

# HFCVD 法制备 SiC 薄膜工艺

赵 武,王雪文,邓周虎,张志勇

(西北大学 电子科学系,陕西 西安 710069)

**摘要:**分析研究了热丝化学汽相沉积(HFCVD)法工艺参数的变化对 SiC 薄膜质量的影响。结果表明,合理的选取工艺参数,可在较低温度(700~900℃)下,沿 Si(111)晶向异质生长出高质量的准晶 SiC 薄膜。

**关键词:**低温生长;碳化硅;薄膜;热丝 CVD;准晶

**中图分类号:**TN304.055 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274 X(2002)03-0247-04

碳化硅薄膜作为 IV 族元素中惟一的一种固态碳化物,以其优异的光学、电学、热学和声学等物理性能及广泛的应用前景受到人们的关注。特别是在微电子技术应用方面,性能远优于 Si, Ge, Ga, As 及其他化合物半导体材料<sup>[1]</sup>。同时,它也是一种很有前途的短波可见光发光材料<sup>[2,3]</sup>。本文在 HFCVD<sup>[4,5]</sup>技术基础之上,对热丝进行了改造,添加辅助偏压设备,在 Si 衬底(111)晶面上异质生长出碳化硅薄膜,用扫描电子显微镜(SEM, S-570)、X 射线衍射仪(XRD, D/Max-3C)对制备的薄膜进行测试,并研究了生长过程中工艺参数对薄膜质量的影响,讨论了表面过程的机理,获得了生长 SiC 薄膜的最佳工艺条件。在低衬底温度 700~900℃(一般衬底温度为 1100℃<sup>[6]</sup>)下沿 Si(111)晶向生长出了晶向取向高度一致的准晶 SiC 薄膜,为揭示异质生长碳化硅薄膜的生长机理提供了有力的实验依据。

## 1 实验

### 1.1 沉积设备及材料

沉积设备结构见文献[7]。实验中采用纯度为 99.99% 的高纯 CH<sub>4</sub> 作为碳源;采用低含杂、用 H<sub>2</sub> 稀释到 5% 的 SiH<sub>4</sub> 作为硅源;纯度为 99.99% 的高纯 H<sub>2</sub> 作为稀释保护和刻蚀气体。衬底采用电阻率为 6~9Ω·cm 晶向为(111)的 P 型单晶硅片。

### 1.2 工艺过程

对衬底进行常规清洗后,放入 5%HF 溶液中浸

泡 10 s;在真空室中对衬底进行 H<sub>2</sub> 刻蚀约 15 min;再对衬底表面作碳化处理<sup>[6]</sup>后在生长温度下进行 SiC 薄膜的生长,逐一改变影响薄膜生长的工艺参数,分别在不同的工艺参数下进行薄膜生长。

## 2 实验结果及讨论

利用热丝 CVD 法制备的 SiC 薄膜,外观呈淡黄色,表面有晶体光泽,通过 XRD 确定其晶体结构,SEM 观察其形貌,用椭偏仪测折射率。实验发现,钨丝到衬底的距离、生长时衬底温度、H<sub>2</sub> 流量、SiH<sub>4</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的比例等对生长 SiC 薄膜的成核密度、形貌、结构等都有重要的影响。下面给出只改变其中一个因素的单因子实验结果分析。

### 2.1 钨丝到衬底的距离对薄膜的影响

图 1 所示为钨丝到衬底的距离取不同数值时(其他工艺参数相同)样品的 XRD 谱,其中样品 75-1#, 76-1#, 78-2# 钨丝到衬底的距离  $d$  分别为 8.0, 5.5, 3.5 mm。由图 1 中可以看出,在样品的 XRD 谱中都存在着  $2\theta = 28.4^\circ$  峰值,此峰值为硅衬底的(111)晶面特征峰。由于在碳化、生长过程中 SiC 与 Si 界面存在晶格畸变,使 Si 特征峰发生变化(如峰变宽,强度变小,  $2\theta$  偏移等)。另外,还存在  $2\theta = 35.6^\circ$ ,  $2\theta = 60.0^\circ$ ,  $2\theta = 71.3^\circ$  特征峰,分别为 SiC(111)晶面、(220)晶面和(311)晶面的 X 衍射峰,这表明 75-1#, 76-1#, 78-2# 3 个样品的表面已形成多晶 SiC 薄膜。样品 78-2# 中,在  $2\theta = 47.3^\circ$  处有一很小的

收稿日期:2001-03-19

作者简介:赵 武(1970-),男,陕西渭南人,西北大学讲师,主要从事半导体材料与器件的研究。

峰,为硅的(220)峰,这可能是由于钨丝距衬底较近时,使得分解的 Si 原子(或原子团)和 C 原子(或原子团)未能充分地进行中间过程的反应,没有

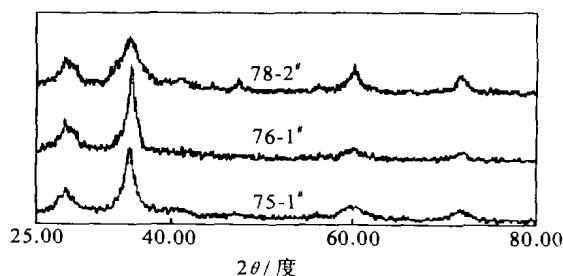


图 1 不同距离(热丝到衬底)下制备样品的 X 射线衍射谱  
Fig. 1 XRD Patterns of the SiC film samples prepared at different distance between hot filament and substrates

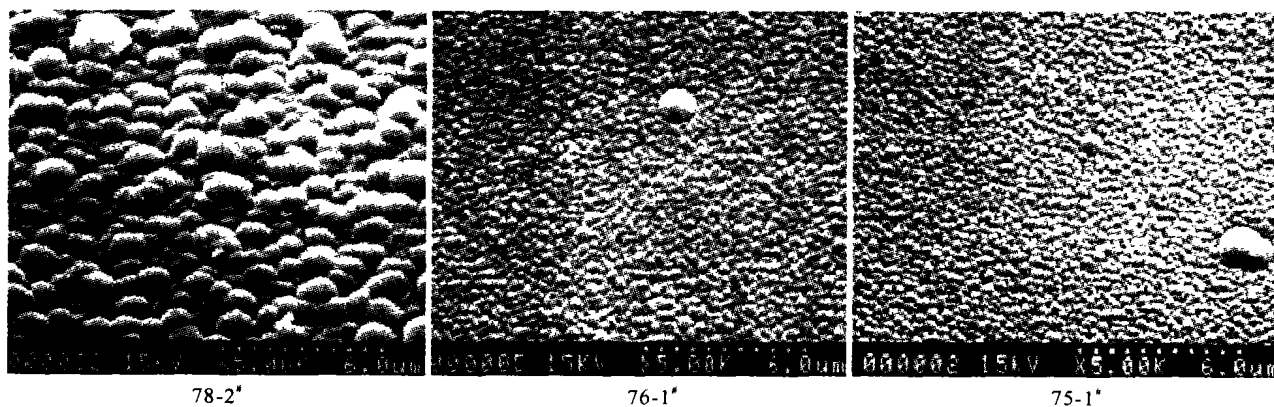


图 2 不同距离(热丝到衬底)下制备样品的 SEM 形貌分析

Fig. 2 SEM micrographs of the SiC film samples prepared at different distance between hot filament and substrate

## 2.2 衬底温度对 SiC 膜的影响

SiC 薄膜的生长反应是直接发生在衬底表面进行的,因此衬底温度的高低将直接影响 SiC 薄膜的品质和沉积速率。温度较低时只能形成碳、硅的混合物、石墨、多晶硅等。在保证衬底具有足够高温的同时,还必须保证衬底表面的热场均匀稳定,这样才能生长出结构致密、均匀,且附着性好的高质量 SiC 薄膜。不同温度对薄膜质量的影响是不同的,图 3 列出不同衬底温度下(其他工艺条件相同)制备样品的 X 射线衍射谱,其中 131#, 81#, 101#, 64# 衬底温度分别为 760, 800, 830, 870℃。

由图 3 可以看出,衬底温度对形成 SiC 膜的峰值强度及宽度都有很大影响。随着温度的升高,峰值强度增大,特征峰宽度变窄。峰值强度大,说明所生长的薄膜较厚;峰宽变窄,说明晶粒择优生长的倾向增强,结晶程度高。随温度的升高, SiC(220), SiC(311) 峰值均减弱以至消失,而 SiC(111) 峰值得以

形成有利于 SiC 薄膜生长的原子团,从而影响了 SiC 薄膜的生长,形成多晶 Si。

图 2 为 75-1#, 76-2#, 78-2# 3 样品的扫描电子显微镜(SEM)形貌照片,可以看到,热丝到衬底间距离的改变对 75-1#, 76-1# 的形貌影响不很大,其颗粒均匀,成核密度为  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。但是,对 78-2# 而言形貌发生了很大变化,使表面 SiC 颗粒变大,且颗粒不均匀,成核密度为  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。这可能是反应不充分形成了含有多晶 Si 的混合膜,也可能是钨丝到衬底的距离过近,从而在衬底上形成不均匀的热场,影响 SiC 薄膜的均匀生长。以上 SEM 结果与 XRD 结果一致,钨丝衬底间距离  $d$  对 SiC 薄膜有很大影响。进一步的实验证明,钨丝衬底间距离  $d$  为 5~10 mm 时对生长 SiC 薄膜有利。

加强。这说明随着温度的升高,多晶 SiC 膜晶向趋于高度一致。温度足够高时可形成高质量 SiC 单晶膜。由图中还可看出,131# 样品中有多晶硅峰出现,这可能是由于样品生长的衬底温度偏低 C 原子团没有足够的能量到达其格点位置,不利于 SiC 薄膜的生长;其余各样品均为 SiC 薄膜。

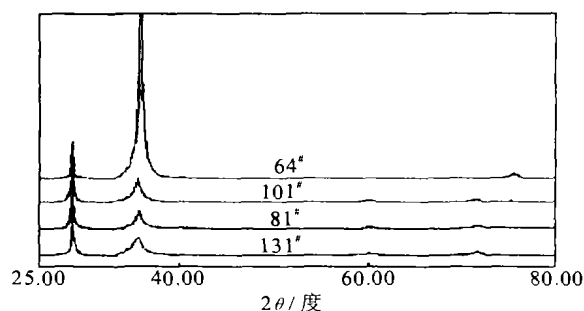


图 3 不同温度下制得样品的 X 射线衍射谱  
Fig. 3 XRD patterns of the SiC film samples prepared at different temperatures

### 2.3 H<sub>2</sub> 流量对 SiC 薄膜的影响

沉积中必须保证 H<sub>2</sub> 有足够的流量,因为在反应过程中,被激活的原子氢(或高温热解产生的原子氢)不断的刻蚀衬底上沉积的石墨、无定形碳、非晶硅和不稳定的硅碳化合物,同时通过 H<sub>2</sub> 流量调节反应室的压强。

图 4 为不同 H<sub>2</sub> 流量下制备的 SiC 薄膜的 X 射线衍射谱,图中样品 88-1<sup>#</sup>,68<sup>#</sup>,91-1<sup>#</sup>的 H<sub>2</sub> 在标准状况下流量分别为 200,100,50 mL/min。图 5 为 88-1<sup>#</sup>,68<sup>#</sup>,91-1<sup>#</sup>样品的 SEM 形貌图。由图 4,图 5 可以看出,H<sub>2</sub> 流量越大,H<sup>+</sup>对薄膜的刻蚀就越严重,所得薄膜的结构就越致密,而且薄膜的晶体结构就越好,但由于刻蚀作用很强,使得薄膜的晶粒很小,生长速度极低。如 88-1<sup>#</sup>样品,其结构致密,X 射线衍射谱中只有 SiC 的(111)衍射峰存在,且特征峰宽较窄,但强度很低。而 H<sub>2</sub> 气流量过小时,H<sup>+</sup>离子密度较小,则对生成膜的刻蚀不充分,致使一些结构疏松的异相物质(如多晶硅、非晶硅等)保留下来,从而影响 SiC 薄膜的成核和质量。如 91-1<sup>#</sup>样品,其表面为不规则的球状物,且颗粒较大,在 X 射线衍射谱中有多晶硅峰出现,且 SiC(111)衍射峰较宽,强度也较低。由 68<sup>#</sup>样品的 SEM 形貌图和 X 射线衍射谱看出,其成膜均匀,整个表面为致密的网状结构,X 射线衍射谱中 SiC 的(111)衍射峰较锐,且强度很大,即 SiC 薄膜的晶粒取向与 Si 衬底的晶向一致,以(111)为主,成膜质量很高,生长速率也较高(2μm/h)。显然,H<sub>2</sub> 流量对生长出高质量的 SiC 膜有着重要的影响,既不能过大也不能过小,选择合适的 H<sub>2</sub> 流量,不仅可保证薄膜质量,亦可同时提高生长速度。

### 2.4 SiH<sub>4</sub>,CH<sub>4</sub> 的流量比对 SiC 薄膜的影响

SiH<sub>4</sub>,CH<sub>4</sub> 为生长 SiC 薄膜的 Si,C 之源,SiH<sub>4</sub>

和 CH<sub>4</sub> 的流量比将严重影响 SiC 薄膜的结构。图 6 为不同 SiH<sub>4</sub>,CH<sub>4</sub> 流量比下制备的 SiC 薄膜的 X 射线衍射谱。图中样品 256<sup>#</sup>,243<sup>#</sup>,236<sup>#</sup>,208<sup>#</sup>,196<sup>#</sup>的 SiH<sub>4</sub> 和 CH<sub>4</sub> 流量比分别为 1:1,1:4,1:8,1:10,1:13。由图中可以看出 SiH<sub>4</sub> 和 CH<sub>4</sub> 流量比由大变小的过程中,开始有多晶 Si 存在于 SiC 膜中,多晶 Si 的特征峰  $2\theta=47.3^\circ$  和  $2\theta=56.2^\circ$  都存在,如图中的 256<sup>#</sup> 和 243<sup>#</sup> 样品。比值进一步变小,多晶 Si 的特征峰减弱,当减小到一定程度时,在  $25^\circ < 2\theta < 80^\circ$  范围内仅能观察到 SiC(111)或(222)面的峰,如样品 208<sup>#</sup> 和 236<sup>#</sup>。若继续减小 SiH<sub>4</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的流量比,则有多晶 SiC 衍射峰出现,如 196<sup>#</sup> 样品的衍射峰中的  $2\theta=59.9^\circ$ , $2\theta=71.8^\circ$  等。显然,要生成高质量 SiC 多晶膜,必须使 SiH<sub>4</sub>,CH<sub>4</sub> 分解产生的活性 Si 和 C 原子团的化学计量比相当,因 CH<sub>4</sub> 稳定,不易分解,故 SiH<sub>4</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的流量比应选取合适,一般 CH<sub>4</sub> 流量稍大一些,以保证获得化学计量比相当的活性 Si 和 C 原子团。

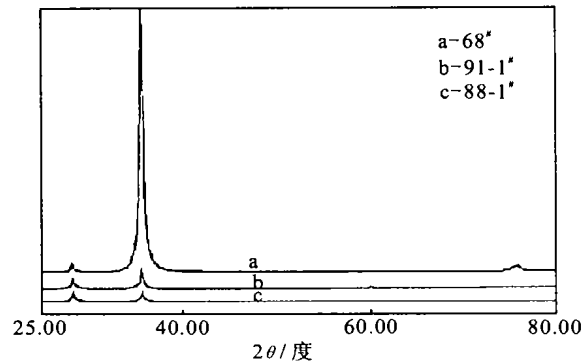


图 4 不同 H<sub>2</sub> 流量下制得样品的 X 射线衍射谱  
Fig. 4 XRD patterns of the SiC film samples prepared at different hydrogen flow rates

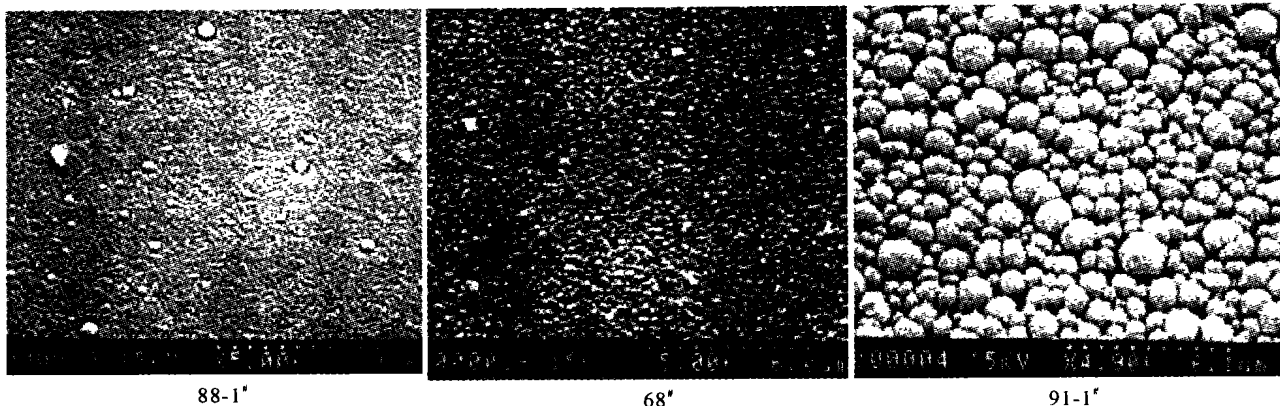


图 5 不同 H<sub>2</sub> 流量下制得样品的 SEM 形貌图

Fig. 5 SEM micrographs of the SiC film samples prepared at different hydrogen flow rates

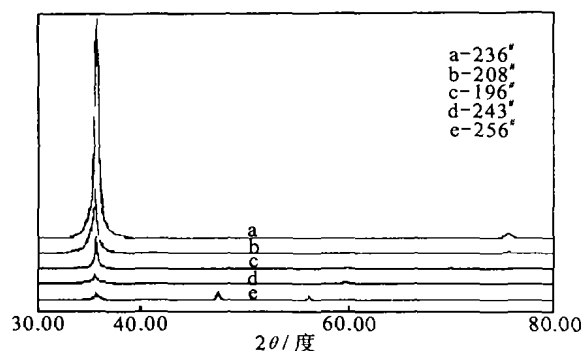


图 6 不同  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CH}_4$  流量比下制得样品的 X 射线衍射谱  
Fig. 6 XRD patterns of the SiC film samples prepared at different proportion of silane and methane

### 3 结 论

1) 在合适的工艺条件下: ① 热丝距衬底的距离为 5~10 mm; ② 衬底温度 800℃ 左右; ③  $\text{H}_2$  流量 80~150 SCCM; ④  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CH}_4$  流量比 1:8, 利用 HFCVD 法异质生长出高质量的准单晶碳化硅薄膜。

2) 获得碳化硅外延薄膜质量随热丝到衬底的距离、衬底温度、氢气流量、甲烷和硅烷流量比变化的趋势, 为进一步研究 SiC 材料制备提供了实验依据。

### 参考文献:

- [1] TIN C C, HU R, COSTON R L, *et al.* Reduction of etch in heteroepitaxial growth of 3C-SiC on silicon[J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 148: 116-124.
- [2] CHEN Z M, MA J P, YU M B, *et al.* Light induced luminescence centers in porous SiC prepared from nano-crystalline SiC grown on Si by hot filament chemical vapor deposition [J]. Materials Science and Engineering, 2000, B75: 180-183.
- [3] O'BRIEN M L, KOITZSCH C, NEMANICH R J. photoemission of the  $\text{SiO}_2$ -SiC hetero interface [J]. J VAC SCI, 2000, 18(3): 1 776-1 784.
- [4] KIM D G, LEE H C, LEE J Y. Effect of reaction pressure on the nucleation behaviour of diamond synthesized by hot-filament chemical vapour deposition [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 6 704-6 708.
- [5] KORDINA O, HENRY A, GLASS R C, *et al.* Growth of 3C-SiC on on-axis Si(100) substrates by chemical vapor deposition[J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 154: 1 303-1 314.
- [6] 雷天明, 陈治明, 余明斌, 等. Si 衬底上外延 3C-SiC 薄层的 XPS 分析[J]. 半导体学报, 2000, 21(3): 303-306.
- [7] ZHANG Z Y, ZHAO W, WANG X Y, *et al.* Epitaxial monocrystalline SiC films grown on Si by HFCVD at 780 C [J]. Materials Science and Engineering, 2000, B75: 177-179.

(编辑 曹大刚)

## Influence of technics parameter of growth SiC films by HFCVD

ZHAO Wu, WANG Xue-wen, DENG Zhou-hu, ZHANG Zhi-yong

(Department of Electronic Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** The quality of SiC film grown by HFCVD has been investigated with technical parameter. Experiment results indicated that the high quality of hetero-structural films of SiC/Si was prepared on single-crystalline (111) silicon at lower temperature (700~900℃) after the optimum growing process of the thin film of the SiC.

**Key words:** low temperature growth; silicon carbide; thin film; hot filament method; quasi-single-crystal