecheng, et al. Doping of nanocrystalline four hydrogen silicon carbide films. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(7): 722(in Chinese) [张洪涛, 徐重阳, 邹雪城, 等. 纳米4-H碳化硅薄膜的掺杂现象. 半导体学报, 2002, 23(7): 722]
- [10] Sun Guosheng, Wang Lei, Luo Muchang, et al. Improved epitaxy of 3C-SiC layers on Si(100) by new CVD/LPCVD system. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(8): 800
- [11] Chae Y K, Ohno H, Eguchi K, et al. Ultrafast deposition of microcrystalline Si by thermal plasma chemical vapor deposition. J Appl Phys, 2001, 89: 8311
- [12] Murakami H, Yoshida T, Akashi K. Ultrafast thermal plasma CVD of silicon carbide. Advanced Ceramic Materials, 1988, 3: 423

## Deposition and Thermoelectric Properties of N-Doped SiC Thick Films

Wang Xinhua

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Silicon carbide thick films were deposited by thermal plasma PVD with SiC ultrafine powder as a starting material at the maximum deposition rate of 138nm/s. In order to lower the electrical resistivity and improve the thermoelectric properties, the SiC thick films were doped with nitrogen by injection of N<sub>2</sub> as plasma gas. By using SEM, XRD and XPS the morphologies were observed and their microstructures were analyzed. The thermoelectric properties of the undoped and N-doped films were measured in comparison with that of sintered SiC. Experimental results showed that it is an effective N-doping way for SiC films by injection of N<sub>2</sub> as plasma gas, however, it also has significant influence on the morphology, composition and deposition rate. The power factor ( $S^2/\rho$ ) of the undoped and N-doped films at 973K reached 160 $\mu$ W/(m·K<sup>2</sup>) and 1000 $\mu$ W/(m·K<sup>2</sup>), which are 5.3 and 33 times that of sintered SiC, respectively.

**Key words:** silicon carbide; films; PVD; thermoelectric properties

**PACC:** 6146; 7855

**Article ID:** 0253-4177(2004)08-0961-06

Wang Xinhua male, was born in 1968, associate professor. He has been engaged in the research on energy materials.

Received 3 October 2003, revised manuscript received 22 January 2004

© 2004 The Chinese Institute of Electronics