

在 Si(111) 上用有机溶胶-凝胶甩膜热解法制备(0001) 定向的 6H-SiC 薄膜*

王玉霞 郭震 何海平 曹颖 汤洪高

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

(2000 年 3 月 12 日收到, 2000 年 10 月 7 日收到修改稿)

在 Si(111) 衬底上用聚苯乙烯溶胶-凝胶甩膜并经 950°C 真空 (10^{-3} Pa) 热解处理法, 制备出晶态 SiC 薄膜. 用 FTIR, XRD, TEM, Raman, XPS 等方法研究了 SiC 薄膜的晶体结构、微结构、组成以及各元素的化学态等性质. 结果表明制得的是沿(0001) 高度择优取向的晶态 6H-SiC 薄膜. 膜中 SiC 晶粒沿 c 轴柱状生长, 其最大尺寸约 150 nm, 膜厚约为 0.3 μm . SiC 中的 Si/C 比约为 1. 表层有少许污染 (CH 和 CO) 和少量 $\alpha\text{-Si}_2\text{O}_3$ (CO 态氧和吸附氧). 从对比实验可知, 在热解时将甩膜的 Si 片与另一空白 Si 片面面相贴可明显增加 SiC 的生成量.

关键词: 碳化硅, 薄膜, 溶胶凝胶

PACC: 6855, 8120

1 引 言

随着科学技术的发展, 常规半导体已面临严峻挑战. 能在高温、高频、高压和高辐射条件下工作的半导体材料近年来已越来越受到关注. 由于 SiC 具有宽禁带、高饱和漂移速度、高临界击穿场强、高热导率、低导电常数以及能在极端条件下工作等优点, 它已被视为许多领域中最具潜力的材料之一^[1]. 其中将 SiC 应用到集成电路和光学器件中的尝试也因最近高质量单晶 SiC 的生长获得突破性进展而方兴未艾^[2]. SiC 的薄膜生长也已发展了许多方法, 如化学气相沉积法 (CVD)^[3], 脉冲激光沉积 (PLD)^[4], 离子注入法^[5], 分子束外延 (MBE)^[6] 等. 迄今较为成功的是 CVD. 不过, 这种方法也有其不完善之处, 如易引进 H 杂质. 另外, 由于 SiC/Si 集成器件具有巨大潜力, 因而探寻一些更新更好的在 Si 基表面制备大面积优质 SiC 薄膜的方法无疑是非常有意义的. 本文报道了一种简单而有效的在 Si 衬底上制备晶态 6H-SiC 薄膜的方法及研究结果. 这是对 SiC 薄膜制备方法的一种新探索. 据我们所知, 与此相同的研究结果至今尚未见报道.

2 实验方法

将定量聚苯乙烯 (PS) 粒料置于适量甲苯中, 并

在 40°C 水浴中加热, 制得聚苯乙烯溶胶, 其浓度为 66.7 g/L.

将单晶 Si(111) 片切成 1 cm \times 1 cm 大小, 按半导体基片清洗程序清洗后固定在均胶机旋转平台上, 将 PS 溶胶滴在 Si 片抛光面上并以 1000 r/min 的转速转动平台 2 min. 待溶胶干燥并转变成凝胶, 即制得到了 Si(111) 衬底上的聚苯乙烯薄膜. 由扫描电镜观察知, 薄膜均匀平整.

将样品在 390°C, 真空加热炉内 (10^{-3} Pa) 加热 30 min 使聚苯乙烯裂解, 然后以 27°C/min 的速度升至 950°C 热处理 1 h, 再随炉冷却到室温. 在热解过程中, 我们采用了一种特殊的方式, 即在竖式加热炉中先垫一块 SiC 均温块, 在其上置一片空白 Si(111) 衬底, 然后再放上一片表面甩有 PS 膜的 Si(111) 片, 令二者的抛光面相贴. 装置及摆放方式如图 1 所示, 我们称这种方式为面面相贴. 再者, 为增加薄膜的厚度, 我们在 950°C 退火后的样品表面再甩制一层 PS 膜并在同样条件下再进行退火处理. 这样处理后就制备出三种不同条件的样品. 将三种不同样品用表 1 表示.

表 1

1# 样品	面面相贴经 950°C 热解后 Si(111) 表面有 PS 膜的样品
2# 样品	面面相贴经 950°C 退火后 Si(111) 表面无 PS 膜的样品
3# 样品	1# 样品经过重复甩膜 950°C 再退火后的样品

* 国家自然科学基金 (批准号: 59774012).

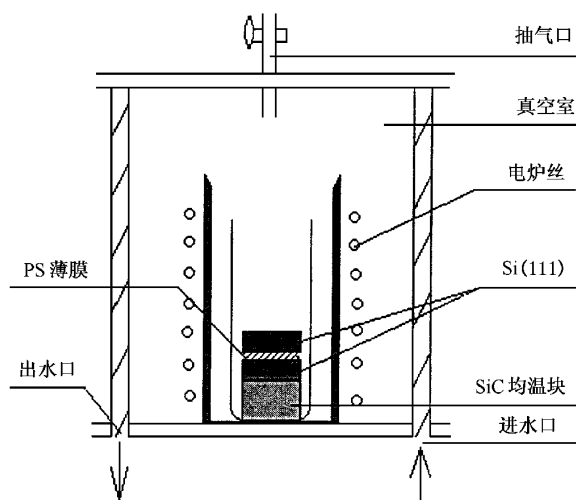


图 1 退火装置及样品摆放示意图

我们用红外 (FTIR), X 射线衍射 (XRD), 透射电镜 (TEM), 拉曼 (Raman) 散射和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等分析手段研究了生成的薄膜的晶体结构、微结构、组成以及 Si 和 C 的化学态等性质. FTIR 分析是在 MAGNA-750 型 Fourier 变换红外光谱仪上进行的. XRD 分析是在 P/Max-RA 型转靶衍射仪上进行的. 射线源是 Cu 的 $K\alpha$ 线. 扫描范围是 20° — 70° . TEM 分析是在 H-800 型透射电子显微镜上进行的. 电镜样品的制备是将退火后的样品放入 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:2$ 的溶液中蚀去 Si 衬底, 然后将剥离的 SiC 薄膜置于 Cu 网上进行分析 (电子束垂直膜平面). Raman 散射是在 SPEX-1403 型激光拉曼光谱仪上进行的, 激光波长为 514.5 nm. XPS 分析是在 ESCALAB MK II 型谱仪上进行的, 用 Mg 的 $K\alpha$ 作为 X 射线源, 样品室真空度优于 10^{-7} Pa. 能量分辨率为 0.05 eV.

3 结果与讨论

3.1 FTIR 分析

图 2 是表 1 中三个样品的 FTIR 谱. 图 2 中曲线 *a*, *b*, *c* 分别是 1[#], 2[#], 3[#] 样品的谱图. 在每条谱线中都有三个峰, 只是强弱不同. 610 cm^{-1} 附近的吸收峰是 C 替代 Si 的 Si-C 合金键或 Si-Si 键的振动吸收, 1100 cm^{-1} 附近的峰则对应于表面 Si-O 键的振动吸收, 而在 796 cm^{-1} 处的峰则是 Si-C 键 TO 模的特征吸收峰^[7]. 另外在 740 cm^{-1} 附近有一极弱的

峰, 它属于非晶 SiC 的 Si-C 键振动吸收^[7]. 谱线 *a* 和 *c* 在 796 cm^{-1} 处均有强峰, 这与文献 [8] 报道的用其他方法制备的晶态 SiC 薄膜的红外谱一致, 这表明两个样品在退火后表面都生成了晶态 SiC 薄膜.

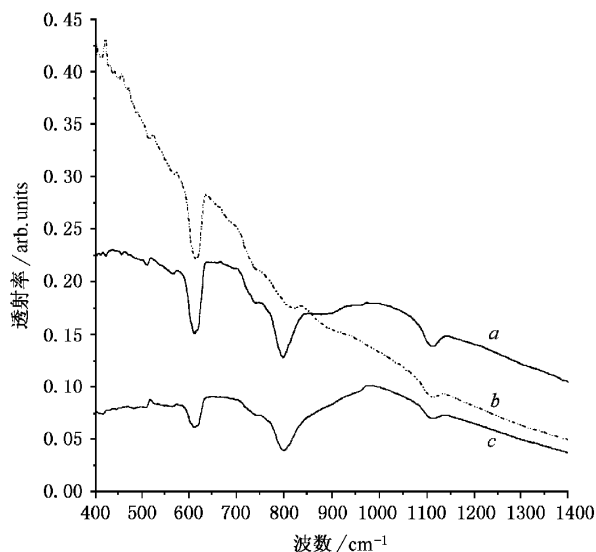


图 2 表 1 中三个样品的 FTIR 谱图
(曲线 *a*, *b*, *c* 分别对应 1[#], 2[#], 3[#] 样品)

根据吸收定律, 对比 *a* 和 *b* 796 cm^{-1} 处的峰强可看出, *a* 样品表面生成的 SiC 量远比 *b* 样品为多. 我们也作了对比实验, 即将热解时面面相贴的两块 Si 片位置互换一下, 发现结果正好相反. 这表明, 无论 Si 衬底表面有否旋涂 PS 膜, 大量的 SiC 总是生长在位于上面的 Si(111) 衬底上. 这个现象的详细机理有待深入研究, 我们推测可能是由于加热炉内存在自下而上的抽气通道, 在此吸引力驱动下, 由聚苯乙烯裂解而生成的 $(\text{CH})_n$ 碎片向上运动, 紧紧附着于上面 Si 片上, 最后裂解生成的 C 先与上面 Si 片的悬键 Si 结合, 后经热扩散与内部 Si 结合生成 SiC. 另外, 下面 Si 片可能也向 C 层提供 Si 源, 生成 SiC. 根据文献 [9], 从图 2 曲线 *a* 与 *c* 的比较可以看出, 经重复甩膜退火处理后的样品在 796 cm^{-1} 附近仍有对称性较好的吸收峰, 且吸收强度增大, 这表明 SiC 膜中 Si-C 键结合良好, 膜厚增加. 由此可知, 用此法能逐步增加膜厚.

3.2 XRD 分析

为研究生成 SiC 膜的结晶结构, 我们作了 XRD 分析, 如图 3 所示. (a) 是 1[#] 样品的 XRD 谱. 谱中在 35.5° 附近有一强衍射峰, 其对应 *d* 值为 0.251 nm. 查

阅 JCPDS 卡^[10], 知它对应于 β -SiC(111) 或 α -SiC(0001) 的衍射. 谱中 59.8° 处 ($d=0.1546\text{ nm}$) 还有一

弱的 SiC 衍射峰. 这表明, 我们制得的是沿多型 SiC 的密排面高度择优取向生长的晶态 SiC 薄膜.

(b) 是 3# 样品在精密衍射仪上的 XRD 谱. 与图 3(a) 类似, 该谱在 35.6° 处也有一较强的衍射峰, d 值为 0.251 nm . 另外, 在 0.203 nm , 0.171 nm 和 0.154 nm 处还有很弱的衍射峰. 根据这四个 d 值, 由文献 10 知此膜可能为 α -SiC (似为 6H 型). 35.6° 强峰的摇摆曲线的半峰高宽 (FWHM) 约为 2° . 由文献 11 知, 单晶 SiC 此峰摇摆曲线的半高宽在 0.22° — 2.77° 之间, 故由此可确定热解后样品生成了密排面 // Si(111) 面的高度择优取向的晶态 SiC 膜. 这也表明, 重复镀膜再经热处理是一种成功地增加膜厚的方法. 又由文献 9 知, 晶态 SiC 所有多型体密排面的面间距均为 0.251 nm , 故仅由 XRD 分析, 尚无法唯一确定其晶型.

3.3 TEM 分析

为了确定薄膜的晶型, 我们做了 1# 样品的 TEM 分析. 如图 4(a) 和 4(b) 所示. (a) 是 TED 衍射图, (b) 是 TEM 形貌图. 由 (a) 测出几套衍射环直径, 可算出各相应 d 值为 0.2632 nm , 0.1543 nm , 0.1336 nm , 0.0895 nm . 查阅 JCPDS^[10] 卡片, 可知薄膜晶型为 6H-SiC. 从其 TEM 形貌可以看出, 该薄膜是晶态颗粒膜而非大面积单晶膜, 其最大颗粒尺寸约为 150 nm . 结合 XRD 数据, 可判断该薄膜是沿

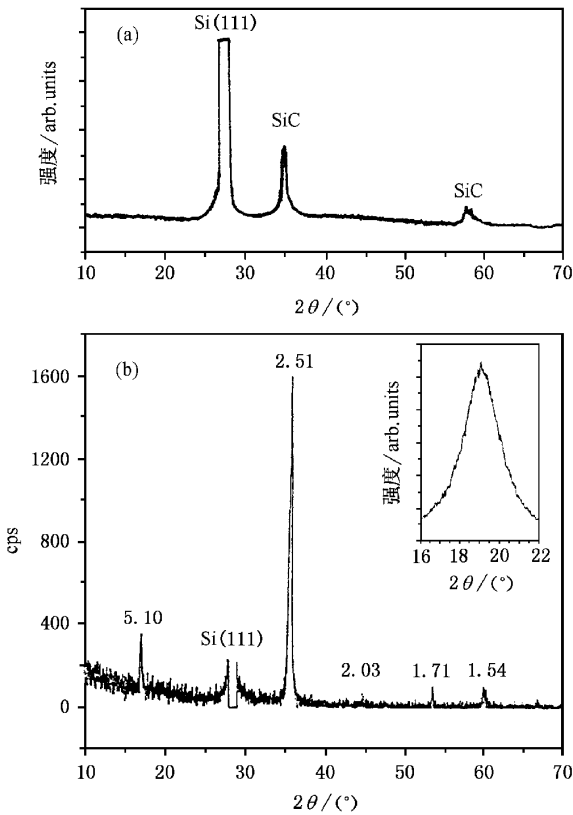
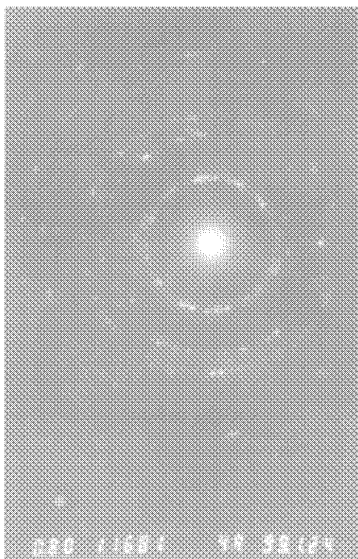
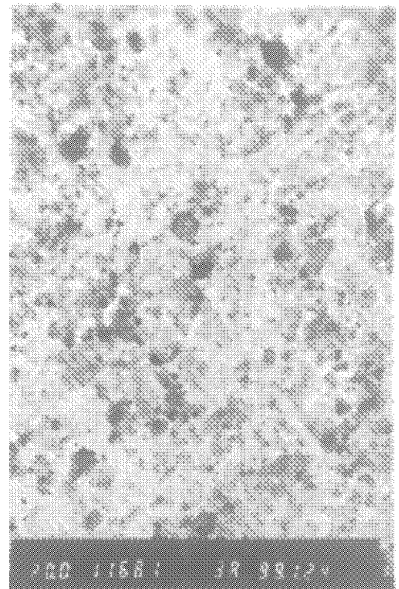


图 3 表 1 中 1# 3# 样品的 XRD 谱图 (a) 1# 样品的谱图 (b) 3# 样品的谱图, (b) 中小图是 35.6° 的摇摆曲线



(a)



(b)

图 4 1# 样品的 TEM 分析 (a) TED 衍射图 (b) TEM 形貌图



(0001) 面高度择优取向的晶态 6H-SiC 膜. 在膜中, SiC 晶粒沿 c 轴柱状生长. 又由扫描电镜 (SEM) 断面观察, 知其膜厚约为 $0.3 \mu\text{m}$, 且平整致密均匀.

3.4 Raman 分析

由于每种 SiC 多型在 Raman 谱中均有其特征峰, 因而 Raman 分析就成为一种非常有效的判定 SiC 晶型的方法. 图 5 是 3# 样品的 Raman 谱. 根据 Feldman 等人^[12]的研究结果来标定这些峰. 其中 520 cm^{-1} 附近的强峰对应于 Si 的振动模, 而在 790 cm^{-1} 处的峰与文献 7 报道的 6H-SiC 的 E_2 对称的 TO 声子膜 (789 cm^{-1}) 特征振动相吻合, 在该模的高频端, 还有一个位于 797 cm^{-1} 的 E_1 对称性的 TO 模的肩峰, 这进一步证明了该薄膜的晶型为 6H-SiC. 在 $940\text{--}980 \text{ cm}^{-1}$ 附近的宽带峰则对应于 Si 的散射和 6H-SiC 的 $A_1(\text{LO})$ 模的叠加, 后者归因于 LO-声子-等离子体耦合 (LPPC)^[13]. 不过, 790 cm^{-1} 处的峰强度较弱, 这可能是由于生成的 SiC 薄膜较薄或 E_2 对称性不完善引起的.

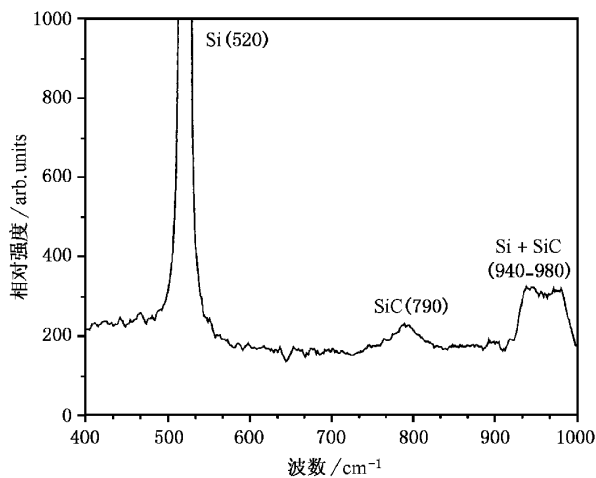


图 5 3# 样品的 Raman 散射图

3.5 XPS 分析

图 6 给出了 3# 样品的 XPS 谱. 其中 (a) 为样品的光电子能量全扫描谱 (b) 为 Si2p 和 C1s 的光电子能谱. (a) 显示薄膜内主要元素是 Si (Si2p 和 Si2s), C (C1s) 和 O (O1s, O Auger KLL), 除此未发现其他元素. 在这五个峰之上, 均存在一个稍宽的卫星峰, 它们离各自主峰均为 20 eV 左右. 这些卫星峰并不对应于任何原子层或 Auger 跃迁. 目前的研究^[14,15]将它们归因于体等离子体激发. 同时在各自强

峰下约 10 eV 处还有另一类卫星峰, 它们是由 Mg- $K\alpha_3$ 和 $K\alpha_4$ 激发引起的, 离 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 分别为 8.4 eV 和 10.1 eV ^[13].

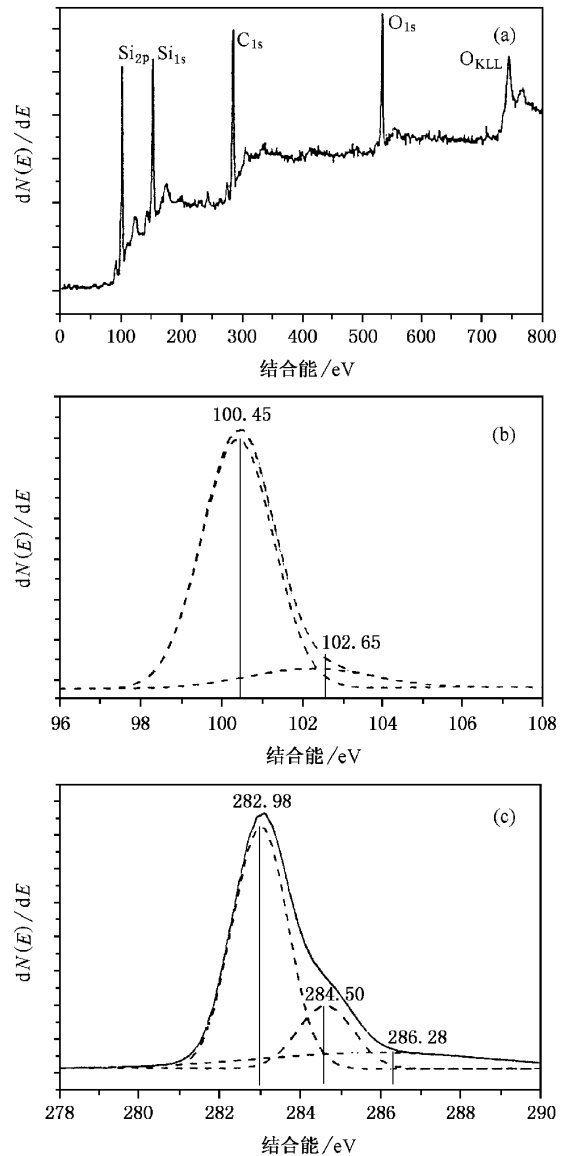


图 6 3# 样品的 XPS 谱

(a) XPS 全扫描谱 (b) Si2p 和 C1s 的能谱

图 6 (b) 给出了 Si2p, C1s 的扫描谱. Si2p 有两个主峰分别位于 100.6 eV 和 102.3 eV . 由文献知, 它们分别对应于 SiC 和 Si_2O_3 中的 Si2p 态. C1s 有三个主峰分别位于 283 eV , 284.6 eV 和 286.3 eV . 它们分别对应于 SiC, CH 和 CO 中的 C1s 态^[16,17]. 据此, 以 100.6 eV 和 102.3 eV 拟合 Si2p 曲线, 以 283 eV , 284.6 eV 和 286.3 eV 拟合 C1s 曲线, 其相对强度见图 6 (b). 由 XPS 系统自带程序计算出 Si/C 态的 Si/C 比约为 1. 以上结果表明, 薄膜中主要成分为 C

和 Si, 另含少量 O. Si 和 C 生成了近化学计量的化合态 SiC 膜. 薄膜表面有少量 CH 态和 CO 态的污染 C 和少量 CO 态 Si_2O_3 态氧和吸附氧.

4 结 论

我们在 Si(111) 衬底上用聚苯乙烯溶胶-凝胶用膜法经 $950^{\circ}C$ 真空 (10^{-3} Pa) 热处理制备出了晶态 SiC 薄膜. 该薄膜是 6H-SiC(0001)//Si(111) 高度择优取向的膜. 膜中 SiC 晶粒沿 c 轴柱状生长, 其最大尺寸约 150 nm. 膜厚约为 $0.3 \mu m$, 且平整, 致密, 均

匀. SiC 态的 Si/C 比约为 1. 薄膜表面有少许污染 C (CH 和 CO 态) 和少量 α CO 态, Si_2O_3 态氧和吸附氧). 实验表明, 采用 Si 片面面相贴方式热解和重复用膜热解处理的方法可增加 SiC 膜的厚度. 据我们所知, 用该法在 Si 衬底上大面积制备晶态定向 6H-SiC 膜的研究结果, 至今尚未见报道. 目前, 薄膜的单晶化正在进一步研究中.

本文中的分析测试工作是在中国科学技术大学结构分析中心开放实验室完成的, 在此对各位有关同志表示感谢.

- [1] J. B. Casdy, R. W. Johnson, *Solid State Electron*, **39**(10) (1996), 1409.
- [2] P. G. Neudeck, *Journal of Electronic Material*, **24**(1995), 283.
- [3] J. A. Powell, D. J. Larkin, L. G. Matus, W. J. Choyke, J. L. Bradshaw, L. Henderson, M. Yogannathan, J. Yang, P. Pirouz, *Appl. Phys. Lett.* **56**(14) (1996), 1353.
- [4] Yuxia Wang, Jun Wen, Zhen Guo, Yeqing Tang, Honggao Tang, Jiabin Wu, *Thin Solid Films*, **338**(1999), 93.
- [5] P. Martin, B. Daudin, M. Dupuy, A. Ermoloeff, M. Olivier, A. M. Papon, G. Rolland, *J. Appl. Phys.* **67**(6) (1990), 2908.
- [6] T. Yoshinobu, M. Nakayama, H. Shiomi, T. Fuyuki, H. Matsunami, *J. Crystal. Growth*, **99**(1990), 520.
- [7] M. W. Dashiell, L. V. Kulik, D. Hits, J. Kolodzey, G. Watson, *Appl. Phys. Letter* **72**(1998), 833.
- [8] J. P. Li, A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* **62**(24) (1993), 3135.
- [9] C. J. Magab, *J. Electrochem. Soc.* **120**(7) (1973), 932.
- [10] JCPDS card 2-1441, 29-1127, 29-1126, 29-1130, 2-1464, 1-1119, 2-1050.
- [11] R. N. Kyutt, *Amorphous & Crystalline Silicon Carbide IV*, Springer(1992).
- [12] D. W. Feldman, J. H. Parker, Jr., W. J. Choyke, L. Patrick, *Phys. Rev.* **173**(1968), 787.
- [13] Z. C. Feng, A. Rohatgi, C. C. Tin, R. Hu, A. T. S. Wee, K. P. Se, *Journal of Electronic Material* **25**(1996), 917.
- [14] Bartning, *Opt. Commun.* **4**(1971), 78.
- [15] C. R. J. Cazaux, *Acad. Sci. Ser.* **B279**(1970), 700.
- [16] Ziegler, G., P. Lanig, D. Theis, C. Weyrich, *IEEE Trans*, **ED-30**(1983), 277.
- [17] K. Shibahara, S. Nishino, H. Matsunami, *Appl. Phys. Lett.* **50**(1987), 1888.

EPITAXIAL GROWTH OF (0001) ORIENTED 6H-SiC FILMS ON Si(111) SUBSTRATE BY ORGANIC SOL-GEL FILM ANNEALING*

WANG YU-XIA GUO ZHEN HE HAI-PING CAO YING TANG HONG-GUO

(Department of Material Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 12 March 2000; revised manuscript received 7 October 2000)

ABSTRACT

SiC films were prepared on Si(111) substrates by annealing polystyrene gel films at temperature 950°C in vacuum (10^{-3} Pa). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), Raman scattering and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to study the morphology of the surface, crystal structure, composition and chemical state of the element of the SiC films. It revealed that the films consisted of preferentially oriented crystalline 6H-SiC epilayer which grew along (0001) planes parallel to Si(111) planes. The ratio of Si to C was about 1 and there were some carbon and oxide contaminant species in the form of CH, CO and Si₂O₃ along with a small amount of adsorptive oxide at the surface of the films. The polycrystalline grains in the films grew cylindrically along *c* axis. Their maximum size was about 150 nm. The film was smooth, dense and uniform with a thickness of about 0.3 μm. It was found that covering the polystyrene film with a Si plate could increase the quantity of SiC during annealing.

Keywords : silicon carbide, film, sol-gel

PACC : 6855, 8120

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59774012).