

PECVD 下基底温度对 SiC 薄膜形态、成分及生长速度的影响

于方丽^{1,2}, 白 宇², 秦 毅², 岳 冬², 罗才军², 杨建锋²

(1. 盐城工学院 材料工程学院, 盐城 224051; 2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 在单晶 Si 和多晶 Cu 基底表面上使用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法沉积了 SiC 薄膜. 通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)及扫描电子显微镜(SEM)研究基底温度对 SiC 薄膜成分、结构及生长速度的影响规律. 结果表明: 在 60~500℃ 基底温度下制备的 SiC 薄膜均为非晶态薄膜, 薄膜的生长速度随基底温度的升高而线性降低, 并且在相同沉积条件下, 薄膜在 Si 基底上的生长速度要高于 Cu 基底. 此外, 薄膜中的硅碳原子比随基底温度的升高而降低, 当基底温度控制在 350℃ 左右时, 可以获得硅碳比为 1:1 较理想的 SiC 薄膜.

关 键 词: 碳化硅; 等离子体增强化学气相沉积; 非晶态薄膜; 生长速度; 基底温度

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Influence of Substrate Temperature on the Morphology, Composition and Growth Rate of SiC Films Deposited by PECVD

YU Fang-Li^{1,2}, BAI YU², QIN Yi², YUE Dong², LUO Cai-Jun², YANG Jian-Feng²

(1. School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China; 2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: SiC films were deposited on the surface of single crystal Si(100) and polycrystalline Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The effect of substrate temperature on the composition, structure and growth rate of as-deposited films was studied by high resolution transmission electron microscope (HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the as-deposited films were amorphous and the growth rate of films decreased with increasing substrate temperature from 60℃ to 500℃. In addition, the growth rate of films deposited on the Si(100) wafer was higher than ones deposited on the polycrystalline Cu under the same deposition conditions. Meanwhile, it was found that the Si/C ratio of films decreased with the increase of substrate temperature. When the substrate temperature was controlled at about 350℃, the Si/C ratio in film was nearly equal to 1:1.

Key words: SiC; PECVD; amorphous film; growth rate; substrate temperature

收稿日期: 2012-04-03; 收到修改稿日期: 2012-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(51202211, 51202187); 江苏省新型环保重点实验室开放课题基金(AE201013)

National Natural Science Foundation of China (51202211, 51202187); Research Fund of Key Laboratory for Advanced Technology in Environmental Protection of Jiangsu Province (AE201013)

作者简介: 于方丽(1979-), 女, 博士, 讲师. E-mail: yufangli0405@163.com

通讯作者: 白 宇, 博士. E-mail: byxjtu@gmail.com

SiC 作为宽禁带的第三代半导体材料,具有高熔点、高热导率、高击穿电场强度、低介电常数及高电子饱和漂移速度等特点,因此成为制造高温、大功率、强辐射、高频、光电集成器件的首选材料,目前已成为国际上新材料、微电子和光电子领域研究的热点^[1-3]。

SiC 薄膜继承了块体 SiC 材料的各种优异性能,在不同基底上制备的薄膜拥有不同的特性,因此,可以被应用于多个领域。近年来,国内外 SiC 薄膜材料制备工艺研究迅速发展, Yu 等^[4]利用微波等离子体增强化学气相沉积方法制备 SiC 薄膜,该薄膜用作金刚石类涂层与硬质合金基底的中间层,以提高涂层与基底之间的结合强度。ElGazzar 等^[5]采用脉冲激光烧蚀的方法在低能量密度下、单晶 Si(100)晶面上成功制备了致密的非晶及纳米结构 SiC 薄膜。刘金锋等人利用固源分子束外延(SSMBE)技术在单晶硅(111)衬底上异质外延生长出 3C-SiC 单晶薄膜^[6]。贾护军等^[7]采用常压化学气相沉积工艺在 1000~1400℃ 范围内,在单晶 Si(100)衬底上进行了 β-SiC 薄膜的异质外延生长,发现随着沉积温度的升高,外延薄膜由多晶硅经 β-SiC 多晶向单晶过渡,结晶质量提高。

在 SiC 薄膜中,非晶 SiC(α-SiC)由于可控的光学带隙、可在较低的基底温度下进行外延生长及具有良好的化学惰性,而广泛用于薄膜太阳能电池、发光二极管、辐射探测器、微机电系统及生物材料保护层等领域中^[8-12]。目前,非晶 SiC 薄膜的制备方法主要有等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、磁控溅射及脉冲激光沉积等方法^[10-14]。其中,PECVD 方法可以低温成膜,对基底影响小,可以避免高温成膜造成的膜层晶粒粗大以及膜层和基底间生成脆性相等问题。同时,由于 PECVD 在较低压强下进行,反应物中的分子、原子与电子之间的碰撞、散射、电离等作用,有助于提高薄膜的均匀性,得到的薄膜组织致密、内应力小且不易产生裂纹,所以与其他方法相比,更适合制备高质量的非晶 SiC 薄膜。

在薄膜的制备过程中,基底温度对于涂层晶体结构、物相组成及综合性能是至关重要的^[6-8, 11, 15]。然而,对于 PECVD 下基底温度对非晶 SiC 薄膜形态、成分及生长速度的影响规律还缺乏深入细致的研究。本论文旨在单晶 Si 和多晶 Cu 基底表面上使用 PECVD 方法沉积 SiC 薄膜。通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)及扫描电子显微镜(SEM),研究基底温度对 SiC 薄膜形态、成分及生长速度的影响规律。

1 实验原料及过程

1.1 实验原料及设备

实验原料如表 1 所示。其中 SiH₄ 和 CH₄ 分别作为 SiC 薄膜 Si 和 C 元素来源的主要气体, Ar 主要用于起辉, H₂ 为实验过程中 SiH₄ 及 CH₄ 的载气, 单晶 Si 片及多晶 Cu 片用作基底材料。在沉积薄膜之前将单晶 Si 片和多晶 Cu 片放入 5vol% 的 HF 稀释溶液浸泡 5 min, 用去离子水反复冲洗干净后在丙酮中超声 10 min 后吹干置于等离子体增强化学气相沉积系统(DC450 型, 中国科学院沈阳科学仪器有限公司)真空室内的样品台上, 薄膜沉积参数如表 2 所示。

1.2 实验过程

通过扫描电子显微镜(型号: VEGAII XMU TESCAN, 捷克)观察薄膜剖面并测量薄膜厚度, 厚度与沉积时间的比值即为薄膜的平均沉积速率。实际操作时为了保证数据的准确性, 在薄膜的 SEM 照片上随机取 3 个点来测量薄膜厚度, 取其平均值。为了清晰观察到薄膜与衬底之间的分界线, 增加薄膜厚度的测量精度, 在进行 SEM 观察之前需要对衬底进行腐蚀处理, 腐蚀液自行配制, 不同衬底在室温下的腐蚀液及腐蚀时间如表 3 所示。此外, 采用 TEM(JEM 2100F, 日本)观察薄膜形态。

薄膜中元素含量采用 XPS(型号: SPECS XRC1000 CASAXPS, 德国)分析。实验中以 Al 的 K_α 线为 X 射线源(能量: 1486.6 eV, 线宽: 0.85 eV), 对不同沉积条件下得到的 SiC 薄膜进行全谱及窄区

Table 1 Raw materials used in the experiment	
Raw materials	Description
SiH ₄	Purity, 99.999%, Diluted to 10% by H ₂
CH ₄	Purity, 99.999%
H ₂	Purity, 99.999%
Ar	Purity, 99.99%
Si(100) wafer	P-type doping semiconductor
Cu wafer	Rolling state, Thickness, 0.1 mm

Table 2 Deposition parameters of thin films					
SiH ₄ flow rate /sccm	CH ₄ flow rate /sccm	H ₂ flow rate /sccm	Substrate temperature /°C	RF / (W·cm ⁻²)	Pressure /Pa
20	20	130	60-500	1.3	100

表3 不同衬底的腐蚀液及腐蚀时间
Table 3 The etching solution and time of different substrate

Substrate	Etching solution	Etching time /s
Si (100)	Mixed solution of HF and HNO ₃ (5:1)	30–35
Cu	50 vol% HNO ₃	150–180

扫描。其中,对于仪器误差,全谱在 0.5 eV 以内,窄谱在 0.3 eV 以内。由系统配制的软件分别计算出图谱中 Si2p 及 C1s 峰的积分强度(在大气中吸附的 C 元素会自动去除),通过以下公式计算薄膜中的 Si 在 Si、C 两种元素中的原子百分含量^[16-17]。

$$C_{\text{Si}} = \frac{I_{\text{Si}}/S_{\text{Si}}}{I_{\text{Si}}/S_{\text{Si}} + I_{\text{C}}/S_{\text{C}}} \quad (1)$$

式中 C_{Si} 为薄膜中 Si 的原子百分含量; I_{Si} 为图谱中 Si2p 峰的积分强度; S_{Si} 为常数,取 0.27; I_{C} 为图谱中 C1s 峰的积分强度; S_{C} 为常数,取 0.25。C 元素原子百分含量通过下式计算:

$$C_{\text{C}} = 1 - C_{\text{Si}} \quad (2)$$

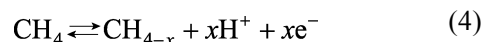
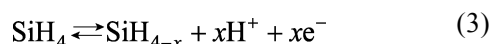
2 结果与讨论

2.1 薄膜生长速度

图 1 所示的是基底温度 60℃ 到 500℃ 下单晶 Si 及多晶 Cu 基底表面沉积薄膜的剖面 SEM 图像。从图 1 可以看出,采用表 2 所示工艺参数沉积的薄膜厚度均匀、无裂纹,薄膜质量良好,并且随着基底温度的升高,薄膜的厚度逐渐降低。图 2 是通过图 1 计算出 Si 和 Cu 基底上薄膜的沉积速度随基底温度的变化曲线。从图 2 可以发现,基底温度在 500℃ 以下,无论是 Si 基底还是 Cu 基底,薄膜的沉积速度均随基底温度的升高而线性降低。在 60℃ 时, Si 及 Cu 基底薄膜平均生长速度分别为 12.2 及 13.1 nm/min,而当基底温度为 500℃ 时,两者分别为 6.7 及 6.0 nm/min,

与 60℃ 相比分别降低了 45% 及 54%。同时可以发现,在 Si 基底上 SiC 薄膜的沉积速度基本上都高于 Cu 基底上的沉积速度,该现象产生的原因可能是由于 Si 基底对于低温等离子体中含 Si 活性基团具有更高的吸附能力。

SiC 薄膜在基底表面的生长过程可概括为:反应气体 SiH_4 和 CH_4 在等离子体的作用下,脱附一个 H^+ 形成活性基团 SiH_x 和 CH_x ($x = 0-3$)^[18-19],二者在基底表面反应、结合、长大、桥接并最终生长成为连续的 SiC 薄膜。除了气体在等离子体的作用下与 H^+ 脱附形成活性基团外,该活性基团还可能在一定的基底温度下获得足够的能量吸附一个 H^+ 形成 SiH_4 或者 CH_4 以气体的形式从基底表面逸出,两个可逆反应在一定的基底温度下可以达到动态平衡,从而以一定的沉积速度完成 SiC 薄膜的生长,这个过程可以简单的表示为以下两个可逆反应:



当基底温度较低时, SiH_x 和 CH_x 等活性基团在基底表面反应生长薄膜时只能获得很小的能量,不足以吸附大量的 H^+ 形成气体逸出,因此,上述两个反应方程式的正过程占据绝对的优势,大部分的活性基团都参与到了 SiC 薄膜的生长中,这时薄膜的沉积速度自然比较快。然而随着基底温度的升高,更多的活性基团可以获得足够能量来吸附 H^+ 形成气体逸出,逆反应的过程占据了一定优势,在其他条件不变的情况下,则有较少的活性基团参与到薄膜的生长中,从而使薄膜的生长速率降低,因此 SiC 薄膜的生长速率随着基底温度的升高而线性降低。

2.2 薄膜结构

图 3 所示的是不同基底温度(60~500℃)下单晶 Si(100)及多晶 Cu 基底表面生长 SiC 薄膜的 HRTEM

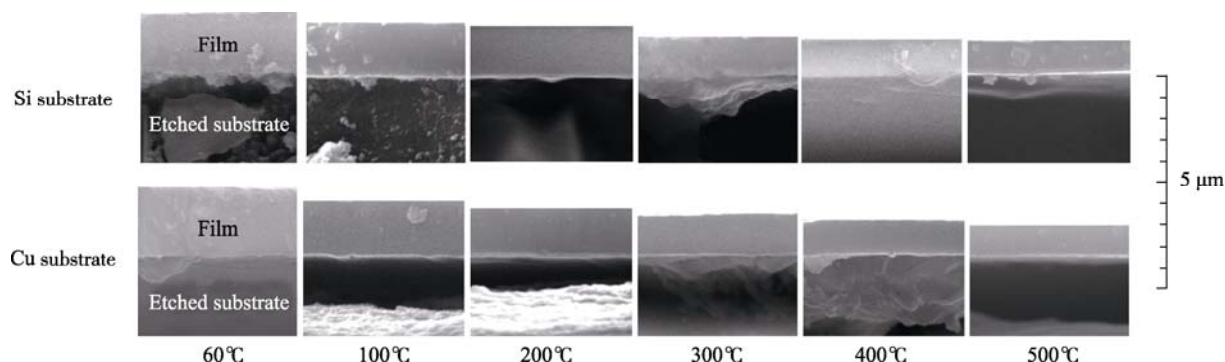


图1 不同基底温度下单晶 Si (100)与多晶铜基底表面沉积薄膜的剖面 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of deposited films on the single crystal Si (100) and polycrystalline Cu substrates at different substrate temperatures

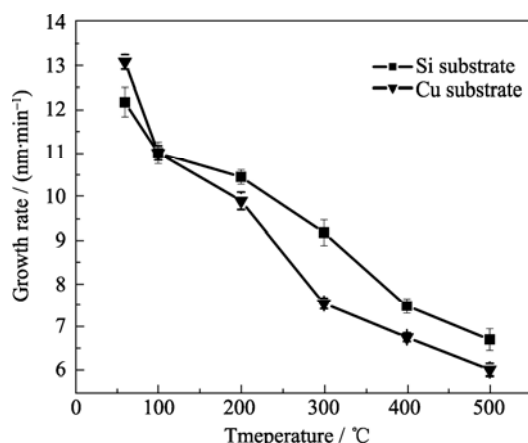


图 2 不同基底温度下 SiC 薄膜生长速度

Fig. 2 The deposition rate of SiC films at different substrate temperature

图像。由图中的电子衍射花样可以判断, 在 60℃至 500℃下, Si 及 Cu 基底表面外延生长的 SiC 薄膜均为非晶结构, 这是由于在 PECVD 的生长过程中, 由气体分子激发出来的含硅碳的活性基团只具有很小的能量, 而且由于基底温度较低, 也无法提供足够的能量, 因此, 当它们被吸附在基底表面进行反应、形核、长大时, 并不能按照特定的晶体学面生长, 从而获得了非晶结构薄膜。此外, 通过对比图 3(a)、

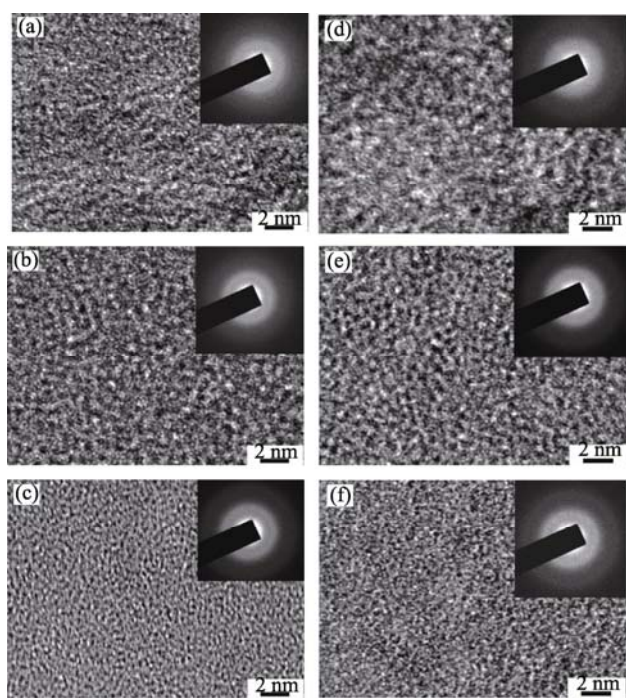


图 3 不同基底温度下单晶 Si (100)及多晶铜表面沉积 SiC 薄膜的 HRTEM 照片

Fig. 3 HRTEM images of SiC films on the single crystal Si (100) and polycrystalline Cu substrates at different substrate temperature

(a) Si substrate 60℃; (b) Si substrate 300℃; (c) Si substrate 500℃; (d) Cu substrate 60℃; (e) Cu substrate 300℃; (f) Cu substrate 500℃

3(b)和 3(c)中的三张照片可以发现, 当温度从 60℃升高到 500℃后, 薄膜局部“有序化”程度得到提高, 表明继续提高基底温度, 薄膜可能从非晶结构转变为多晶结构。

2.3 薄膜中碳硅比例

不同基底温度下, 单晶 Si(100)基底表面生长薄膜的 XPS 图谱如图 4 所示。由图可知, 101 eV 附近有明显的 Si2p 光谱峰, 285 eV 附近有明显的 C1s 光谱峰, 根据以上 XPS 图谱计算出相应的积分面积(扣除氧化物), 结合公式(1), 计算得到薄膜中硅碳原子的百分含量, 结果如图 5 所示。从图 5(a)可以看出, 薄膜中的 Si 元素原子含量随基底温度升高而降低, 而 C 元素原子含量则随基底温度升高而增加。例如, 当基底温度为 60℃时, 薄膜中的 Si 含量高达 60.6%, 而 500℃时 Si 含量则降低至 33.8%, 而薄膜中的 C 原子含量从 60℃时的 39.4%升高到了 500℃时的 66.2%, 薄膜的硅碳原子比从 60℃时的 1.5:1 降低至 500℃时 0.5:1。总之, 随着基底温度的升高, 薄膜逐渐由富硅型转变为富碳型, 而且在基底温度约为 350℃时, 可以在单晶 Si(100)基底上获得硅碳比为 1:1 的 SiC 薄膜。

采用相同计算方法, 不同基底温度下, 多晶 Cu 基底表面生长 SiC 薄膜的硅碳原子百分含量如图 5b 所示。结合图 5(a)和图 5(b)可以发现, 无论是 Si 基底还是 Cu 基底上生长的 SiC 薄膜的硅碳原子比都随着基底温度的升高而线性降低, 这种规律与反应气体(CH₄ 和 SiH₄)在等离子体状态下被激发出的活性基团在基底表面的吸附和脱附的过程有着密切的联系。由于基底温度的升高会导致硅碳活性基团 SiH_x 及 CH_x 与 H⁺反应生成气体从基底表面逸出, 从而使得薄膜的生长速率随着基底温度的升高而线性降低。同时, 由于 CH₄ 的裂解能(14.3 eV)即结合能大于 SiH₄ (12.3 eV), 在基底温度较低时, 在相同的等离子体能量密度下, 将有相对较多的 SiH₄ 脱附 H⁺而形成活性基团, 参与到薄膜的生长过程中去, 因此在较低基底温度(350℃以下)下沉积的 SiC 薄膜均为富硅状态。然而, 随着基底温度的升高, 当活性基团吸附 H⁺形成气体逸出时, 由于 CH₄ 较高的结合能, 此逆过程相比 SiH₄ 而言会更加困难, 即有相对较少的 CH_x 活性基团吸附 H⁺而形成 CH₄ 逸出基底表面, 导致了薄膜中 Si 原子含量的下降。因此, SiC 薄膜中的硅碳原子比随基底温度的升高而不断降低。

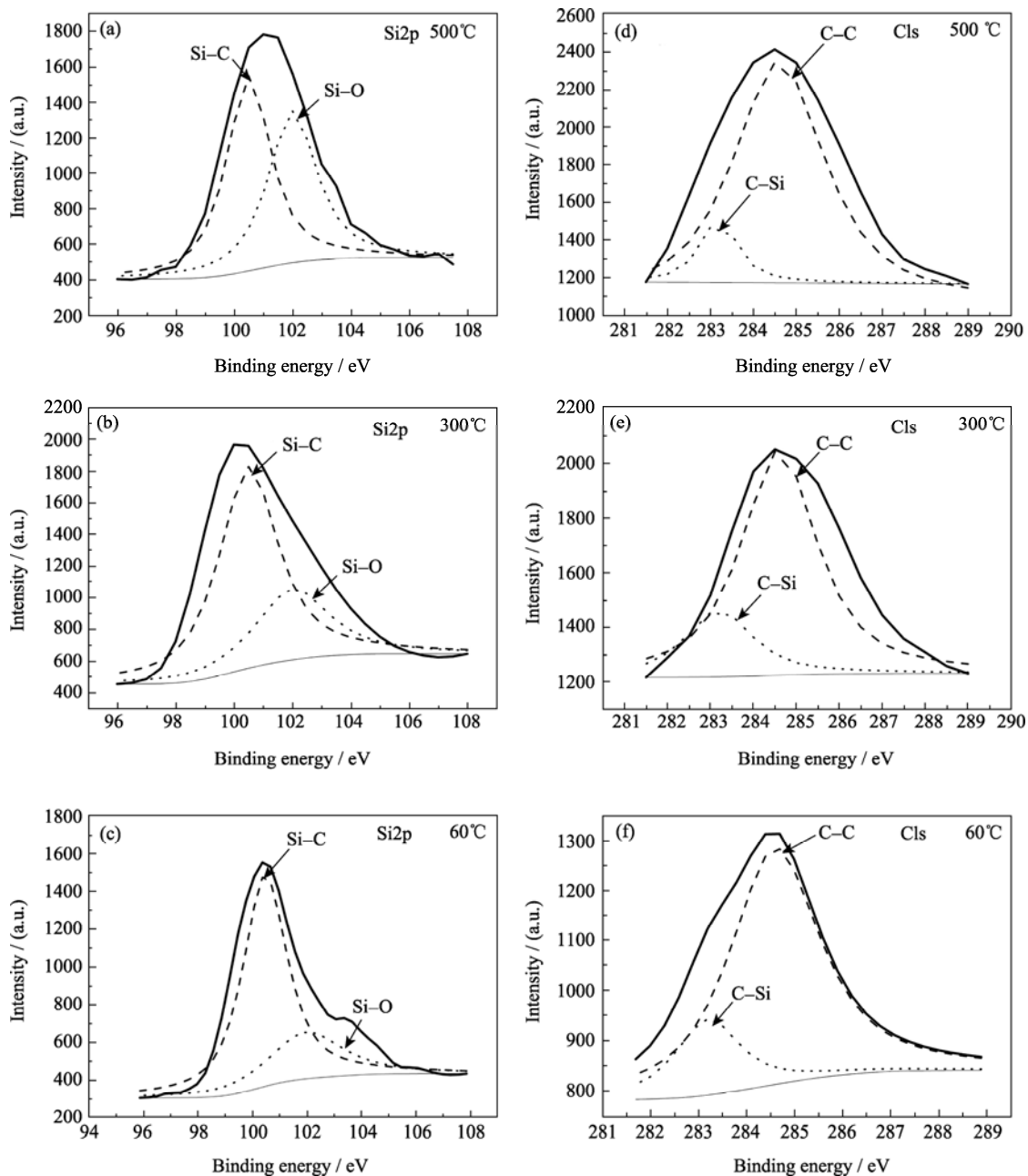


图 4 单晶 Si(100)表面生长薄膜 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of as-deposited films on the surface of single crystal Si(100)

(a,b,c) Si2p peak; (d,e,f) Cls peak

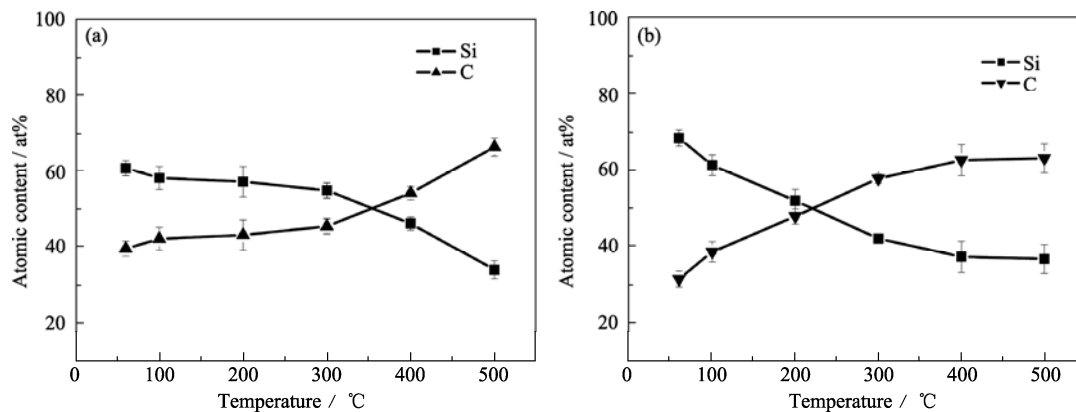


图 5 单晶 Si(100)及多晶铜基底表面生长的 SiC 薄膜中 Si 与 C 原子百分含量

Fig. 5 Atomic content of Si and C atoms in SiC films on the surfaces of single crystal Si(100) and polycrystalline Cu, (a) Si; (b) Cu

3 结论

以 SiH_4 、 CH_4 及 H_2 为原料, 采用 PECVD 方法在 60~500℃ 基底温度范围内在单晶硅及多晶铜基底表面沉积 SiC 薄膜, 研究基底温度对薄膜生长速度、结构及硅碳比例的影响规律, 得出如下结论:

1) 在 60~500℃ 基底温度下制备的 SiC 薄膜均为非晶态薄膜, 薄膜的生长速度随基底温度的升高而线性降低。

2) 在相同沉积条件下, 薄膜在单晶 Si(100) 基底上的生长速度要高于多晶 Cu 基底。

3) 薄膜中的硅碳原子比随基底温度的升高而降低, 在基底温度约为 350℃ 时, 可以在单晶 Si(100) 基底上获得硅碳比为 1:1 的 SiC 薄膜。

参考文献:

- [1] Eddy Jr C R, Gaskill D K. Silicon carbide as a platform for power electronics. *Science*, 2009, **324**(12): 1398–1400.
- [2] Lee T H, Bhunia S, Mehregany M. Electromechanical computing at 500℃ with silicon carbide. *Science*, 2010, **329**(5997): 1316–1318.
- [3] Qamar A, Mahmood A, Sarwar T, *et al.* Synthesis and characterization of porous crystalline SiC thin films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering technique. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(15): 6923–6927.
- [4] Yu S W, Fan P W, Tang W Z, *et al.* Pressure dependence of morphology and phase composition of SiC films deposited by microwave plasma chemical vapor deposition on cemented carbide substrates. *Thin Solid Films*, 2011, **520**(2): 828–832.
- [5] ElGazzar H, Abdel-Rahman E, Salem H G, *et al.* Preparation and characterizations of amorphous nanostructured SiC thin films by low energy pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(7): 2056–2060.
- [6] LIU Jin-Feng, LIU Zhong-Liang, WU Yu-Yu, *et al.* Effect of substrate temperature on heteroepitaxial growth of 3C-SiC thin films by MBE on Si(111) substrate. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(4): 720–724.
- [7] JIA Hu-Jun, YANG Yin-Tang, ZHU Zuo-Yun, *et al.* Temperature dependence of β -SiC thin films epitaxial grown on Si substrates. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(1): 131–136.
- [8] Swain B P, Dusane R O. Effect of substrate temperature on HWCVD deposited a-SiC:H film. *Materials Letters*, 2007, **61**(25): 4731–4734.
- [9] Kaneko T, Miyakawa N, Yamazaki H, *et al.* Growth kinetics in plasma CVD of a-SiC films from monomethylsilane revealed by in situ spectroscopy. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **237–239**(P2): 1260–1263.
- [10] Carreño M N P, Lopes A T. Self-sustained bridges of a-SiC:H films obtained by PECVD at low temperatures for MEMS applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **338–340**: 490–495.
- [11] Seo J K, Joung Y H, Park Y, *et al.* Substrate temperature effect on the SiC passivation layer synthesized by an RF magnetron sputtering method. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(20): 6654–6657.
- [12] Li M, Cheng Y, Zheng Y F, *et al.* Surface characteristics and corrosion behaviour of WE43 magnesium alloy coated by SiC film. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(7): 3074–3081.
- [13] Hondongwa D B, Olasov L R, Daly B C, *et al.* Thermal conductivity and sound velocity measurements of plasma enhanced chemical vapor deposited a-SiC:H thin films. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(22): 7895–7898.
- [14] Tabbal M, Said A, Hannoun E, *et al.* Amorphous to crystalline phase transition in pulsed laser deposited silicon carbide. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(17): 7050–7059.
- [15] Dasgupta A, Huang Y, Houben L, *et al.* Effect of filament and substrate temperatures on the structural and electrical properties of SiC thin films grown by the HWCVD technique. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(5): 622–625.
- [16] Zheng H W, Fu Z X, Lin B X, *et al.* Controlled-growth and characterization of 3C-SiC and 6H-SiC films on C-plane sapphire substrates by LPCVD. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **426**(1–2): 290–294.
- [17] Lee W H, Lin J C, Lee C, *et al.* Effects of CH_4/SiH_4 flow ratio and microwave power on the growth of β -SiC on Si by ECR-CVD using $\text{CH}_4/\text{SiH}_4/\text{Ar}$ at 200℃. *Thin Solid Films*, 2002, **405**(1/2): 17–22.
- [18] Kaneko T, Nemoto D, Horiguchia A, *et al.* FTIR analysis of a-SiC:H films grown by plasma enhanced CVD. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **275**(1/2): e1097–e1101.
- [19] Abdesslem S, Aida M S, Attaf N, *et al.* Growth mechanism of sputtered amorphous silicon thin films. *Physica B*, 2006, **373**(1): 33–41.