

SiC 埋层的制备及其红外吸收特性

严 辉 陈光华

(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

黄世平

(香港中文大学电子工程系, 香港沙田)

郭伟民

(香港中文大学化学系, 香港沙田)

(1997 年 2 月 25 日收到; 1997 年 5 月 4 日收到修改稿)

采用 metal vapor vacuum arc 离子源的离子束合成方法, 对单晶 Si 衬底注入 C^+ 离子, 获得不同剂量下的 SiC 埋层. C^+ 离子束的引出电压为 50 kV, 注入的剂量为 $3.0 \times 10^{17} - 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. 通过红外吸收谱的测试和分析, 表明 SiC 埋层的结晶程度依赖于剂量的大小. 研究证实, 可以在较低的平均衬底温度下 (低于 400 °C) 得到含立方相结构的 SiC 埋层.

PACC: 8120; 6116

1 引 言

众所周知, SiC 晶体的生长温度通常不低于 2200 °C, 如此高的温度要求不仅会带来技术上的难题, 而且会造成严重的高温掺杂问题, 从而降低 SiC 电子元器件的工作性能. 早在 60 年代, 随着离子注入技术的发展, 人们就开始用离子束合成方法尝试在较低温度下制备 SiC 的埋层^[1]. 直到最近, 有报道在 950 °C 的衬底温度下得到了立方相结构的 SiC 埋层 (固相外延) 和低缺陷的 Si 顶层^[2], 向 SiC 埋层的电子学应用迈出了新的一步. 但是, 在传统的离子源中普遍存在束流过小的问题. 因此, SiC 埋层中结构相的形成和生长机理至今并没有统一的认识. 80 年代中期以后, 发展了一种宽束、脉冲和强流的 metal vapor vacuum arc (MEVVA) 离子源^[3], 莫定了解决传统的离子源中束流问题的基础. 初步的实验结果^[4]表明, 利用 MEVVA 离子源能够快速获得一定剂量下的 SiC 埋层.

采用新的 MEVVA 离子源, 维持 50 kV 的引出电压, 改变 C^+ 离子的注入剂量, 制备出不同剂量下的 SiC 埋层. 用 Fourier transform infrared (FTIR) 吸收谱测定了 SiC 埋层的结构, 测量和分析的结果表明 SiC 埋层的结晶程度与剂量的大小有关.

2 实验过程

衬底材料是 n 型或 p 型 (100) 高阻单晶 Si 片. 离子束的引出电压限定为 50 kV, 剂量为 $3.0 \times 10^{17} - 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. MEVVA 离子源的脉冲宽度为 1.2 ms, 重复频率从 25 到

50 Hz 可调. 石墨固源的纯度为 99.995%, 靶的面积约为 78 cm^2 , 平均的束流大小控制在 2 mA 左右. 靶台受到离子束的轰击被加热, 用热电偶测量到平均的衬底温度约为 350—380 $^{\circ}\text{C}$.

3 结果与讨论

图 1 给出不同剂量下 SiC 埋层的 FTIR 吸收谱. 可以看到所有的吸收谱都相当宽, 分布在 $550\text{—}950 \text{ cm}^{-1}$ 波数之间. 由于在红外频率的范围内不存在任何与 Si 网络相关的共振吸收模式^[1], 因此, 图 1 中的吸收谱都起源于已经形成的 SiC 网络. 积分吸收谱的面积, 可以得到吸收谱的吸收强度.

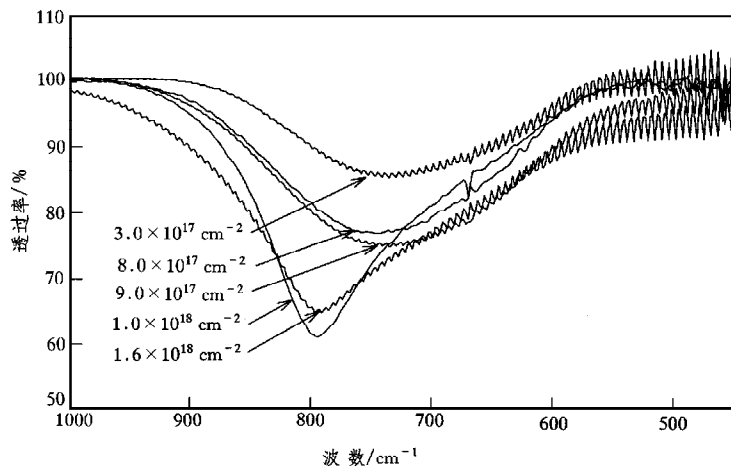


图 1 不同剂量下 SiC 埋层的 FTIR 吸收谱 离子束的引出电压为 50 kV

图 2 给出 FTIR 吸收谱的吸收强度与剂量的关系. 从图 2 可看出: 当剂量小于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时, 吸收强度随剂量增大而增强; 当剂量大于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时, 吸收强度与剂量增减的关系不明显, 基本趋于饱和. FTIR 吸收谱的吸收强度正比于 Si 原子与 C 原子的成键数目, 可以认为是取决于注入的 C^+ 离子在 Si 原子网络中的填充方式. 进入 Si 原子网络中的 C^+ 离子, 只可能有两种填充方式: 填隙式, 或替位式^[1]. 如果是替位式的, 注入的 C^+ 离子能够有效地与周围的 Si 原子键合, 形成 Si—C 键, 导致吸收谱吸收强度的增强. 相反, 如果是填隙式的注入的 C^+ 离子不可能形成 Si—C 键. 因此, 注入 C^+ 离子的填充方式依赖于剂量的大小; 当剂量小于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时, 注入的 C^+ 离子倾向是替位式的, 剂量增大导致 Si—C 键数目增多, 以及吸收谱吸收强度的相应增强. 一旦剂量大于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时, 后续注入的 C^+ 离子以填隙方式进入 Si 原子的网络, 不再产生新的 Si—C 键. 继续增加 C^+ 离子的剂量至 $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时, 处于填隙式的 C 原子数目增多, 孤立 C 原子之间的间距减小, 在 SiC 埋层中还可能导致 C—C 键. 已知 C 原子在 Si 网络中的扩散相当慢^[1], SiC 埋层中 C—C 键的出现可能是因为 C 原子在 Si 网络中宏观溶解度较低. 利

用 X 射线光电子能谱(XPS), 分析了 SiC 埋层中 C 原子的浓度分布以及 C 的化学结合状态^[4]. 当 SiC 埋层中 C 原子的浓度增加到 48 at% 时, 相应的 C1s 峰位从 283.0 eV (接近结晶 SiC 中的 C1s 峰位) 蓝移到了 283.5 eV. 从 C1s 峰位的移动, 可以证明当 C 原子浓度接近化学计量比时, SiC 埋层中形成了 C—C 键. 利用 XPS 也测量了 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 剂量下的 SiC 埋层中 C 原子的浓度分布和相应的 C1s 峰位. 结果观察到最大的 C 原子浓度超过了化学计量比(57 at%), 与此对应 C1s 的峰位发生了同样的蓝移, 因此, 有 C—C 键的产生. 当剂量大于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时, 后续注入的 C^+ 离子主要是以 C—C 键的形式出现在 SiC 埋层中. 从图 2 看出, 吸收谱的吸收强度不再随剂量增大而增强.

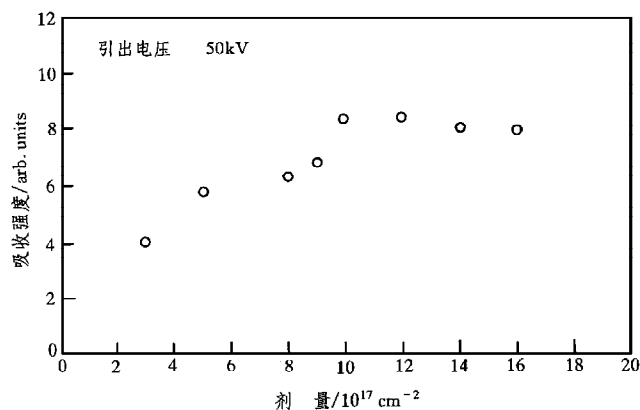


图 2 FTIR 吸收谱的吸收强度与剂量的关系

采用离子束合成方法制备 SiC 埋层, 非晶相 SiC(α -SiC)和立方相 SiC(β -SiC)是两个常见的生成结构^[1,2]. 对于 β -SiC 的横光学(TO)声子, 其特征红外共振吸收频率为 793 cm^{-1} ^[5], α -SiC 的特征红外共振吸收频率约为 700 cm^{-1} (Stretching 模式)^[6]. 显然, α -SiC 与 β -SiC 的特征红外共振吸收频率不一致. 既然图 1 中所有的吸收谱都分布在 $550\text{—}950 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 覆盖了 α -SiC 和 β -SiC 的特征红外共振吸收频率, 在 SiC 埋层中完全有可能存在 α -SiC 和 β -SiC. 从图 1 也可看出, FTIR 吸收谱的形状还依赖于剂量的大小. 当剂量小于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时, 吸收谱比较对称地分布在 $550\text{—}950 \text{ cm}^{-1}$ 之间; 当剂量大于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时, 吸收谱是相对不对称的. 如果考虑到 α -SiC 和 β -SiC 不同的特征红外共振吸收频率, 吸收谱的不对称性应该与同时存在的 α -SiC 和 β -SiC 有关. 另外, 从图 1 还可看出, 吸收谱的分布范围在一定程度上并不依赖于剂量的大小. 这样, 在小剂量(低于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$)的条件下, 也可能在 SiC 埋层中同时产生 α -SiC 和 β -SiC.

图 3 给出 FTIR 的吸收谱及其拟合曲线, 注入的剂量分别为 $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 和 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. 两条拟合曲线都是由相同的两个拟合分量(Gaussian 型)组成: 一个分量(分量 1)的峰位在 800 cm^{-1} , 半峰宽为 45 cm^{-1} ; 另一个分量(分量 2)的峰位在 700 cm^{-1} , 半峰宽为 65 cm^{-1} . 分量 1 和分量 2 的峰位分别对应 β -SiC 和 α -SiC 的特征红外共振吸收频率. 如图 3 所示, 改变分量 1 和分量 2 的相对比例, 拟合曲线都能够符合测量到的吸收谱. 与分量 1 相比, 分量 2 的半峰宽增大了 20 cm^{-1} . FTIR 吸收谱的半峰宽取决于振动阻尼常

数的大小,反映了特征振动频率分布的范围,可以表征 SiC 埋层的结晶程度^[7].如果 SiC 埋层中 Si—C 键的键长是不均等的,会导致较大的振动阻尼常数,吸收谱会随之变宽. a-SiC 是无定形的结构,其中 Si—C 键的键长不完全是均等的, a-SiC 的 FTIR 吸收峰应该宽于 β -SiC 的 FTIR 吸收峰.根据峰位和半峰宽的特点,可以认为分量 1 和分量 2 分别对应 SiC 埋层中的 β -SiC 和 a-SiC.由此可见,采用 MEVVA 离子源,在平均衬底温度低于 400 ℃ 的条件下能够制备出含 β -SiC 的 SiC 埋层.采用传统的离子源制备含 β -SiC 的 SiC 埋层时,要求的衬底温度通常都在 800 ℃ 以上^[1,2].所以新的 MEVVA 离子源具有 β -SiC 成核和生长的低温特性.依据同样的拟合方法,在目前的剂量范围内都可以获得与 FTIR 吸收谱一致的拟合曲线.计算拟合曲线中两个分量的曲线面积,得到 SiC 埋层中 a-SiC 和 β -SiC 的相对含量.

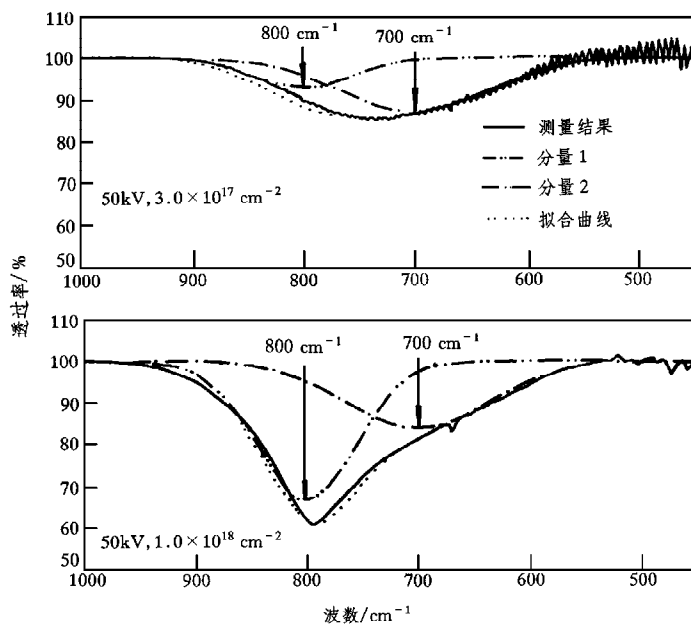


图 3 FTIR 的吸收谱及其拟合曲线

图 4 给出 a-SiC 和 β -SiC 的相对含量与剂量的关系.剂量在 $3.0 \times 10^{17} \sim 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 范围内, a-SiC 的相对含量不随剂量发生较大变化.与 a-SiC 不同, β -SiC 的相对含量明显依赖于剂量的大小.当剂量小于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时,随剂量增大, β -SiC 的相对含量增大;当剂量大于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时, β -SiC 的相对含量基本趋于饱和. β -SiC 相对含量与剂量的关系近似于 FTIR 吸收谱吸收强度与剂量的关系,所以图 2 中吸收谱吸收强度的变化主要是因为 β -SiC 相对含量的变化(见图 4).依据 XPS 测量,已知 SiC 埋层中 C 原子浓度近似一个 Gaussian 分布^[4],注入的 C^+ 离子大多堆积在 C 原子浓度分布的最大值附近.从图 4 中 β -SiC 的相对含量与剂量的关系,可以相信多数的 β -SiC 产生于 SiC 埋层中 C 原子浓度分布的最大值附近,与 XPS 的测量结果^[4]符合.在 SiC 埋层中 C 原子浓度增加的

同时, $\text{Si}2\text{p}$ 的半峰宽也增加;但是,在 C 原子浓度分布的最大值附近,当 C 原子浓度接近化学计量比时,观察到 $\text{Si}2\text{p}$ 的半峰宽明显地变小^[4]. $\text{Si}2\text{p}$ 的半峰宽取决于 Si 原子周围的有序度,有序度越高, $\text{Si}2\text{p}$ 的半峰宽越小.在剂量较小的情况下, C^+ 离子的注入破坏了单晶 Si 衬底的结晶程度.不断增加注入的剂量,如果 C 原子浓度接近化学计量比,有利于产生结晶程度较高的 SiC 埋层.相对于 a-SiC, β -SiC 中 Si—C 键的键长和键角都是长程有序的, $\text{Si}2\text{p}$ 的半峰宽较小.最近,陈长清等人公布了一个 X 射线衍射的结果^[8],与从图 4 中得到的这个结论也完全一致.当剂量在 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 左右,如图 4 所示, β -SiC 的相对含量发生了急剧变化.目前,还在继续研究这类急剧变化的现象,其起因很可能是出现了连续的 β -SiC 薄层.

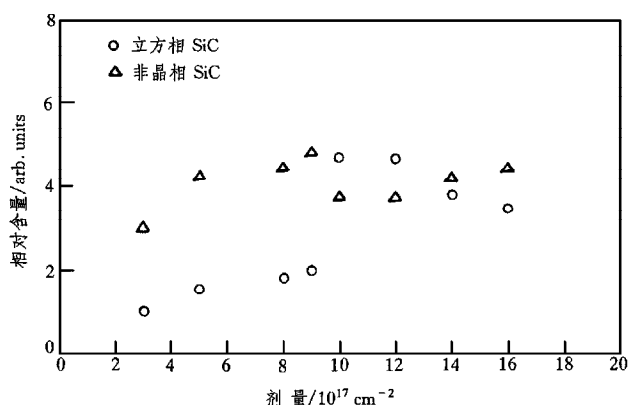


图 4 SiC 埋层中 a-SiC 和 β -SiC 的相对含量与剂量的关系

当引出电压为 50 kV 时, $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 是一个临界剂量.在这个临界剂量以下, a-SiC 是 SiC 埋层中生成的主要结构.在这个临界剂量以上, β -SiC 也作为生成的主要结构存在于 SiC 埋层中.与图 2 中 FTIR 吸收谱吸收强度的饱和原因相同,在 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 的临界剂量以上,后续注入的 C^+ 离子不可能再产生新的 Si—C 键,因此,不会引起 SiC 埋层中 β -SiC 相对含量的变化.采用新的 MEVVA 离子源,能够在较低的平均衬底温度下(低于 400°C)获得含 β -SiC 的 SiC 埋层,明显地区别于传统的离子源^[1,2].与传统的离子源不同,MEVVA 离子源是在脉冲状态下工作.在 MEVVA 离子源的工作过程中,由于衬底受到宽束、脉冲和强流的离子束轰击,在衬底的近表面处可能造成一个高的瞬时温度场,形成了一个适应 β -SiC 的成核与生长环境.

4 结 论

采用新的 MEVVA 离子源,在较低的平均衬底温度下制备出含 β -SiC 的 SiC 埋层, β -SiC 的相对含量依赖于剂量的大小.在不改变引出电压的情况下,通过 FTIR 吸收谱的测试分析,观察到一个临界剂量.在这个临界剂量以下,随剂量增大, β -SiC 的相对含量增大,但是 a-SiC 是主要的生成结构;在这个临界剂量以上, β -SiC 与 a-SiC 一样,成为 SiC 埋层

中主要的生成结构,其相对含量基本趋于饱和。

- [1] I. H. Wilson, *Ion Beam Modification of Insulators*, edited by P. Mazzoldi and G. Arnold (Elsevier, New York, 1987), p. 245.
- [2] A. Nejim, P. L. F. Hemment and J. Stoemenos, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 2646.
- [3] I. G. Brown, J. E. Galvin, B. F. Grvin *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**(1986), 1069.
- [4] H. Yan, R. W. M. Kwok and S. P. Wong, *Appl. Surf. Sci.*, **92**(1996), 61; *Diamond and Related Materials*, **5**(1996), 556.
- [5] W. G. Spitzer, D. A. Kleinman and C. J. Frosch, *Phys. Rev.*, **113**(1957), 133.
- [6] J. A. Borders, S. T. Picraux and W. Beezhold, *Appl. Phys. Lett.*, **18**(1971), 509.
- [7] J. Ishikawa, K. Miyata, H. Tsuji *et al.*, *Proc. 9th Symp. ISAT Tokyo* (1985), p. 503.
- [8] 陈长清、杨立新、严金龙等, *半导体学报*, **18**(1997), 140.

PREPARATION AND INFRARED ABSORPTION PROPERTIES OF BURIED SiC LAYERS

YAN HUI CHEN GUANG-HUA

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

S. P. WONG

(Department of Electronic Engineering, Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong)

R. W. M. KWOK

(Department of Chemistry, Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong)

(Received 25 February 1997; revised manuscript received 4 May 1997)

ABSTRACT

Buried SiC layers were formed by using a metal vapor vacuum arc (MEVVA) ion source, with C^+ ions implanted into Si substrates under different doses. In the present study, the extracted voltage was 50 kV and the ion dose was varied from 3.0×10^{17} to $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. According to infrared absorption measurements, it was found that the structure of the buried SiC layers depended on the ion dose. Moreover, the results also demonstrated that the buried SiC layers including cubic crystalline SiC could be synthesized at an averaged substrate temperature of lower than 400 °C with the MEVVA ion source.

PACC: 8120; 6116