

射频溅射法制备 3C-SiC 和 4H-SiC 薄膜 *

林洪峰 谢二庆[†] 马紫微 张 军 彭爱华 贺德衍

(兰州大学物理科学与技术学院 , 兰州 730000)

(2003 年 7 月 18 日收到 2004 年 4 月 13 日收到修改稿)

利用射频溅射法在 Si 衬底上制备了 SiC 薄膜 , 并利用 X 射线衍射 (XRD) 和红外 (IR) 吸收谱对薄膜的结构、成分及化学键合状态进行了分析 .XRD 结果表明 , 低温制备的 SiC 薄膜为非晶相 , 而在高温下 ($> 800^{\circ}\text{C}$) , 薄膜呈现 4H-SiC 和 3C-SiC 结晶相 .IR 谱显示 , 溅射制备薄膜的吸收特性主要为 Si—C 键的吸收 . 此外 , 还利用原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行了研究 , 并研究了样品的场发射特性 .

关键词 : 射频溅射 , SiC 薄膜 , 结构 , 表面形貌 , 场发射

PACC : 8115 , 8160C , 0785

1. 引 言

作为一种新型宽带隙半导体材料 ,SiC 以其高的禁带宽度 , 高的击穿临界场强、饱和速度和热导率 , 小的介电常数和较高的电子迁移率 , 以及抗辐射能力强、结实耐磨等特性而成为制作高频、大功率、耐高温和抗辐射器件的理想材料^[1] . 另外 ,SiC 与 GaN 和 AlN 的晶格失配分别为 3%^[2] 和 1%^[3] , 晶格常数很接近 , 而且晶体结构和对称类型相同 , 因此也是 GaN ,AlN 最理想的衬底材料 . 目前 , 人们已经成功地在 6H-SiC 衬底上制作了 GaN 发光二极管 (LED) . 作为宽带隙半导体材料 ,SiC 也是一种优异的场致电子发射冷阴极材料 , 在未来平板显示器件领域有广阔的应用前景 . 与 Si ,GaAs 等常规半导体材料相比 ,SiC 材料的优越性是显而易见的 , 因此 , 许多国家相继投入大量的资金对 SiC 材料进行了广泛而深入的研究 .

目前 , 国外的研究者们对 SiC 材料的各种生长方法及其物理特性进行了大量的研究 , 国内也相继开展了此领域的研究工作 . 由于 SiC 晶体材料的生长必须在高温 (高于 2200°C) 下进行^[4] , 并且 SiC 晶体材料非常昂贵 , 因此 , 近年来国际上开展了 SiC 单晶薄膜材料的外延生长技术研究 . 王燕等^[5] 用等离子体增强化学汽相沉积 (PECVD) 方法制备了 a-SiC :

H 薄膜 , 在两种不同的激发波长工作条件下对样品进行了 Raman 测量 , 研究了低碳含量 (约低于 20at%) a-SiC :H 薄膜的结构特征 . 王引书等^[6] 研究了预注入对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜形成的影响 , 认为预注入对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金形成的影响与注入 C 离子的剂量密切相关 . 张洪涛等^[7] 报道了采用大功率密度的电极结构和低温 PECVD 技术制备出 4H-SiC 纳米晶薄膜 . Simao 等^[8] 用射频磁控溅射法制备了 SiC 薄膜 , 并利用原子力显微镜 (AFM) 研究了薄膜的表面形貌 , 结果表明在低压下制备的薄膜表面结构紧密、粗糙度较小 , 在高溅射气压条件 (高于 1 Pa) 下得到的薄膜表面呈颗粒状形貌 . Lei 等^[9] 研究了反应直流磁控溅射 SiC 薄膜的红外反射谱 , 实验结果与有效介质理论的模拟结果相符 .

SiC 薄膜的外延生长方法有很多 , 包括化学汽相沉积 (CVD) 、液相外延生长 (LPE) 、分子束外延 (MBE) 等方法 , 其中 CVD 法是目前广泛应用的 SiC 外延生长技术 . CVD 法沉积 SiC 薄膜时需要较高的衬底温度 (1300°C) , 薄膜中不容易形成理想的 Si ,C 的化学比例 , 并且薄膜中通常含有一定数量的 H 元素 , 由于 H 的存在 , 影响了薄膜的物理化学性能 , 也增加了材料分析的难度 . 溅射法与其他方法相比 , 具有成膜温度低、质量较好、与衬底结合牢固、薄膜厚度均匀等特点 , 并且可以形成不含 H 的理想化学配比的非晶、多晶和单晶外延 SiC 薄膜 . 因此 , 近年来

* 国家自然科学基金 (批准号 60176002) 资助的课题 .

[†] 通讯联系人 . E-mail : xieeq@lzu.edu.cn

国内外的许多研究者们开始探索溅射法生长 SiC 外延薄膜^[8,9]。由于 SiC 薄膜具有良好的化学稳定性、高硬度、高抗离子侵蚀能力、高热导率等优良性质，因而是一种非常理想的电子发射材料。近年来，人们对 SiC 材料的场发射性能进行了大量的研究^[10]。本工作利用射频溅射法在 Si 衬底上成功地生长了 4H-SiC 和 3C-SiC 薄膜，用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)、原子力显微镜(AFM)等测试手段对样品进行了特性表征。研究表明，射频溅射制备的 SiC 薄膜定向生长性较好，有可能实现外延 SiC 薄膜的大面积生长。同时，研究了 SiC 薄膜的场发射特性，在较低施加场强作用下样品呈现出较大的场发射电流。

2. 实验

采用 JS-450A 射频溅射仪制备 SiC 薄膜，溅射靶是直径为 15 cm 的高纯 SiC 烧结盘。实验中采用高纯氩气(纯度 99.99%)作为溅射气体。射频电源的频率为 13.56 MHz，溅射功率为 320 W。

衬底为 10—15 Ω·cm 的 p 型(111)单晶 Si 片。利用常规化学清洗的方法对衬底进行清洗以去除表面杂质，然后在超声波中先后用丙酮和酒精分别清洗 15 min，并用氢氟酸漂洗除去表面氧化层。衬底与靶之间的距离为 40 mm。用一自制的碘钨灯加热盒对衬底进行加热，衬底温度用铂铑热电偶测量。实验过程中，先将溅射室预抽至 2×10^{-4} Pa，然后通入高纯溅射气体 Ar，其流量为 20 cm³/min，溅射气压为 1.2×10^{-1} Pa。溅射时间为 1.5—4 h。

在不同的衬底温度下制备了 SiC 薄膜样品，并利用 XRD(Rigaku D/Max-IIIC(Cu K α))、FTIR(Nicolet 360)和 AFM(SPM-9500J)对薄膜结构、成分及表面形貌进行了表征，同时研究了 SiC 薄膜的场发射特性。样品场发射性能测试前，在其背面蒸镀铝电极作为阴极，经 500℃退火 20 min 以形成欧姆接触。在阳极和样品之间用绝缘云母片隔离(间隔为 30 μm)，场致电子发射区域面积为 4 mm²。测试时的本底真空压强为 2×10^{-4} Pa。

3. 结果与讨论

沉积薄膜的结构与特性在很大程度上取决于衬底温度，一般而言，衬底温度越高，薄膜的结晶质量

越好。为研究衬底温度对 SiC 薄膜结晶状况的影响，我们在不同的衬底温度条件下制备了 SiC 薄膜。

图 1(a) 是衬底温度为 800℃ 时制备的 SiC 样品的 XRD 图。在这个谱图中出现的谱峰较多，具体的各衍射峰位归属列于表 1 中。分析表明，在 800℃ 条件下制备的薄膜是结晶状态良好的 4H-SiC 多晶薄膜。而对于低温下沉积的样品，即衬底温度为室温、400 和 600℃ 时，其 XRD 谱没有明显的衍射峰，说明在较低的衬底温度下薄膜的主要成分为非晶形态。

表 1 SiC 样品衍射数据与标准数据对比

d (实验) nm	Si		4H-SiC	
	d /nm	hkl	d /nm	hkl
0.31336	0.31355	111		
0.26437			0.2661	100
0.25064			0.2513	004
0.23387			0.2352	102
0.20395			0.2084	103
0.15258			0.1537	110
0.14364			0.1418	106
0.13020			0.1311	114
0.12245			0.1286	202

图 1(b) 中给出了衬底温度为 1000℃ 时制备的 SiC 样品的 XRD 图。分析表明， $d = 0.31314$ nm 处的衍射峰是属于 Si 衬底(111)晶向的衍射峰； $d = 0.25239$ nm 的尖锐衍射峰为 3C-SiC(111)晶向的衍射峰。这说明在 1000℃ 的高温下，沉积的薄膜主要成分为 3C-SiC，而且此时样品的结晶取向性很好。为了研究衬底温度对 SiC 薄膜生长的影响，实验中严格控制其他的参数不变，只改变衬底温度沉积生长 SiC 薄膜。上述 XRD 结果表明，衬底温度的不同对 SiC 薄膜的结晶状况产生很大的影响。在较低温度下(低于 800℃)沉积得到非晶薄膜。随着衬底温度的升高，沉积在衬底上的粒子有一定的生长弛豫时间，并逐渐形成晶核。随衬底温度和生长速率的不同可以得到不同结构类型的 SiC 结晶相。由于 3C-SiC 的键能较小，比较容易成核，但极容易产生固相转移，因此衬底温度为 800℃ 时形成的多晶 4H-SiC 是由 3C-SiC 发生相转移而生长的。在 1000℃ 高温下，原子在薄膜表面的弛豫时间增加，有利于 3C-SiC 晶核的进一步生长。另外，Si 衬底表面的部分挥发原子容易与被溅射下来 Si 和 C 粒子结合成键，对稳定 3C-SiC 晶核的生长也有一定的作用。

图 2 给出了衬底温度为 1000℃ 时制备的 SiC 薄膜的 IR 吸收谱。 2924.08 cm^{-1} 附近的吸收带为 C—H 伸缩振动键的吸收峰，此吸收带可能源于样品暴露

在大气时吸附水蒸气所致。 2370.37 cm^{-1} 处的吸收带为 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动键的吸收, 1567.67 和 1456.81 cm^{-1} 则源于 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动的吸收。这些吸收带的绝对吸收强度都很小,说明高温下 $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ 含量较少。 1102.08 cm^{-1} 处的吸收带属于伸缩振动 $\text{Si}-\text{O}$ 键,可能源于沉积后的样品暴露在空气中被氧化所致。 832.62 cm^{-1} 附近有一强烈的吸收带,它归属于 $\text{Si}-\text{C}$ 的伸缩振动模式。 612.79 cm^{-1} 附近的吸收带属于 $\text{Si}-\text{C}$ 键变形振动;位于 457.20 cm^{-1} 的吸收峰则属于 $\text{Si}-\text{Si}$ 键的吸收。从IR吸收谱分析可以看出,高温下沉积的 SiC 样品中,主要的化学键合态为 $\text{Si}-\text{C}$ 键。

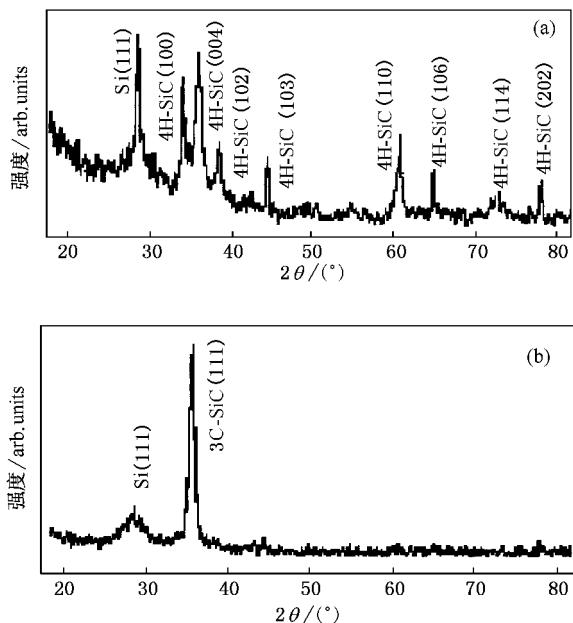


图1 衬底温度为 800°C (a)和 1000°C (b)时制备的 SiC 样品的XRD图

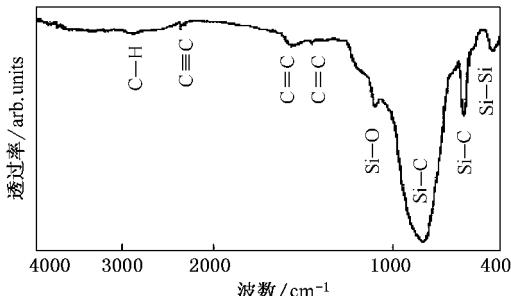


图2 衬底温度为 1000°C 时制备的 SiC 薄膜的IR吸收谱

图3给出了不同衬底温度下制备的 SiC 薄膜的AFM照片。由图3可见,不同衬底温度下沉积的薄

膜表面形貌有很大的差别。这和根据XRD的分析结果一致,不同的衬底温度下沉积得到的是不同结晶类型的 SiC 结构。室温下和 400°C 时制备的 SiC 样品(图3(a)(b)),表面形貌呈现典型的非晶结构,表面起伏不平、形状不一,薄膜表面结构不致密。在衬底温度 800°C 条件下制备的样品(图3(c)),其表面呈现明显的结晶相,样品表面由 $0.5\mu\text{m}$ 左右的块状结晶物组成。这些结晶相结构紧密,晶粒之间的空隙较少,样品表面的平整度也较好,表面最大起伏约 200 nm 左右。 1000°C 条件下制备的样品(图3(d)),其表面由大小约 $1.5\mu\text{m}$ 左右的饼状结晶物构成。对比这些不同温度下生长的样品表面形貌,可以看出随着衬底温度的增加,薄膜沉积逐渐由非晶相、多晶相向定向良好的单晶相过渡。这些结果和XRD谱图提供的信息相符。可见,要外延生长出较好的 SiC 单晶薄膜,较高的衬底温度是个必不可少的条件。

SiC 薄膜具有良好的化学稳定性、高硬度、高抗离子侵蚀能力、高热导率等优良性质,因而是一种非常理想的场致电子发射材料。我们对制备的 SiC 薄膜进行了场发射特性研究,结果表明 SiC 薄膜的场发射性能在很大程度上取决于薄膜的表面形貌、厚度及内部结构。

图4是不同衬底温度制备的 SiC 薄膜样品的发射电流和电压的变化关系曲线。由图4可以看出,400°C条件下制备的样品表现出较好的场发射特性,其开启场强为 $68\text{ V}/\mu\text{m}$,此时的发射电流密度为 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$,在 $78\text{ V}/\mu\text{m}$ 时最大发射电流密度为 $700\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。图4中的内插图为相应的Fowler-Nordheim(F-N)曲线。F-N曲线是样品发射电流 I 和施加电场 V 之间,即 $\log(I/V^2)-1/V$ 的关系曲线,其斜率与功函数、场增强因子及电极间距有关^[11]。图4内插图中的F-N曲线具有很好的线性关系,说明 SiC 薄膜的场致电子发射特性符合F-N理论模型。

对于碳基材料的场致电子发射现象,一般认为至少有两种发射机理。一种理论认为,薄膜的场发射特性与其表面的负电子亲和势有关(典型的是金刚石材料);另一种理论提出,场发射特性与薄膜的结构有密切联系,由于薄膜表面存在尖端(突起)提高了场发射的几何因子,从而产生较大的发射电流^[12]。我们同时测量了不同温度下制备的样品,只有 400°C 制备的样品表现出较好的场发射特性,而其他温度条件下的样品均未表现出明显的场发射现象。我们认为在 400°C 条件下沉积的 SiC 样品中,由

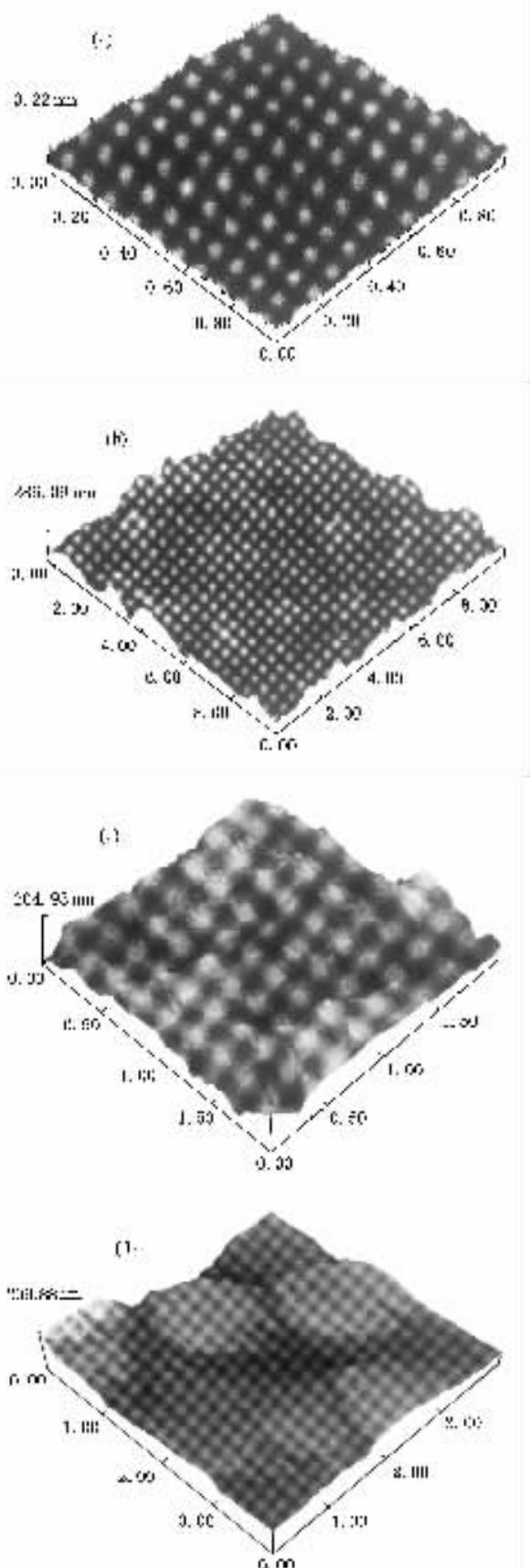


图3 不同温度下沉积的 SiC 薄膜的 AFM 照片 (a) 室温 (b) 400℃ (c) 800℃ (d) 1000℃

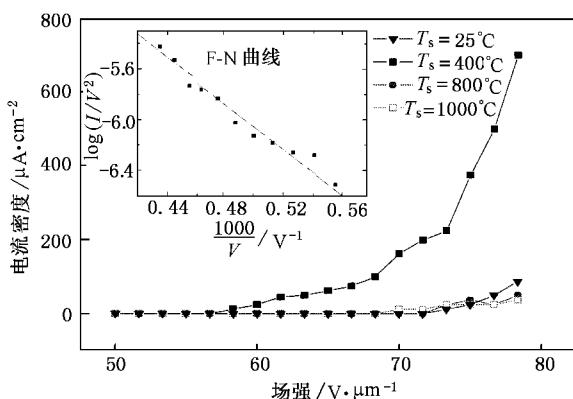


图4 不同温度下制备的 SiC 薄膜场发射的电压电流曲线 内插图为 400℃ 样品场发射相应的 F-N 曲线

于其表面存在的一些尖端颗粒(图3(b))导致了样品场发射几何因子的增加,使其表现出了较好的场致电子发射特性。这些尖端颗粒的尺寸分布并不均匀,大的颗粒尺寸可达 500 nm,而小的尖端颗粒只有 20 nm 左右。根据不同温度下制备的 SiC 薄膜的 AFM 分析,室温样品(图3(a))呈现典型的非晶结构,由于结构疏松以及内部存在的各种缺陷导致样品的导电性能较差,这样的薄膜不利于电子的发射。高温样品(图3(c)(d))的结晶相结构紧密,晶界空隙少,表面较为规则平整,这样的薄膜结构不利于电子发射几何因子的增强,因而很难获得较大的发射电流。

为了进一步研究薄膜结构对场发射特性的影响,我们在 400℃ 衬底温度下制备了不同厚度的 SiC 薄膜,并测量了它们的场发射特性。图5给出的是在 400℃ 条件下不同沉积时间制备的 SiC 薄膜的场发射特性曲线。对于生长时间为 1.5 h 的样品,发射的开启场强(发射电流为 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)为 51 $\text{V}/\mu\text{m}$,在 57 $\text{V}/\mu\text{m}$ 的场强作用下,最大发射电流密度为 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。而生长时间较长的薄膜,开启场强分别为 63 $\text{V}/\mu\text{m}$ (3 h) 和 68 $\text{V}/\mu\text{m}$ (4 h)。在相同的沉积条件下,薄膜生长时间的长短直接决定薄膜的厚度,可见薄膜的厚度与薄膜的场发射特性有明显的关系。Forrest 等^[13]的研究结果发现,非晶碳薄膜的场发射与薄膜的厚度有密切的联系,认为对于合适厚度的薄膜才能获得较低的场发射开启场强。最近,Poa 等^[14]又提出关于非晶碳薄膜场发射的应力诱导模型,认为薄膜中存在的内应力使薄膜的能带结构和局域态密度发生变化,导致了内场的增强,从而降低了薄膜电子发射的开启场强。我们测量的样品为非晶 SiC 薄膜(在 400℃ 条件下制备),AFM 分析表明,

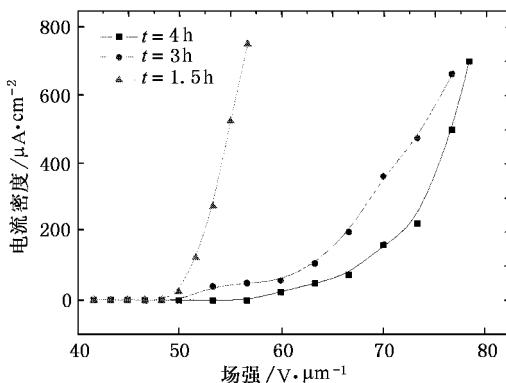


图5 衬底温度为400℃时,不同沉积时间的SiC薄膜的场发射电压电流曲线

其表面分布着尺寸不一的纳米颗粒。对于生长时间较短(1.5 h)的薄膜,由于薄膜较薄,内部存在较大的应力,改变了薄膜内部的能带结构和电子特性,导带中的电子容易被“挤”出来,即增加了内场电子的发射,从而降低了场发射的开启场强。而对于沉积时间较长(3和4 h)的样品,薄膜相对较厚,薄膜内部存在的应力也相对较小,对薄膜内部能带结构的影

响较弱,因此场发射的开启场强较大。

以上分析表明,SiC薄膜的场发射特性不仅和薄膜的表面形貌有关,与薄膜的厚度、内部结构也有密切的联系。通过调整薄膜的沉积温度,控制生长时间沉积相应结构的薄膜,有可能获得低开启场强、大发射电流密度的SiC薄膜场致电子发射材料。

4. 结 论

利用射频溅射法在不同衬底温度条件下制备了Si基SiC薄膜。在低温下沉积的样品为非晶SiC薄膜,在衬底温度为800℃时,形成4H-SiC多晶薄膜;在1000℃高温下得到的定向性良好的3C-SiC薄膜。样品IR吸收的主要成分为Si—C化学键。低温生长时,薄膜的结构比较疏松。高温沉积条件下得到了表面致密、结晶良好的4H-SiC和3C-SiC薄膜。SiC薄膜呈现了良好的场发射特性,发射特性与薄膜的表面形貌、厚度及内部结构有关。在400℃衬底温度下,溅射时间为1.5 h的样品,在57 V/μm的场强作用下,最大发射电流密度为750 μA/cm²。

- [1] Li J M 2000 *Physics* **29** 481 (in Chinese) [李晋闽 2000 物理 **29** 481]
- [2] Yim W M, Stofko E J, Zanzucchi P J et al 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 292
- [3] George T, Pike W T, Khan M A et al 1995 *J. Electron. Mater.* **24** 241
- [4] Tairov Y M, Tsvetkov V F 1981 *J. Crystal Growth* **52** 146
- [5] Wang Y, Yue R F et al 2001 *J. Semiconductors* **22** 599 (in Chinese) [王燕、岳瑞峰等 2001 半导体学报 **22** 599]
- [6] Wang Y S, Li J M et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1329 (in Chinese) [王引书、李晋闽等 2001 物理学报 **50** 1329]
- [7] Zhang H T, Xu C Y et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 304 (in Chinese) [张洪涛、徐重阳等 2002 物理学报 **51** 304]
- [8] Simao R A, Costa A K, Achete C A et al 2000 *Thin Solid Films* **377—378** 490
- [9] Lei Y M, Yu Y H, Cheng L L et al 2000 *Mater. Lett.* **43** 215
- [10] Kleps I, Nicolaescu D, Stamatin I et al 1999 *Appl. Surf. Sci.* **146** 152
- [11] Gadzuk J W, Plummer E W 1973 *Rev. Mod. Phys.* **45** 487
- [12] Groning O, Kuttel O M, Groning P et al 1997 *Appl. Phys. Surf. Sci.* **111** 135
- [13] Forrest R D, Burden A P, Silvaa S R P et al 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3784
- [14] Poa C H, Lacerda R G, Cox D C et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 853

Study of 3C-SiC and 4H-SiC films deposited using RF sputtering method^{*}

Lin Hong-Feng Xie Er-Qing[†] Ma Zi-Wei Zhang Jun Peng Ai-Hua He De-Yan

(School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

(Received 18 July 2003 ; revised manuscript received 13 April 2004)

Abstract

SiC films were deposited on Si(111) substrates by radio-frequency (RF) sputtering method. High-resolution x-ray diffraction and infrared(IR) absorption spectroscopy were used to investigate the composition and bonding structures of the SiC films. The analysis indicated that the samples deposited at high temperatures(> 800°C) were found to consist of 4H-SiC or 3C-SiC crystallites , while the amorphous films were obtained at lower temperatures. IR spectra suggested that the main absorption property was caused by Si—C bondings. Furthermore , atomic force microscopy was used to examine the surface morphology of the SiC films and the field emission properties of the films were studied.

Keywords : RF sputtering , SiC films , structure , surface morphology , field emission

PACC : 8115 , 8160C , 0785

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 60176002).

[†] Corresponding author. E-mail : xieeq@lzu.edu.cn