

蓝宝石衬底上异质外延生长碳化硅薄膜的研究

王剑屏 郝 跃 彭 军 朱作云 张永华

(西安电子科技大学微电子研究所, 西安 710071)

(2001 年 11 月 12 日收到 2002 年 1 月 17 日收到修改稿)

报道了在蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)衬底上采用 atmospheric pressure chemical vapor(APCVD)技术异质外延碳化硅薄膜材料的研究. 通过引入 III-V 族氮化物为中间的缓冲层, 在 C(0001) 蓝宝石上成功地生长出 SiC 薄膜, 经过四晶衍射分析, 分别在 35.49° 和 75.02° 发现了 6H-SiC(0006) 面和 (00012) 晶面族的对称衍射峰, 显示 SiC 薄膜的晶体取向与 (0001) 面的衬底是相同的. 扫描电子显微镜 (SEM) 的观察显示薄膜表面连续、光滑, 不要利用二次离子质谱仪 (SIMS) 方法对生长膜层在纵向剖面的元素结构进行了分析, 证明良好的氮化物缓冲层对碳化硅薄膜异质生长具有重要的意义.

关键词: 碳化硅, 外延生长, 化学汽相淀积

PACC: 6855, 8115H

1. 引言

碳化硅材料由于其良好的物理性质及化学性质, 受到越来越多的重视. 与目前绝大多数半导体器件的衬底材料硅相比, 碳化硅材料的禁带宽度更宽, 饱和漂移速度更大, 临界击穿电场更高, 热导率也更高. 因而在军事、航天等高温、强辐射的环境下碳化硅器件能够胜任硅器件无法承担的任务^[1,2]. 但目前碳化硅材料的体材料生长、外延以及器件工艺方面相对于传统的硅材料不成熟, 因而制约了碳化硅器件和集成电路的广泛应用. 在改良的 Lely 法出现后, 生长碳化硅体材料生长的困难得到了一定的解决, 但在制造大尺寸和低缺陷密度的衬底方面还有待提高. 早在改良的 Lely 法出现之前, 研究人员就已经对在其他材料上异质外延碳化硅进行了探索, 其中主要的异质外延集中在硅衬底上, 这一方面是因为单晶硅衬底制备技术的成熟, 价格便宜. 同时采用硅衬底外延生长碳化硅时可以利用衬底中本来就有的 Si 进行碳化, 就可以方便地在硅衬底上形成一个有利于后续生长的缓冲层. 国内外已经有很多报道在硅衬底上成功地生长 SiC 薄膜^[3-5]. 但在硅衬底上外延碳化硅也有其缺点, 一是两种材料的晶格失配比较大, 达到 20%, 同时还存在较大的热膨胀系数失配, 这都影响了外延薄膜的质量. 更为关键

的是硅材料的熔点较低, 因此在硅衬底上外延碳化硅材料的结构耐高温 (高于 1400°C) 的能力较差, 而高温是碳化硅器件工艺中所不可缺少的. 正是由于这个原因, 在硅材料上异质生长的碳化硅材料在制作器件方面存在一些困难. 为了克服这个困难, 需要找到一种材料制备工艺成熟, 同时高温下化学性质稳定的衬底材料.

蓝宝石是一种性能优良的绝缘材料, 它的禁带宽度大, 漏电容和寄生电容极小, 抗辐射性能好, 熔点高, 化学性能非常稳定, 是非常好的绝缘衬底材料. 因此很早就被采用作为 silicon on sapphire (SOS) 器件的衬底材料. 但对于 SiC 材料的生长而言, 蓝宝石衬底中没有 C 或 Si 元素, 因此不可能像 Si 上异质生长 SiC 时采用碳化的工艺生长缓冲层. 同时蓝宝石 C(0001) 与 SiC 的晶格失配为 9.14%, 而蓝宝石硬度高, 不易黏附的特性使在蓝宝石衬底上直接生长 SiC 变得极为困难. 有实验表明在蓝宝石上直接生长的碳化硅薄膜在厚度超过 $1\mu\text{m}$ 时很容易脱落, 曾经有报道利用脉冲激光照射衬底表面条件下直接生长 SiC 薄膜, 但生长条件非常苛刻. 对于采用化学气相沉积方法在蓝宝石衬底生长碳化硅, 需要找到合适的缓冲层材料. III-V 族氮化物如 GaN, AlN 都是宽禁带半导体材料, 都有闪锌矿和纤锌矿两种结构, 它们与 SiC 之间的晶格失配比较小 (分别只有 1% 和 3%), 已经有报道表明 III-V 族氮化物可以很

好地与碳化硅材料在界面结合^[6]。而Ⅲ-V族氮化物在蓝宝石衬底上生长技术也已经比较成熟。因此我们的SiC异质生长研究中采用氮化物作为衬底与碳化硅薄膜间的缓冲层。本文报道了我们采用 atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) 技术^[7]在蓝宝石衬底上外延生长单晶碳化硅薄膜的研究,采用 AlN 为生长的 SiC 薄膜的缓冲层。并利用 SEM, x 射线衍射 (XRD) 以及 SIMS 等手段对薄膜的性能进行了分析。

2. 薄膜生长实验与分析

实验中采用的蓝宝石衬底为商用的 C(0001) 和 R(01 $\bar{1}2$) 的单晶蓝宝石基片 (α -Al₂O₃), 基片尺寸为 10mm × 10mm, 其中一个表面经过化学抛光处理。氮化铝 (AlN) 层采用低压 metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE) 的方法制作, 首先通入氨气对衬底进行一定的氮化, 之后通入三甲基铝开始生长 AlN。AlN 缓冲层的厚度在 50—150nm 之间。AlN 生长完好的基片表面呈淡黄色, 在显微镜下观察表面无明显缺陷。SiC 是Ⅳ族化合物半导体, 可以由多种气相反应生成, 对于我们采用的 APCVD 生长方法, 用硅烷 (SiH₄) 和丙烷 (C₃H₈) 分别作为 Si 原子和 C 原子的源气体进行反应是一种比较成熟的方法, 其副产品中不含有对设备有害的 HCl 气体。反应室是一个长约 680mm 的方形石英管, 由射频感应加热石墨基座提供反应所需要的温度, 石墨基座长为 200mm, 宽为 50mm, 厚度为 8mm, 由包覆有一层致密的 SiC 层的热解石墨制成, 以防止反应过程中石墨杂质的渗出干扰。反应气体由石英管前端通入, 经过前端反射后由导流板引导后匀速流过石墨基座上方。反应气体硅烷 (SiH₄) 和丙烷 (C₃H₈) 都由 H₂ 进行了稀释, 其中 SiH₄ 的浓度为 5%, C₃H₈ 的浓度为 10%, 运载气体 H₂ 经过氢气纯化器纯化后通入反应室。采用 SiH₄ 而不是 SiCl₄ 作为硅源, 是硅烷外延体系生长温度比用 SiCl₄ 外延低, 又不含氯化物, 这些都有利于 SiC 薄膜生长。SiC 薄膜的生长前, 带有 AlN 缓冲层的基片先在 1:10 的 HF 溶液中浸泡 1min 去除衬底表面的氧化层, 生长过程中, 在通入两种反应气体前, 先升温至 1350℃, 对表面进行一个高温处理, 然后通入反应气体, 开始生长 SiC 薄膜。生长温度从 1350℃ 至 1400℃, 生长时间从 30min 至 120min。反应室内基片的温度通过反应室外的红外光电高温计来

探测。

生长好的 SiC 薄膜首先用光学显微镜观察其表面, 薄膜的晶体结构用多晶粉末衍射仪及 PHILIPS 四晶衍射仪进行了分析, 并用 Joel-MX5400 扫描电子显微镜对表面的细微结构进行了研究。ESCA MULTIPLEX 型 x 射线光电子能谱仪对薄膜材料的组分和化学状态进行了分析。最后用飞行时间二次离子质谱仪 (SIMS) 采用氧离子枪溅射对碳化硅薄膜中的化学元素进行了深度剖面分析。

3. 实验结果与讨论

图 1 为在带有 100nm 厚的 AlN 缓冲层的 C(0001) 蓝宝石上生长的 SiC 薄膜 22# 样品的扫描电子显微镜照片, 从图 1 中可以看到 SiC 薄膜生长致密连续, 无断裂及剥落现象的发生, SiC 薄膜的质量明显好于无氮化物缓冲层情况。用扫描电子显微镜仔细观察, 在薄膜的局部区域出现了一些缺陷。如图 2 所示, 这些缺陷呈孔状, 其半径在 1—5μm 之间。这些孔的外轮廓线呈现出标准的六边形形状。这种缺陷与标准的六方结构的 SiC 体材料沿 C(0001) 进行腐蚀后出现的六角形缺陷^[8]在形状上是相似的, 这从一方面说明 SiC 薄膜的晶体取向与 C 面蓝宝石衬底是一致的。

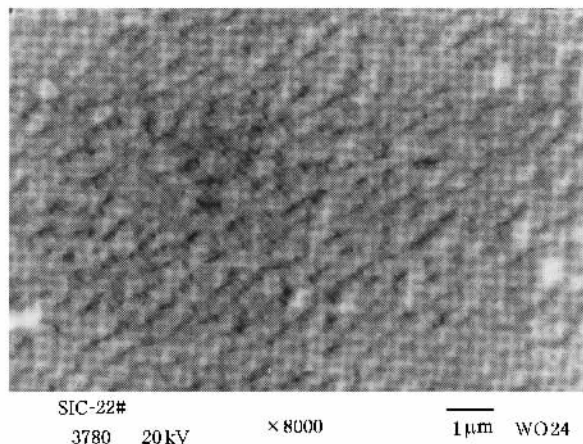


图 1 蓝宝石 (0001) 面上生长的 SiC 薄膜的 SEM 照片

异质生长的 SiC 薄膜样品的晶体结构首先使用多晶粉末衍射仪进行了分析, 与在较低的温度下 (1300℃ 以下) 生长的样品不同, 18# 和 22# 等样品没有出现 SiC 多晶薄膜样品典型的多个衍射峰的情况, 除蓝宝石衬底的衍射峰外, 只有一个 SiC 的峰出现, 有时还会出现一个峰也没有的现象, 其原因可能

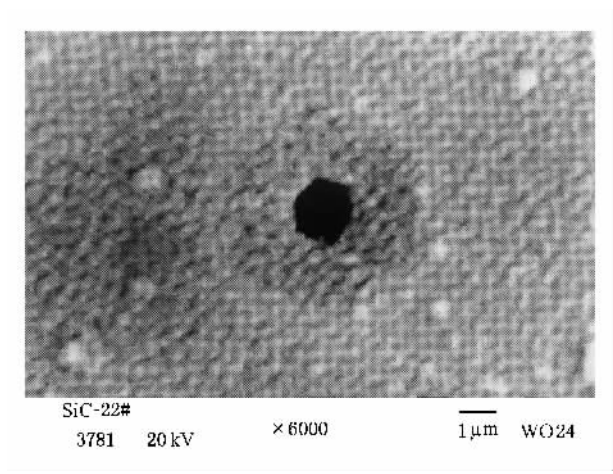


图 2 SiC 薄膜表面六角形缺陷的 SEM 照片

是由于 SiC 薄膜晶面方向与样品宏观表面方向不平行,而导致的衍射束脱离了入射 x 射线与接收器构成的平面. 针对这些样品,我们用 PHILIPS 四晶衍射仪对它们进行了详细的晶体结构分析. 图 3 为 18[#] 样品的 x 射线四晶衍射全谱,从图 3 中可以看出,18[#] 样品有多个衍射峰出现,计算和分析表明这些衍射峰分为三组,第一组为 41.72°和 90.76°的衍射峰,这两个峰分别代表单晶蓝宝石衬底 Al_2O_3 的 (0006) 面和 (00012) 面的衍射,由于蓝宝石衬底的结晶质量很好,所以这两个衍射峰的强度较高,第二组衍射峰为 35.49°和 75.02°的两个峰,分别代表 6H-SiC 的 (0006) 面及 2H-AIN 的 (0002) 面和 6H-SiC 的 (00012) 面及 2H-AIN 的 (0004) 面. 由于 SiC (0006) 的峰位与 AIN (0002) 的峰位置非常接近,同时 AIN (0002) 面的衍射强度比较低,因此在全谱中只能看到一个峰. 图 4 为局部放大的 35.5°附近的衍射峰谱图,从图 4 中可以发现该峰是由两个峰组成,经过数据拟合后可以把曲线分解为两个峰,经过计算分析,其中位于 35.49°的峰对应的是 6H-SiC 的 (0006) 面的衍射,而 36.06°处对应的峰来自 2H-AIN (0002) 面的衍射. 同样,对于 75.02°位置的峰进行放大分解后也可以发现两个相邻的衍射峰,分别代表 6H-SiC 的 (00012) 面及 2H-AIN 的 (0004) 面的衍射. 在这里可以看到 AIN 材料的衍射峰的强度比较低,其原因我们分析,一方面是由于 AIN 缓冲层很薄,只有 100nm,相对于 1 μm 以上的 18[#] 碳化硅薄膜而言,更难以满足理想晶体衍射条件;另一方面是我们分析由于 AIN 层在高温生长 SiC 的过程中存在一个重结晶的过程,在这个过程中 AIN 层与两边的 Al_2O_3 和 SiC 都存在晶格失配,这些都对 AIN 的结晶质量有

影响,导致衍射峰强度下降. 在衍射谱中 6H-SiC (0006), (00012) 是属于同一晶面族的,这种对称衍射峰的出现说明薄膜的晶体结构是择优取向的.

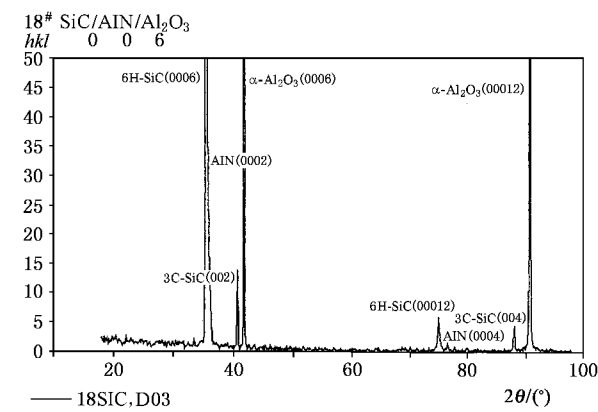


图 3 18[#] 实验样品的 x 射线四晶衍射全谱

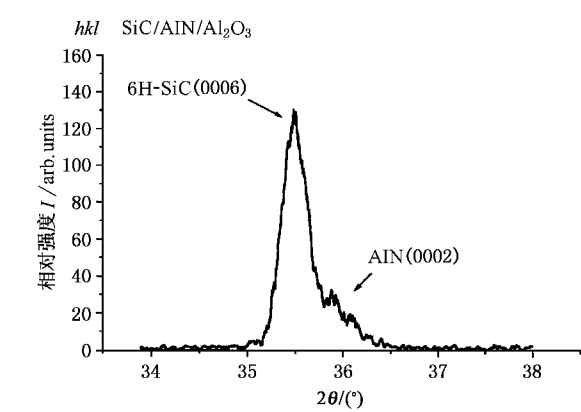


图 4 SiC 薄膜在 35.5°附近衍射峰谱图

四晶衍射全谱中的第三组峰的位置是在 40.63°和 87.95°附近,分析表明这两个峰的衍射有可能来自 3C-SiC (002) 面和 3C-SiC (004) 面. 其强度分别为 24.1CPS 和 7.9CPS,这说明在 SiC 薄膜中不仅有纤锌矿结构的 6H 相的存在,同时也有闪锌矿结构的 3C 相的存在. 同时,针对薄膜所做的室温光致发光谱的结果也证明薄膜中存在 β 相. 目前定量确定 3C-SiC 成分比例比较困难,但根据衍射峰强度进行判断,闪锌矿结构在整个薄膜中的比例低于 10%.

对于 SiC 材料的异质外延,在以往的报道^[3]中 以在 Si (111) 面上生长为主,生长得到的 SiC 薄膜也主要是闪锌矿结构的 3C-SiC,而在蓝宝石衬底上生长的薄膜主要为纤锌矿结构的 6H-SiC. 说明异质外延 SiC 薄膜的多型性与衬底的结构和晶面取向有密切的联系. 同时相比 3C-SiC, 六方结构的 6H-SiC,

4H-SiC 在禁带宽度、载流子饱和漂移速度、迁移率等电学参量上优于 3C-SiC, 更有利于制作异质生长碳化硅材料的半导体器件.

在对薄膜的结晶结构分析的同时, 还采用二次离子质谱的方法对 SiC 薄膜的三层结构的物质元素进行了深度剖面分析. 图 5 为一个较薄的 SiC 样品的 SIMS 剖面曲线. 为从图 5 中可以看出, 在溅射时间 400s 以前, 膜层中主要元素为 Si 和 C, 且 C 原子与 Si 原子的原子浓度比较接近. 可以确定. 同时在膜层中发现一部分的 O 元素和 N 元素. 对于 O 元素, 由于二次离子质谱仪进行剖面分析时使用的是 O 离子枪进行离子溅射, 因此对 O 元素的定量分析存在干扰, 但可以认为在膜层表面存在一定量的 O, 估计其原因是因为该样品较薄, 在分析前表面有一定氧化. 这一点与在 XPS 分析中 $C1s$ 的分解峰存在 C—O 键是相符合的(另文中已有报道). 同时在 SiC 薄膜区域也出现一个 N 元素的小峰, 这表明生长的 SiC 薄膜是 n 型的. 资料表明使用 chemical vapor deposition(CVD)方法生长的 SiC 薄膜无意识掺杂的导电类型就是 n 型^[9], 其主要杂质就是 N 元素. 这些 N 元素的引入可以认为是由于生长过程中作为运载气体的氢气中含有一定量的氮气而导致的. 在溅射时间超过 400s 后, Si 和 C 的浓度开始明显下降, 同时 N 元素也出现下降, 而 Al 原子的浓度开始明显上升, 表明溅射过程中的 400 至 500s 是 SiC 层与 AlN/蓝宝石复合衬底的界面区域. 在这个区域中, 可以观察到 N 元素出现了第二个峰, 这个峰表明这个区域的 N 并不是 SiC 材料中作为无意识掺杂的 N 元素, 而是 N 化铝缓冲层中的 N 元素. 对于在这个区域 Al 元素和 N 元素化学计量比相差较大的现象, 我们认为主要由于 AlN 缓冲层的厚度本身就比较薄, 因而存在 N 元素的区域本来就有限, 而整个 AlN/蓝宝石复合衬底的所有区域都存在 Al 元素; 同时在生长 SiC 薄膜的工艺中温度达到 1400℃ 以上, 在高温生长过程中 N 原子也有可能向上下两个界面发生迁移和扩散, 导致在界面区域峰值浓度下降. 在溅射超过 600s 以后, 可以观察到 Si 和 C 的浓度已经基本下降至峰值浓度的百分之一以下, 该区

域中主要存在的是 Al 元素和 O 元素, 因此可以认为该区域已经是进入蓝宝石($\alpha-Al_2O_3$)材料层. 在图 5 中这个区域中存在的一定量 Si 和 C 原子的原因可能是由于在做剖面分析时溅射的区域仅是一个圆形的坑, 因此在收集信号时有可能把坑侧壁上元素的信号也收集进来的原因. 总而言之, 通过 SIMS 分析, 可以比较明显地观察到异质生长的 SiC 薄膜的三层结构, 正是由于 AlN 层的存在使晶格失配较大的 6H-SiC 在蓝宝石 C 面成功的生长.

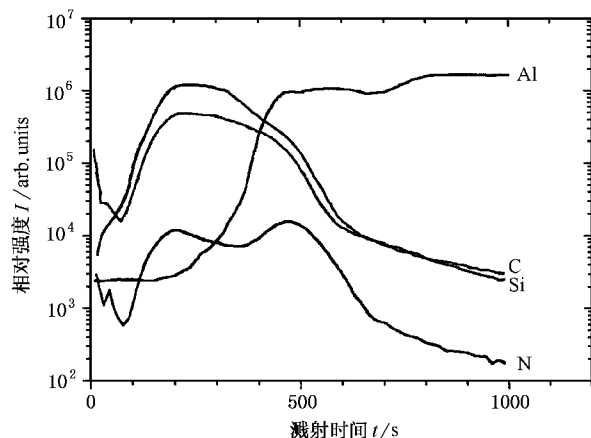


图 5 三层结构的 SiC 薄膜的深度剖面 SIMS 谱

4. 结 论

采用 APCVD 技术, 通过引入 III-V 族氮化物为缓冲层, 在 C(0001) 蓝宝石上成功地生长出 SiC 薄膜, 经过四晶衍射分析, 发现了薄膜中 6H-SiC(0006) 面和(00012)晶面族的对称衍射峰, 说明 SiC 薄膜的结晶与蓝宝石衬底的结晶方向是一致的. 同时利用 SIMS 方法对生长的膜层的深度元素结构进行了分析, 证明良好的缓冲层对碳化硅薄膜异质生长具有重要的意义.

作者对在材料制备以及薄膜分析中给予我们大力帮助的南京大学、西北大学、中国科学院西安光学精密机械研究所和复旦大学微分析中心致以衷心的感谢.



[1]

Neudeck P G 1995 *J. Electr. Mater.* **24** 283

[2]

Casdy J B and Johnson R W 1996 *Solid State Electron.* **39** 1409

[3]

Ishida Y and Takahashi T 1998 *Mater. Sci. Forum.* **264-268** 183

[4]

Wang Y X and Guo Z M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 256 (in Chinese) [王玉霞、郭震 2001 *物理学报* **50** 256]

[5]

Lei T M and Chen Z M 2000 *Chin. J. Semiconductor* **21** 303 (in Chinese) [雷天民、陈治明 2000 *半导体学报* **21** 303]

[6]

Aboelfotch M O and Kern R S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2873

[7]

Wu C H and Fleischman A J 1998 *Mater. Sci. Forum.* **264-268** 179

[8]

Hao Y, Peng J and Yang Y T 2000 *Silicon Carbide: Wide Band-gap Semiconductor Technology* (Beijing: Science Press) p63

[9]

Karmann S and Suttrop W 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 5437

XRD and SIMS analysis of single crystal SiC films grown on sapphire

Wang Jian-Ping Hao Yue Peng Jun Zhu Zuo-Yun Zhang Yong-Hua
(Microelectronics Institute, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 12 November 2001; revised manuscript received 17 January 2002)

Abstract

Single-crystal silicon carbide film grown on a C-face(0001) sapphire by atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) is discussed. Between the substrate and SiC film, a III-V nitride buffer layer was introduced to help epi-layer successfully adhering to the substrate. Optical microscope and SEM were used to study surface morphology of the SiC films. It shows that the SiC films are uniform and continuous. By means of multiple-crystal (XRD) analysis, the crystalline structure of the films was examined, which shows diffraction peaks at 35.05° and 75.02°. Further analysis indicates that these peaks are symmetrical peaks which come from 6H-SiC(0006) face and (00012) face. This fact indicates that the SiC film may be single crystal. Beside 6H-polytypes, the diffraction from 3C-SiC(002) face was also found, it is estimated that the proportion of 3C-polytype is less than 10%. SIMS was used to reveal the element depth profile of SiC/AlN/Al₂O₃ structure. It shows that a high-quality buffer layer is key to carry out hetero-epitaxy of Silicon carbide films.

Keywords: silicon carbide, epitaxy, single crystal, CVD

PACC: 6855, 8115H