

# 在硅(001)上预沉积 $\beta$ -SiC 定向层后 金刚石薄膜的定向生长\*

何贤昶 沈荷生 张志明 万永中

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

沈 挺

(平田精密器材(上海)有限公司, 上海 200137)

(1999 年 7 月 4 日收到, 1999 年 8 月 6 日收到修改稿)

采用无毒、不易燃的六甲基二硅胺烷和氢气在硅(001)单晶上用施加负偏压处理和化学汽相沉积(CVD)方法预沉积定向的  $\beta$ -SiC. 傅里叶红外光谱证实  $\beta$ -SiC 层的存在. 微俄歇谱表明在这种方式下, 850 °C 下即生成密集的与硅的三个 001 方向平行的碳化硅单晶晶粒. 接着用甲烷代替六甲基二硅胺烷作为碳源, 在其上继续施加负偏压处理和 CVD 生长. 微俄歇谱表明小正方形渐渐变成大正方形, 其成分也从含硅碳变成只含碳. 微喇曼谱证实了这一变化过程中的相结构从立方碳化硅变成金刚石. 这一生长过程中对应的定向关系为金刚石 001 //  $\beta$ -SiC 001 // 硅 001.

PACC: 6855; 8115H

## 1 引 言

金刚石具有优异的物理性能, 在力热光电等各个方面都有极其广泛的应用价值. 金刚石在电子器件, 特别是作为一种性能优异的半导体材料用于高温、高频、高功率电子器件是其他材料所不可比拟的. 由于天然和高压高温下合成的金刚石颗粒小、价格昂贵, 难以实际应用. 自 80 年代用化学汽相沉积(CVD)方法成功地低温低压下合成金刚石以来, 金刚石薄膜的研究和开发广泛地开展起来, CVD 金刚石薄膜已经成功地在硅、c-BN、铜和镍等衬底上生成, 但是由于金刚石的刚性的共价键结构, 很难在异质衬底上得到大面积晶格完整的金刚石薄膜<sup>[1]</sup>.

作为半导体器件, CVD 金刚石首先需要实现异质外延, 并要降低沉积温度和外延薄膜及界面的缺陷密度, 要实现这一点难度很大. 一般认为主要原因是由于金刚石的表面能很高, 低指数晶面的表面能在 5.3—9.2 J/m<sup>2</sup><sup>[2]</sup>, 同时其晶面间距和热膨胀系数较小, 和大部分材料不匹配<sup>[3]</sup>. 通常采用的方法是

先对衬底碳化处理, 以形成碳化薄层, 然后对衬底施加负偏压, 让正离子轰击衬底表面, 以增加金刚石的成核密度及实现核的定向性. 其机理尚不清楚. 一般认为这一做法有利于克服能量势垒, 增加衬底表面增殖原子的活动能力<sup>[4]</sup>. 在上述定向成核的基础上, 接下来进行 CVD 金刚石薄膜定向生长. 但是这样得到的金刚石粒子很难与衬底材料的晶格取向完全一致, 常有几度的取向差, 晶体缺陷也较多<sup>[5]</sup>. 目前 CVD 金刚石异质外延薄膜虽然在硅等衬底上已经获得成功, 但其晶格错配度较大, 实现的外延区域较小, 还远达不到在半导体器件上的应用水平. 因此, 提高外延薄膜的质量是使其应用于电子学领域的关键所在.

单晶硅是目前金刚石异质外延的首选衬底材料, 其结构与金刚石类似, 表面能也较高, 容易得到大面积的完整单晶. 研究发现, 加负偏压处理后, 衬底硅表面往往首先形成一薄层的  $\beta$ -SiC 和非晶碳, 高分辨率电子显微镜观察发现在金刚石和硅衬底之间界面上的 SiC 过渡层的原子排列不规则<sup>[6]</sup>. 如果在衬底材料和金刚石这两种不匹配的晶格之间人为

\* 国家自然科学基金(批准号: 59682001)资助的课题.

地加入过渡层,使两者界面附近的晶格有一个渐变区域,有利于减小晶格错配引起的应力。对于硅衬底而言,  $\beta$ -SiC 无疑是最好的选择,其晶格参数、热膨胀系数、表面能等均介于金刚石和硅之间(表 1)。外延的  $\beta$ -SiC 定向过渡层将有利于减少外延金刚石与硅之间的错配,有利于在硅上金刚石外延的实现。1983 年以来,用 CVD 方法在单晶硅上生长大面积  $\beta$ -SiC 已获成功,但是一般都使用硅烷和甲烷为碳源来生长  $\beta$ -SiC,生长温度较高(高于 1000  $^{\circ}\text{C}$ ),与 CVD 金刚石的生长工艺不相容,而且硅烷本身极易燃、毒性大,不够安全。也有在硅上用碳化的方式生成 SiC,但得到的 SiC 晶粒取向较混乱,而且往往立方和六方两种相同时存在。Chalker 等人<sup>[7]</sup>在硅上先外延  $\beta$ -SiC 层,然后在其上用 CVD 方法生长定向的金刚石,实现了金刚石与 SiC 的异质结构,但是三种晶体的取向并没有实现完全一致。本文旨在寻求在较低的温度下,在微波 CVD 反应室内经偏压预处理后,先用六甲基二硅胺烷 ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>NH 为碳源在硅衬底上外延一层  $\beta$ -SiC,然后连续地使用甲烷为碳源在其上异质外延 CVD 金刚石,实现金刚石- $\beta$ -SiC-硅三者的完全定向生长。

表 1 金刚石、 $\beta$ -SiC 与硅的晶格常数、表面能和热膨胀系数

物质	晶格常数 /nm	表面能 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	热膨胀系数 / $10^{-6} \text{K}^{-1}$
金刚石	0.357	5.3—9.2	0.8
$\beta$ -SiC	0.436	3.0	1.54
硅	0.543	1.46	2.53

## 2 实验方法

选用表面抛光的硅(001)片,  $p$  型,硅片表面切割时向  $[011]$  方向偏离  $4^{\circ}$ 。经常规的表面去油和清洁处理后,在 10% 的 HF 溶液中浸泡 5 min,以去除表面的氧化层。

采用微波 CVD 反应装置,石英管反应室的直径为 45 mm,微波功率为 850 W。石墨样品架表面预溅射一层约 500 nm 的 SiC。热电偶放在样品架的近中心测量温度。先用氢等离子体轰击样品表面 15 min,以进一步去除衬底表面的氧化物和清洁衬底表面。整个 CVD 过程分为两个阶段(表 2),第一阶段的目的是在硅衬底上先外延几纳米厚薄层的  $\beta$ -SiC。本文采用无毒、不易燃的六甲基二硅胺烷这一含硅、碳的有机物为碳源,以氢气为载气,鼓泡通

入六甲基二硅胺烷,施加负偏压约 20 min,生长半小时后进入第二阶段。第二阶段的目的是在  $\beta$ -SiC 薄层上外延金刚石,用甲烷代替六甲基二硅胺烷,施加负偏压 15 min,继续 CVD 生长 8—10 h。两个生长阶段的气氛中都添加极少量的氧,其他实验条件见表 1。对生长不同阶段的薄膜用原子力显微镜、扫描电子显微镜及光学显微镜研究其表面形貌,用微俄歇谱研究生长过程中的成分变化,用微喇曼谱对薄膜表面结构进行分析。

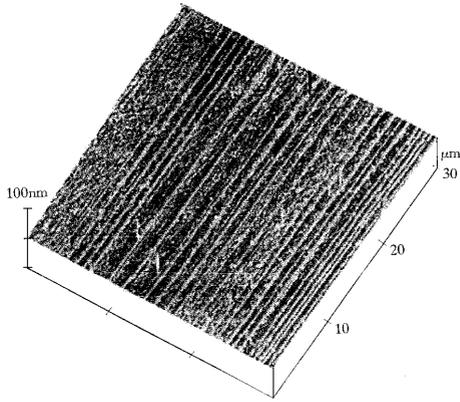
表 2 偏压处理和 CVD 生长条件

	生长 $\beta$ -SiC 阶段	生长金刚石阶段
微波功率/W	850	850
碳源	( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> NH	$\text{CH}_4$
气体流量/ $\text{sccm}$	80	100
碳氢体积比/%	0.5	1.0
气体压力/Pa	266	2000
衬底温度/ $^{\circ}\text{C}$	850	800

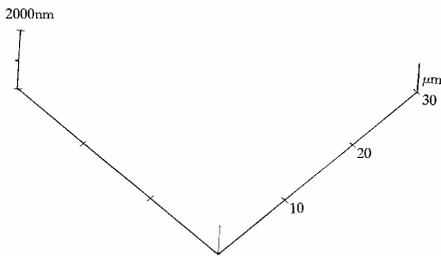
## 3 结果与讨论

SiC 是极性晶体,而硅不是。硅(001)晶片沿  $[011]$  方向偏离小角度的作用是可以避免在其上生长 SiC 时引起反向畴<sup>[8]</sup>。从晶体生长的角度而言,由于低指数晶面的表面能高,小角度斜切的好处是有助于邻位面的生长机制,因而在硅衬底上生长 SiC 常常采用略带偏离的切片方式。但是衬底小角度斜切后,常会观察到取向错配的二次成核晶体及形成生长小丘,而且偏离角度较大,不利于外延生长,这就要求在生长过程中更加仔细地选择和控制实验条件。从我们对硅(001)的切片结果来看,向  $[011]$  方向偏离  $4^{\circ}$  的效果较好。负偏压处理前对衬底的氢等离子体轰击的必要性是众所公认的,它能进一步清洁衬底表面,去除氧化层。图 1(a)和(b)的原子力显微镜照片分别显示经抛光和表面清洁处理后的偏  $4^{\circ}$  硅(001)表面,及其上用微波 CVD 经负偏压处理后生长了半小时  $\beta$ -SiC 的表面。可以看出,待生长硅片表面表现了微观尺度上的高低起伏,这与表面的不平整以及  $4^{\circ}$  取向偏离有关。CVD 生长  $\beta$ -SiC 半小时后,表面已观察不到明显的起伏,  $\beta$ -SiC 晶粒显示出较规则的层状长方柱生长的形式,取向也较一致,很明显,这是表面层状生长的特征。我们认为,衬底硅(001)  $4^{\circ}$  取向偏离也起到了降低表面能的作用。对于在 CVD 生长中原子氢的作用,由于其对石墨的

刻蚀要比对金刚石大两个数量级,因而起到了促进金刚石生长的作用.而在金刚石的外延生长过程中,衬底表面的氢也起了表面剂的作用,降低了表面能,



(a) 偏离  $4^\circ$  的待生长硅(001)表面



(b) 生长 3c-SiC 后的表面

图 1 原子力显微镜的表面形貌图

使得表面浸润条件<sup>9)</sup>得以满足.

$$\gamma_s > \gamma_f + \gamma_{\text{inter}}, \quad (1)$$

式中  $\gamma$  为表面能,下标  $s, f$  和  $\text{inter}$  分别为衬底、薄膜和界面.由表 1 的表面能数据可以看出,如果仅仅用  $\beta$ -SiC 作为界面层,对于在硅上生长金刚石的情况(1)式不能成立.如果分两步,先在硅上外延  $\beta$ -SiC,再在  $\beta$ -SiC 上外延金刚石,那么相对于每一步而言,实现层状生长相对容易一些. Coper<sup>[10]</sup>认为在外延生长过程中,对于两种表面自由能不同的元素  $A$  和  $B$ ,如果  $A$  的自由能比  $B$  高,那么  $A$  在  $B$  上生长是小岛生长模式,而  $B$  在  $A$  上生长为层状生长模

式.如果选择第三种元素,即使其表面能低于  $A$  和  $B$ ,将其作为表面剂引入,也能抑制小岛生长和界面扩散.在 CVD 生长中氢就是起了这样的表面剂的作用.如果表面能即为表面形成悬键的能量,那么饱和的金刚石-氢表面悬键可以产生一个有效的负表面能,以满足(1)式的表面浸润条件.傅里叶红外光谱可以检测到纳米量级薄层的信息,图 2 为经过第一步处理后样品的红外光谱图.可以明显看到在  $800 \text{ cm}^{-1}$  附近 SiC 的吸收峰,表明在硅衬底上有 SiC 的生成.图 3(a)和(b)分别为采用六甲基二硅胺烷

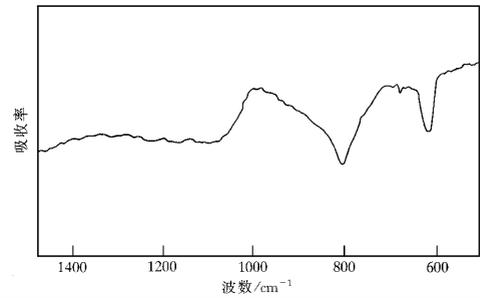
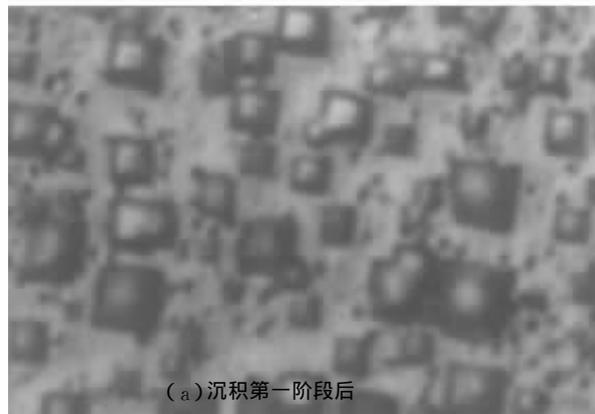


图 2 沉积 3c-SiC 后样品的傅里叶红外光谱图



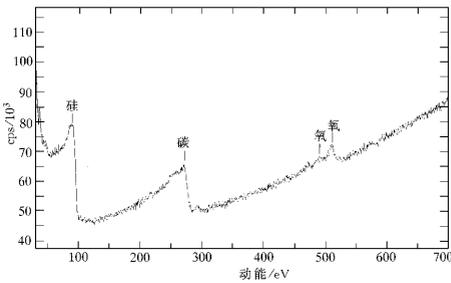
(a) 沉积第一阶段后



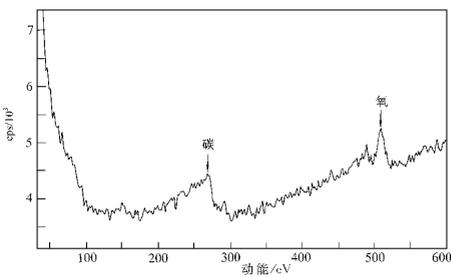
(b) 沉积第二阶段后

图 3 沉积金刚石薄膜的表面形貌图

和甲烷作为碳源生长的薄膜表面形貌图. 可以看到两种不同尺寸的正方形粒子, 定向粒子的比例均为 100%. 图 4(a) 的微俄歇电子能谱给出图 3(a) 的正方形粒子的成分为碳和硅, 综合考虑碳和硅的俄歇敏感因子及峰强, 可以推断碳和硅的原子比接近 1.



(a) 沉积第一阶段后

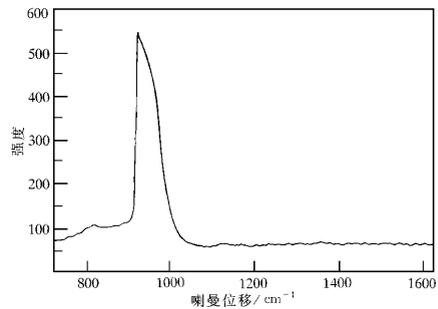


(b) 沉积第二阶段后

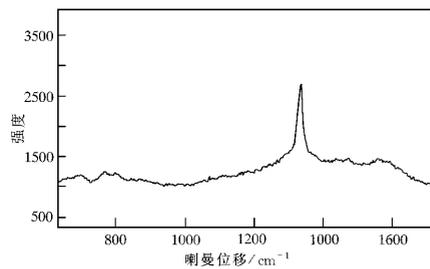
图 4 生长粒子的微俄歇谱图

图 4(b) 为图 3(b) 显示的正方形粒子的微俄歇谱图. 显示其成分为碳, 同时在俄歇谱上有氧的较弱的对称峰存在, 而在相应的傅里叶红外谱图上基本上没有观察到氧化硅的峰 ( $1040\text{—}1068\text{ cm}^{-1}$ ), 说明这可能是吸附态的氧. 添加少量的氧已经证明可以加速在衬底附近实现碳的饱和, 减少成核的孵化时间, 以及增加金刚石成核密度和生长速度<sup>[11]</sup>. 采用六甲基二硅胺烷作为生长立方 SiC 的气源, 在 CVD 生长时, 六甲基二硅胺烷分解后气氛中可能会有氮的成分, 但是由于它在气氛中的含量很少, 对不同生长时期样品的微俄歇谱测试表明, 除了在生长最初期可能有极微量的氮的峰外, 其他谱图上均没有发现氮的俄歇峰. 可能是生长初期从六甲基二硅胺烷中分解的氮被少量吸附在样品表面, 而后又脱附了, 或者因为其量太少而无法检测, 这表明在 CVD 生长过程中氮并没有起什么作用. 图 5(a) 和 (b) 的微喇曼

谱证明, 这两种正方形粒子的微喇曼谱所对应的峰位  $965$  和  $1334\text{ cm}^{-1}$  分别是  $\beta$ -SiC 和金刚石的特征



(a) 沉积第一阶段后



(b) 沉积第二阶段后

图 5 生长粒子的微喇曼谱图

峰位置, 表明其相结构分别为  $\beta$ -SiC 和金刚石. 对生长过程的研究表明, 在 CVD 生长的第二阶段, 亦即用甲烷代替六甲基二硅胺烷作碳源后, 金刚石是在  $\beta$ -SiC 的基础上生长起来的, 微俄歇谱和微喇曼谱的结果表明, 在生长过程中随晶粒不断长大,  $\beta$ -SiC 相逐渐减少并被金刚石相取而代之. 在这个生长过程中, 无论是第一步生长形成的  $\beta$ -SiC, 还是第二步生长形成的金刚石粒子均为规整的正方形, 它们与硅衬底的 001 方向均保持一致. 实验中金刚石粒子的成核密度达到  $10^8/\text{cm}^2$ , 这里的粒子全部与衬底取向一致. 值得指出的是, 采用无毒不易燃的六甲基二硅胺烷这一含硅、碳的有机物为生长碳化硅的碳源, 除了比使用硅烷安全外, 可以在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  较低温度下生成  $\beta$ -SiC, 降低沉积温度. 近年来, 在 CVD 法生长 SiC 的实验中, 有多种有机碳源被使用, 这些有机物含碳量高, 硅-碳原子四面体结合, 没有硅-硅键, 在较广泛的温度范围内可以外延生长  $\beta$ -SiC, 如以

$C_7H_{20}Si_2$  为碳源, CVD 生长时衬底温度为 1100—1350 °C<sup>[12]</sup>. Suesada 等人<sup>[13]</sup>用  $SiH_2Cl_2/C_2H_2$  加氢气在 1000 °C 下在硅(001)面上得到了层状生长的  $\beta$ -SiC(001)光滑面. 他们的结果表明, 如采用甲烷/氢气气氛使硅表面碳化, 在合适的工艺条件下虽可以得到  $\beta$ -SiC 外延层, 但其表面粗糙、结晶度低, 而用上述碳源得到的光滑、层状生长的  $\beta$ -SiC, 晶体质量明显好得多. 他们的结果表明, 在同样的偏压处理条件下, 在  $\beta$ -SiC(001)上生长的金刚石横向有序粒子要比在碳化的硅(001)上的高出几个数量级<sup>[13]</sup>. 遗憾的是, 作为界面层或中间层的  $\beta$ -SiC 与衬底及金刚石薄膜的取向并不完全一致, 而这恰恰就是外延金刚石薄膜质量低下的一个重要原因. 本文的结果还表明, 偏压处理以及其他工艺条件对  $\beta$ -SiC 和金刚石两者的定向成核都至关重要, 当偏压较低时, 定向成核密度低, 如果偏压太高, 则会引起多重孪晶甚至伴有非定向成核的成分. 在本文的实验中, 对硅衬底的负偏压处理的合适大小为 -150 V 左右, 而对已生长了  $\beta$ -SiC 层的表面, -100 V 较为合适. 负偏压施加 15—20 min 后定向成核密度达到最大值, 最大定向核密度达到  $10^8/cm^2$ , 继续增加时间, 非定向核的数目增加. 在偏压处理过程中, 不但要尽可能地增加定向核的成核密度, 同时要抑制非定向核的生长. 成核的金刚石粒子要求达到 100% 的定向, 定向程度高是保证外延金刚石与衬底取向一致的关键所在. 这里负偏压的作用主要是增加原子的可动性, 使外延薄膜的取向与衬底材料一致.

应该指出的是, 由于金刚石、 $\beta$ -SiC 与硅三者的晶格参数相差较大, 金刚石与  $\beta$ -SiC 有 18% 的晶格错配, 而金刚石与硅有 34% 的晶格错配,  $\beta$ -SiC 与硅的晶格错配有 20%, 因此金刚石要在  $\beta$ -SiC 以及硅上外延均会引起相当大的晶格错配. 对于二维生长, 需要有较大的拉应变和取向偏差来进行调节. Coper 等人在实验上已经观察到外延层与衬底取向有 5° 的角偏差, 从晶格参数大小来考虑, 金刚石薄膜与硅衬底直接 3:2 连接造成的错配为  $f = (2a_{Si} - 3a_d) / 3a_d = +2%$ , 如果存在硅—碳过渡层, 则可减少这个错配<sup>[13]</sup>. 由于薄膜长到一定厚度时才产生错配位错, 称为临界厚度, 如果第一步生长的  $\beta$ -SiC 定向层的厚度很小, 错配位错密度也将减小. 本文实验表明, 如果  $\beta$ -SiC 层的厚度超过 5 nm, 则在其上生长的金刚石粒子的定向性会变差. 在金刚石外延过程中,  $\beta$ -SiC 层渐渐变薄, 这可用外延金刚石后样品的红外

吸收谱中 SiC 吸收峰的不断减弱来进行判断, 这与 John 的结果一致. 他们的结果表明, 当  $\beta$ -SiC 层厚度超过 5 nm 时, 变成了非化学计量比的富碳化合物, 在薄层的  $\beta$ -SiC 上外延金刚石时, 这一薄层的厚度渐渐减小<sup>[14]</sup>. 因此要获得定向度高的金刚石外延薄膜, 除了采用金刚石和  $\beta$ -SiC 的两步外延和合适的负偏压及生长条件外, 控制  $\beta$ -SiC 层的厚度非常重要.

## 4 结 论

使用无毒、不易燃的六甲基二硅胺烷和氢气在硅(001)单晶上用施加负偏压处理的 CVD 方法在 850 °C 下预沉积约 5 nm 厚的定向  $\beta$ -SiC 层, 定向粒子的比例占 100%, 傅里叶红外光谱证实了  $\beta$ -SiC 层的存在. 微俄歇谱表明了实验所述的处理方式下, 生成了密集的与硅的三个 001 方向平行的 SiC 单晶晶粒. 接着用甲烷代替六甲基二硅胺烷作为碳源, 在其上继续负偏压处理和 CVD 生长. 在第二步的 CVD 金刚石外延生长过程中,  $\beta$ -SiC 层渐渐变薄. 微俄歇谱表明小正方形渐渐变成大正方形, 其成分也从含硅和碳变成只含碳. 微喇曼谱证实了这一生长过程中的相结构从立方 SiC 变成金刚石. 三者对应的定向关系为金刚石 001 //  $\beta$ -SiC 001 // 硅 001.

- [1] Zhou Guo-fu, M. Tarutani, Y. Takai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 2298.
- [2] J. E. Field, in the Properties of Diamond (Academic, London, 1979) p. 284.
- [3] W. Zhu, X. H. Wang, B. R. Stoner *et al.*, *Phys. Rev.* **B47** (1993) 6529.
- [4] X. Jiang, C. P. Klages, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 1.
- [5] F. Arezzo, N. Zacchetti, W. Zhu, *J. Appl. Phys.* **75** (1994), 5375.
- [6] S. Nishino, J. A. Powell, H. A. Will, *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 460.
- [7] R. Chalker, C. Johnston, S. Romani *et al.*, *Diamond and Related Materials* **4** (1995) 632.
- [8] H. S. Kong, Y. C. Wang, J. T. Glass *et al.*, *J. Mater. Res.* **3** (1988) 521.
- [9] K. Reichelt, *Vacuum* **38** (1988) 1083.
- [10] M. Coper, H. C. Reuter, E. Kaxiras *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 632.
- [11] S. I. Shah, M. M. Waite, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 3113.
- [12] W. Bahug, H. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) A053.
- [13] T. Suesada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) A895.
- [14] P. John, *Diamond and Related Materials* **5** (1996) 256.

# HETEROEPITAXIAL DIAMOND GROWTH ON PRE-DEPOSITED $\beta$ -SiC ORIENTED LAYER ON Si(001) SUBSTRATE\*

HE XIAN-CHANG SHEN HE-SHENG ZHANG ZHI-MING WAN YONG-ZHONG

(*State Key Laboratory of Metal Matrix Composite Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030*)

SHEN TING

(*Hirata Precision Products (Shanghai) Co Ltd, Shanghai 200137*)

(Received 4 July 1999; revised manuscript received 16 August 1999)

## ABSTRACT

A thin heteroepitaxial  $\beta$ -SiC layer was deposited on Si(001) substrate by negative bias treatment and chemical vapor deposition growth using nontoxic, nonflammable hexamethyl disilazane organic compound as the carbon source. Fourier transform infrared spectrum indicated the existence of  $\beta$ -SiC. Then diamond heteroepitaxial growth was performed by using methane as the carbon source. The micro-Auger spectrum showed there were C and Si on the film surface in the first step and there was only C on the film surface in the second step. Micro-Raman spectrum proved the phase structure had been changed from SiC to diamond after the second step growth. The orientation relationship was diamond (001) //  $\beta$ -SiC (001) // Si (001).

**PACC** : 6855 ; 8115H

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59682001).