

文章编号: CN31-1363(2000)01-0131-06

硅基 β -SiC 薄膜外延生长的温度依赖关系研究

贾护军, 杨银堂, 朱作云, 李跃进

(西安电子科技大学微电子研究所, 西安 710071)

摘要: 采用常压化学气相淀积 (APCVD) 工艺在 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ 温度范围内的 (100)Si 衬底上进行了 β -SiC 薄膜的异质外延生长. 实验结果表明, 随着淀积温度的升高, 外延层由多晶硅向 β -SiC 单晶转变, 结晶情况变好; 但同时单晶生长速率却反而有所下降.

关键词: 外延生长; β -SiC 薄膜; 淀积温度; 结晶度

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

由于 β -SiC(3C-SiC) 具有优良的物理化学稳定性以及一些特有的电学特性: 宽带隙 (2.2eV)、高饱和电子速率 ($2\times 10^7\text{cm/s}$)、高热导率 ($3.9\text{W/cm}\cdot\text{K}$)^[1~4], 从而使其在高温、高频、大功率电子器件等特殊领域内成为极具应用潜力的 IV-IV 族化合物半导体材料, 而在 SiC 器件与电路研制中, 制备高质量的 SiC 材料则是人们首先面临的一项研究课题.

据文献报道, 近年来已在 β -SiC 单晶薄膜制备方面取得了重要的进展. Y.Yamaguchi 等人^[5~8] 通过一种热壁低压化学气相淀积 (LPCVD) 技术, 在 3~4 英寸的 Si 晶片上异质外延生长出了多晶及单晶 3C-SiC 薄膜, 并已应用于高温压力传感器的研制之中; T.Yoshinobu 等人^[9] 在 850°C 的相对低温下通过气源分子束外延 (GS MBE) 工艺获得了 3C-SiC 单晶薄膜; 而 Wahab 等人^[10] 则采用反应磁控溅射 (RMS) 的方法在 850°C 的 (111)Si 衬底上进行了 3C-SiC 薄膜的外延生长以改善 SiC/Si 界面结构; 还有 Powell 等人^[11~13] 则在莱利法生长的 6H-SiC 单晶上生长出了具有低双位移边界 (DPBs)、高结晶质量、高生长速率的 3C-SiC. 这些研究的重点都集中在如何降低淀积温度以缓解 SiC 和 Si 衬底之间大量的晶格失配和热失配进而提高薄膜结晶质量上, 而关于外延生长过程中淀积温度对薄膜结晶质量以及生长速率的影响, 薄膜结晶度及生长速率随淀积温度的变化关系, 却很少见到有比较详细的报道.

本文采用常压化学气相淀积 (APCVD) 技术在 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ 温度范围内的单晶 (100)Si 衬底上进行了立方型碳化硅 (β -SiC) 薄膜的两步法生长, 通过 X 射线衍射及扫描电镜对不同温度下生长样品的微观结晶情况进行了测量与分析, 同时对各种温度下薄膜的生长速率也作了比较, 并在实验的基础上对硅基外延生长 β -SiC 的机理进行了初步的讨论.

收稿日期: 1999-03-26; 收到修改稿日期: 1999-06-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (69776023)

作者简介: 贾护军, 男, 1972 年生, 硕士, 讲师

2 实验

实验所用设备为一种冷壁卧式高频感应加热炉, 电流振荡频率为 300~500kHz、最大输出功率约 20kW; 反应室为 800mm×φ120mm 的熔炼石英管. 采用 SiH₄-C₃H₈-H₂ 气体反应系统, 通过 APCVD 方法在 Si(100) 衬底上进行 β-SiC 薄膜的两步法生长, 选用晶向偏离 3° 的 P 型 (100)Si 单晶作为衬底^[4]. 通过 YT-GD-3 型光电测温控温仪对薄膜淀积温度进行现场监测, 其测量相对误差 <1%.

首先, 将 Si 晶片放置在包有 SiC 的石墨基座上送入反应室, 并通入 H₂ 保护, 石英托架有 3~5° 的倾斜角以保证生长的均匀性, 衬底经射频感应加热至 1250°C 时, 用 H₂ 携带 5% HCl 处理 10min, 以清洁 Si 衬底表面, 然后降温至室温; 通入 C₃H₈ (H₂ 中含量为 5%) 并将衬底在 2min 内快速升温至 1360°C 进行 Si 表面碳化, 形成一种缓冲层以缓解 SiC 和 Si 之间高达 20% 和 8% 的晶格失配及热膨胀失配^[14]; 最后通入 SiH₄ (H₂ 中含量为 5%) 并降温至生长温度进行 β-SiC 薄膜生长. 由于 Si 的熔点约为 1420°C, 温度过高时这种硅基外延的方法将不再适用, 因此本实验中采用的薄膜生长温度均低于 1400°C, 温度间隔约 50°C, 源气体流量比为 C₃H₈:SiH₄:H₂=1:3:100, 生长时间均为 20min.

对 1000~1400°C 温度范围内不同温度下生长的样品, 采用日本理学 D/max-3C 型自动 X 射线衍射仪、荷兰飞利浦公司 PW3040/00 型多晶 X 射线衍射仪和 JXA-840 型扫描微分析仪进行了微观结构分析; 为了研究薄膜生长速率与淀积温度的关系, 又通过 ASR-100C/2 型双探针扩展电阻分析仪及 TP-83 型椭偏仪测量了薄膜厚度.

3 结果和讨论

3.1 薄膜结晶度与生长温度的依赖关系

采用 SiH₄-C₃H₈-H₂ 体系进行 SiC 外延生长的主要化学反应为



其中 SiH₄、C₃H₈ 的分解以及 Si-C 键的形成都对温度有着各自不同的要求, 因而外延生长薄膜的结晶情况必然会随着生长温度的不同而存在一定的差异. 图 1(a) 和 (b) 分别给出了 1050°C 和 1100°C 温度下生长样品的 X 射线衍射谱, 其中 2θ=69.02 处为 Si(100) 衬底的四级衍射 (400) 峰. 与 Si 的标准谱样比较, 在 2θ 为 28.44、47.32、56.12 和 76.36 处分别出现了 Si 的 (111)、(220)、(311) 和 (331) 峰, 即薄膜主相为 Si 的多晶态, 这表明在 1000~1100°C 的相对低温生长中, C₃H₈ 分解出的 C 很难与 Si 结合形成 Si-C 键, (1) 式反应正向进行非常缓慢, 这时实际上相当于是进行 Si 的同质外延生长. 另外, 图 1(a) 和 (b) 中均出现了在纯 Si 衍射系统中原本不存在的 Si 的 (200) 和 (222) 峰 (2θ 分别为 32.92 和 59.82), 这可能是由于在高温生长过程中, 部分 C 原子占据了 Si 的位置, 而 Si 和 C 的散射系数又有所差异而导致了衍射系统不能完全消光. 而谱中 2θ=35.76 处出现的 β-SiC 的 (111) 峰则是因为在薄膜生长之前进行了缓冲层的生长 (1360°C), Si 衬底表面吸附的 C 原子沿 [110] 晶向牵引 Si 表面层的晶格原子从而形成了 Si-C 键, 在高温下部分作为成核点进行了短时间的 β-SiC 的生长, 其半峰宽为 0.81, 根据 Scherrer 公式

$$D_{m,k,l} = K\lambda/\beta\cos(\theta) \quad (2)$$

式中 K 为近似等于 1 的常数, λ 为入射 X 光波长, β 为峰宽 (弧度), θ 为 Bragger 散射角, 由此可以计算出其晶粒大小为 9.99nm. 即淀积温度为 1000~1100°C 时, 在原 (100) 取向的单晶硅上长出了多晶硅, 且含有纳米级的多晶 β -SiC.

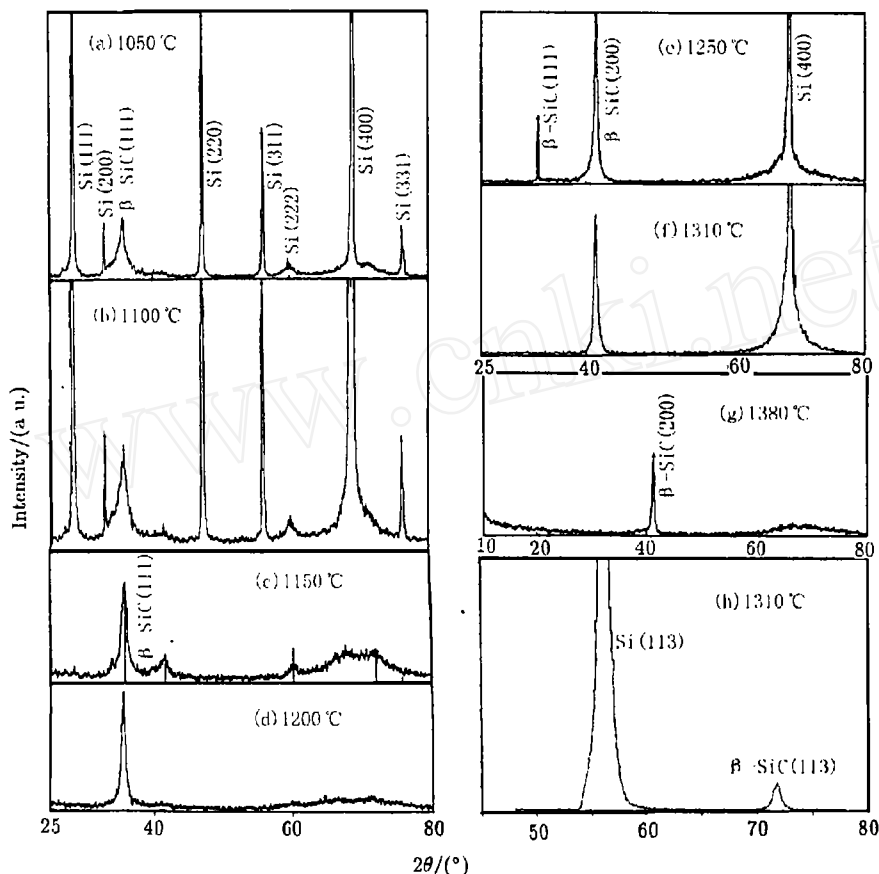


图 1 各种温度下生长样品的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples at various deposition temperatures

在 1150°C 和 1200°C 温度下生长样品的 X 射线衍射谱 (图 1(c)、(d)) 中, β -SiC 的各衍射峰均显示出来, (111) 峰强度最大, 而且温度越高, 越显示出 β -SiC 沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向择优生长的特性, 这意味着当温度升高到 1100~1200°C 时, (1) 反应正向进行, 但生成的 SiC 似乎还不具备足够的能量按照缓冲层 SiC 晶格排列进行键合, 而只是随机排列, 因而得到的是 β -SiC 的多晶结构; 由于 Si(111) 双层原子面具有最高的原子面密度, 生长晶体最容易, 因而随着淀积温度的升高, 呈现出 β -SiC 沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向择优生长的特性. 图 1(d) 中 SiC(111) 峰半峰宽为 0.62, 计算晶粒尺寸为 13.17nm, 与图 1(b) 比较, 说明结晶情况变好, 且晶粒尺寸在增大, 这一规律与 Y.Yamaguchi 等人^[5]的研究结果基本吻合. 据 Joseph S.Shor. 等人^[15]报道, 对于类似工艺制备的非人为掺杂的 n 型 β -SiC 样品, 其 G 因子最大值为 -31.8, 而在 25~800°C 温度范围内的 TCR 值 (电阻温度系数) 约为 0.72%/°C, 这表明 β -SiC 薄膜在高温

压力传感器方面具有广阔的应用前景。

比较图 1(e)、(f)、(g), 虽然 1250°C 生长薄膜中尚存在 (111) 晶向的 SiC, 但就总的趋势而言, 随着淀积温度的继续升高, 外延层成为单晶结构, 结合图 1(h) 所示 1310°C 生长样品 (113) 晶向的非对称 X 射线衍射谱, 表明外延 SiC 不同晶向均与 Si 衬底对应晶向平行, 即外延层严格按照衬底晶向在生长, 同时这也意味着升高温度可以抑制多晶的生长。

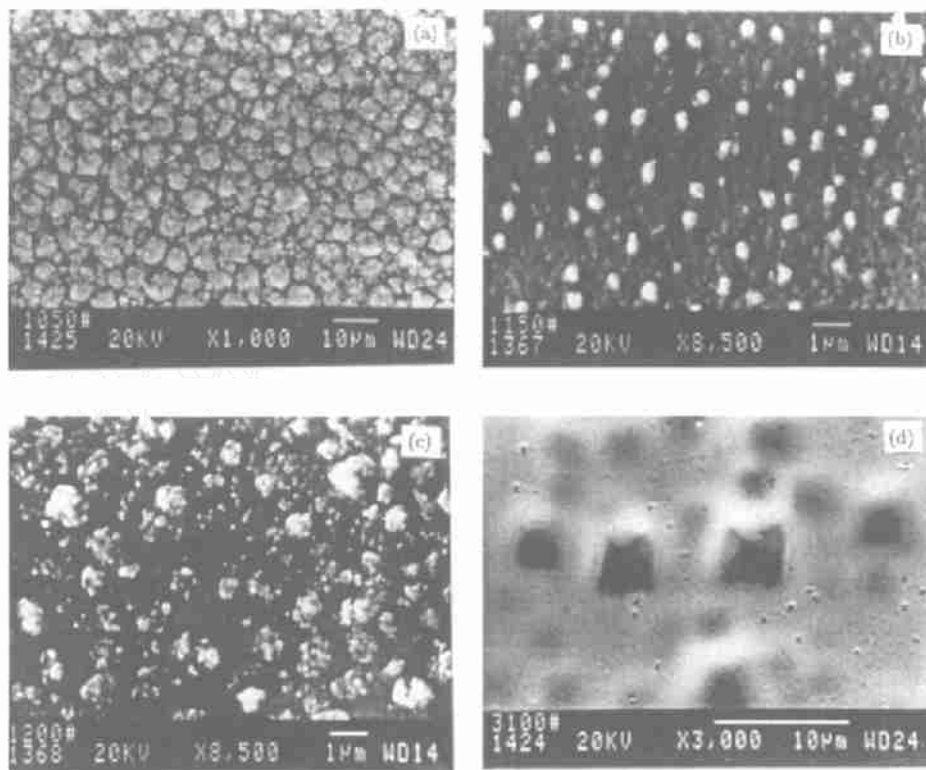


图 2 生长薄膜的 SEM 表面形貌照片

Fig. 2 Scanning electron micrographs of grown films

(a) 1050°C; (b) 1150°C; (c) 1200°C; (d) 1310°C

图 2 给出了不同温度下外延生长薄膜的 SEM 照片, 由此可以得出: 淀积温度对外延薄膜的微结构有显著的影响, 即在 1000~1100°C 的相对低温生长中得到的是微米级的多晶硅, 1100~1200°C 时生长的多晶 SiC, 其粒度随淀积温度的升高而增大, 当温度进一步升高时生长薄膜为单晶 β -SiC, 其取向与衬底一致。另外图 3 中还给出了由 PHI595 型卧式扫描俄歇微分析仪得到的 1310°C 温度下生长样品的 AES 谱线, 从中可以估算出生长薄膜中的化学比 $\text{Si/C} = (6800 \times 0.2) / (3900 \times 0.36) = 0.969$, 很接近于 1 (其中 0.2 和 0.36 分别为 C 与 Si 的灵敏度因子), 而其它温度下样品的俄歇分析结果也都表明, 在相同工艺下, 通过适当调节源气流量比即可获得符合 SiC 组分要求的外延薄膜。

3.2 薄膜生长速率与温度的关系

图 4 给出的是生长时间为 20min 时平均生长速率与温度的关系曲线, 值得注意的是, β -SiC 薄膜生长在 1200°C 附近存在生长速率的最大值, 1200°C 以下的多晶生长速率随温度

升高而增加, 1200°C 以上的单晶生长速率随温度升高反而有所下降; 单晶生长比多晶慢. 究其原因, β -SiC 晶体生长速率主要受质量输运过程控制, 低于 1200°C 时, 相对疏松的多晶 SiC 结构使得反应生成的 SiC 与之结合较为容易 (即多晶 SiC 结合能相对要低一些), 因而生长效率 (键合到衬底晶格上的 SiC 数目与反应生成的 SiC 总数之比) 较高; 而高于 1200°C 时则不同, 致密的单晶结构不利于反应粒子的键合, 即反应生成的 SiC 大多落到了石英管壁上或者被主流带出系统, 从而使得 SiC 单晶生长速率比多晶要小得多 (或许随着生长时间的延长, 薄膜生长速率可能会有所增加, 这一点还有待于通过进一步的实验加以验证). 尽管在 1200°C 附近存在生长速率的最大值, 但由于这一温度正是多晶到单晶的过渡区, 结晶状态比较难以控制, 生长薄膜的质量不是很理想, 因此作者建议 β -SiC 单晶生长采用的温度要稍高一点.

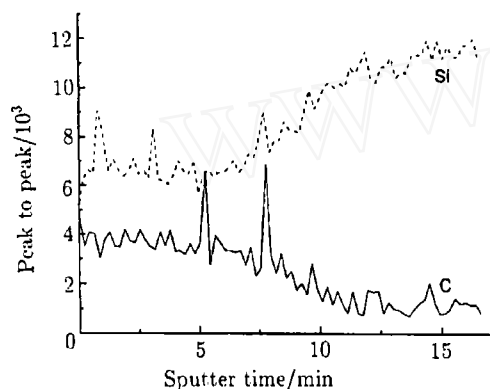


图 3 1310°C 生长样品的俄歇能谱

Fig. 3 AES pattern of grown films at 1310°C

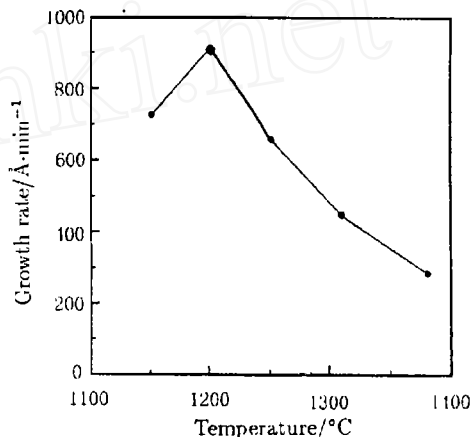


图 4 生长时间为 20min 时平均生长速率与温度的关系曲线

Fig.4 Relationship between growth rate and deposition temperature

3.3 APCVD 法生长硅基 β -SiC 薄膜的可能机制

目前, 对 Si 上异质外延 SiC 的生长机理仍处于研究阶段. 根据 M.Kitabatake 等人^[16]对 SiC/Si 外延生长过程的模拟以及上述实验结果, 可以作出这样的推测: 在 Si(100) 面的 [110] 晶向上, C 原子与 Si 原子 ([110]Si 列) 是整齐排列的; Si-Si 键的断裂以及晶格中 [110] 列 Si 原子随 C 原子的减少, 是 Si(100) 上通过碳化过程异质外延生长 β -SiC 的关键所在. SiC 结构生长的超前或滞后会导致 [-110] 晶向 (垂直于 [110]) 原子的减少, 这两个晶向上原子的减少形成了三维 SiC 结构, 而这正是 β -SiC 外延生长的成核点. 然后生成的晶体粒子沿衬底表面迁移, 到达衬底晶格的某些折角或台阶处结合进入晶体点阵中, 反应副产物则从表面解吸扩散穿过滞流层进入主流被排出系统. 对每一步而言, 淀积温度都是至关重要的因素, 其宏观表现就是前面所论述的薄膜结晶度及生长速率随淀积温度的不断变化.

4 结论

1. 采用 APCVD 技术可以在 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的 (100)Si 衬底上进行 β -SiC 薄膜

的异质外延生长,随着淀积温度的升高,外延薄膜由多晶硅经 β -SiC 多晶向单晶过渡,结晶质量变好.

2. β -SiC 多晶及单晶生长的温度转折点在 1200°C 左右,此时薄膜生长速率达到最大值.

3. 针对 β -SiC 的不同用途,可以选择不同淀积温度以获得较高的薄膜生长速率.

致谢 衷心感谢西北大学测试与分析研究中心及西安电力电子技术研究所在测试分析中提供的大力协助.

参考文献:

- [1] Susumu N, Sadao A. *Jpn J Appl Phys.*, 1994, **33**: 1833-1834.
- [2] Andrew J S, Li J P. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1992, **39**: 64.
- [3] Kong H S, Palmour J W, et al. *Appl Phys Lett.*, 1987, **51** (6): 442-444.
- [4] Liaw P, Davis R F. *J. Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 1985, **132** (3): 642-648.
- [5] Yamaguchi Y, Nagasawa H, et al. *Sensors and Actuators*, 1996, **A 54**: 695-699.
- [6] Kobayashi M, Sugawara M, et al. *Microelectric Eng.*, 1990, **11**: 237-240.
- [7] Nagasawa H, Yamaguchi Y. *Thin Solid Films*, 1993, **225**: 230.
- [8] Nagasawa H, Yamaguchi Y. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 1994, **137**: 71-74.
- [9] Yoshinobu T, Mitsui H, et al. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**: 2006.
- [10] Wahab Q, Glass R C, et al. *J. Appl. Phys.*, 1997, **74** (3): 1663-1669.
- [11] Powell J A, Larkin D J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56** (14): 1353-1355.
- [12] Kimoto T, Matsunami H. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76** (11): 7322-7327.
- [13] Kimoto T, Matsunami H. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75** (2): 850-859.
- [14] Addamiano A, Sprague J A. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **44** (5): 525-527.
- [15] Joseph S Shor, David G, et al. *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, 1993, **40** (6): 1093-1099.
- [16] Makoto K, Masahiro D, Takashi H. *Appl. Phys.*, 1993, **74** (7): 4438-4445.

Temperature Dependence of β -SiC Thin Films Epitaxial Grown on Si Substrates

JIA Hu-Jun, YANG Yin-Tang, ZHU Zuo-Yun, LI Yue-Jin
(Microelectronics Institute, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: β -SiC thin films were heteroepitaxially grown on (100)Si substrates at a temperature range from 1000 to 1400°C by atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) process. Experimental results show that the epitaxial layers change from polycrystalline silicon into single crystal β -SiC state with the deposition temperature's increasing, but the growth rates of single crystal films decrease inversely.

Key words epitaxial growth β -SiC films; deposition temperature; crystallinity