

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2024.01.002

## Si 基 SiC 薄膜物理制备工艺研究进展

苏江滨, 朱秀梅, 季雪梅, 祁昊, 潘鹏, 何祖明

(常州大学 微电子与控制工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 随着微纳电子器件集成化程度不断提高, 用 Si 基 SiC 薄膜取代 SiC 体单晶引起了人们极大的兴趣, 这种方法不仅有利于降低生产成本, 还能与 Si 基大规模集成电路兼容。文章综述了磁控溅射、分子束外延、离子束溅射、离子注入 4 种物理制备 Si 基 SiC 薄膜主要工艺的研究进展, 简单阐述了各种工艺对薄膜性能的影响, 对各种工艺的优缺点和存在的问题进行了评述, 同时指明了 Si 基 SiC 薄膜领域未来的发展方向。

**关键词:** SiC 薄膜; 磁控溅射; 分子束外延; 离子束溅射; 离子注入

**中图分类号:** TB 35

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2095-0411(2024)01-0009-09

## Advances in physical preparation process of SiC thin films on Si substrates

SU Jiangbin, ZHU Xiumei, JI Xuemei, QI Hao, PAN Peng, HE Zuming

(School of Microelectronics and Control Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** With the continuous improvement of the integration degree of micro/nano electronic devices, the replacement of SiC bulk single crystal with Si based SiC films is not only conducive to reducing the production cost, but also compatible with Si based large-scale integrated circuits. Therefore, the preparation of SiC thin films on Si substrates has aroused great interest. In this review, the research progress of four main physical preparation processes of Si based SiC thin films, including magnetron sputtering, molecular beam epitaxy, ion beam sputtering and ion implantation, is reviewed. The effects of various processes on the properties of thin films are briefly described. Further, the advantages, disadvantages and existing problems of various processes are reviewed, and the future development direction of Si-based SiC thin films is also pointed out.

**Key words:** SiC thin films; magnetron sputtering; molecular beam epitaxy; ion beam sputtering; ion implantation

**收稿日期:** 2023-09-08。

**基金项目:** 江苏省自然科学基金资助项目(BK20191453); 江苏省研究生科研创新计划资助项目(KYCX21\_2819, KYCX21\_2825)。

**作者简介:** 苏江滨(1981—), 男, 福建安溪人, 博士, 正高级实验师。E-mail: jbsu@cczu.edu.cn

**引用本文:** 苏江滨, 朱秀梅, 季雪梅, 等. Si 基 SiC 薄膜物理制备工艺研究进展[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2024, 36(1): 9-17.

作为一种典型的第 3 代半导体材料,碳化硅(SiC)具有许多吸引人的机械和电气特性,已经成为制作现代电子设备和传感器的重要材料。而且,在高温、潮湿等恶劣环境下,SiC 仍显示出高化学稳定性以及出色的耐磨性和抗腐蚀性<sup>[1]</sup>。这些优异的物理和化学特性使 SiC 基器件应用于许多场景,成为极端或恶劣环境下的理想选择,SiC 基器件可应用于高温、高功率和高频的电子设备,X 射线掩模材料,高温气敏传感器等<sup>[2-3]</sup>。此外,SiC 还有一种新颖的催化剂载体,当金属负载在 SiC 上,金属颗粒会与 SiC 间产生电子转移,从而展现出异常的催化活性<sup>[4]</sup>。但是,由于 SiC 体单晶材料制备技术的难度较大、成本较高等,制约了其在相关领域的应用。随着科学技术的不断发展以及微纳器件集成化程度的不断提高,用 Si 基 SiC 薄膜取代 SiC 体单晶,不仅有利于降低生产成本,还与 Si 基大规模集成电路兼容,因此能扩大 SiC 基器件的应用。

SiC 具有 250 多种同素异构体<sup>[5]</sup>,不同异构体之间的性能也不同。在众多的 SiC 同素异构体中,只有 3C-SiC 是立方闪锌矿结构,与 Si 的晶格差别较小,因此可以采取一定的方法直接在 Si 单晶上沉积 SiC 薄膜<sup>[6]</sup>。其他的同素异构体,如 4H-SiC 和 6H-SiC,具有六方相的闪锌矿结构,不具备 Si 的晶格对称性,与 Si 的晶格常数相差较大,容易造成薄膜剥落,需要对衬底进行一定的预处理。通过这条技术路线,可以将 SiC 的潜在应用优势与已经发展成熟的硅工艺技术有机结合起来。目前 Si 基 SiC 薄膜的制备方法主要分为两大类:化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD)。其中,化学气相沉积一般包括普通化学气相沉积、等离子体化学气相沉积(PECVD)、热灯丝化学气相沉积(HFCVD)等;而物理气相沉积则主要包括磁控溅射、分子束外延、离子束溅射、离子注入等。在 SiC 薄膜的化学气相沉积方面,多采用  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Si}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  等作为源气,以  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$  和  $\text{Ar}$  为稀释气体,在超过 1 000 °C 的高温条件下进行反应<sup>[7-9]</sup>。然而,这样高的温度容易使 Si 衬底与 SiC 之间的界面粗化,产生高密度的晶格缺陷,并降低薄膜的机械性能。如果能够降低生长温度,将会减少这些问题。相比于化学气相沉积来说,物理气相沉积的生长温度较低,因此有望沉积高质量的 SiC 薄膜。目前利用物理气相沉积法在低温条件下制备纳米晶 SiC、非化学计量比 SiC 等性能优异的薄膜引起了广泛关注<sup>[10]</sup>。文章将对 Si 基 SiC 薄膜物理制备工艺的研究进展进行简要综述,同时指出各种工艺目前存在的问题,并对未来学科的发展指明方向。

## 1 磁控溅射

磁控溅射工艺<sup>[11-13]</sup>是物理气相沉积中至关重要且较为突出的一种工艺,通过适当的高能离子轰击靶材并利用磁场限制二次电子在靶材附近的移动,来提高等离子体密度以增加溅射效率,是一种非热汽化过程。磁控溅射主要分为射频、中频、直流、反应溅射<sup>[14-17]</sup>。由于 Si 和 SiC 均属于半导体,导电性能较弱,研究中更多使用射频电源直接溅射 SiC 靶材,反应溅射比较少见。

RAJAB 等<sup>[18]</sup>通过磁控溅射工艺在射频功率为 100~400 W 时获得了 SiC 薄膜,并且在 1 000 °C 的  $\text{N}_2$  氛围中退火 1 h,然后将样品制成金属-绝缘体-半导体结构进行电化学表征,发现与未退火的样品相比,退火后 SiC 层的漏电流急剧减少。也就是说,该样品经过退火后由半导体性质过渡到绝缘体特性。另外,退火使得 SiC 薄膜结构重排,晶格缺陷减少。但文章对高温条件下 Si 衬底是否会受  $\text{N}_2$  影响这一问题没有做出明确说明。

上述 SiC 薄膜的结晶生长需要较高的沉积温度或热退火处理温度,这可能会损伤衬底或先前沉积的材料。事实上,结晶度和晶粒尺寸也可以通过优化其他工艺参数来控制。SINGH 等<sup>[19]</sup>采用射频磁控溅射方法沉积了 SiC 薄膜,射频功率为 140~170 W。研究发现,随着溅射功率的增加,溅射出来的 Si 原子和 C 原子的动能增加,沉积速率也随之增大,从而形成了更大的晶粒。但是,溅射功率为 170 W 时沉积的 SiC 薄膜的结晶度并没有比 160 W 时大,这可能是由于过高的功率会使溅射粒子对

正在沉积的 SiC 薄膜具有一定轰击和刻蚀作用。晶粒尺寸增加导致的另一个结果就是薄膜的硬度和杨氏模量下降,这也正符合了 Hall-Petch (H-P) 关系<sup>[20]</sup>。按照 H-P 关系式,由于晶粒尺寸减小,纳米结构材料的强度或硬度提高,当晶粒尺寸达到纳米级别时,单个晶粒不能产生多个位错塞积,H-P 关系就会失效。

除了可以通过射频磁控溅射 SiC 靶材制备 SiC 薄膜之外,反应磁控溅射技术也逐渐兴起。目前的研究焦点主要集中在气体流量比对薄膜性能的影响。TAVSANOGU 等<sup>[21]</sup>以 Ar 为溅射气体,CH<sub>4</sub> 为反应气体,控制反应气体的流量在 5%~50%,通过直流反应磁控溅射 Si 靶,在 Si 片上制备了成分可变的非晶 SiC 薄膜。结果表明,在相同的厚度下,通过改变 Si/C 的比值,可以调节 SiC 薄膜的光学性能。随着 C 含量的增加, SiC 薄膜的透射率从 85%下降到接近 0%,带隙值也从 1.7 eV 增加到 2.7 eV。在后续研究中,可通过改变 C 含量,实现 SiC 薄膜从透明状态到不透明状态的切换。由于 Si 属于半导体材料,导电性能较差,一般采用射频溅射的方法。但是文献 [17] 采用直流溅射,实验过程中出现了打火现象。亓常松等<sup>[22]</sup>通过调节系统真空度和绝缘性能,基本解决了这一问题。

WANG 等<sup>[23]</sup>首先使用 Al 靶,在 Ar/N<sub>2</sub> 气氛中利用反应磁控溅射在 Si 衬底上制备了不同厚度的 AlN 薄膜作为缓冲层,之后再使用 SiC 靶在不同厚度的 AlN 薄膜上溅射相同厚度的 SiC 膜。研究发现,室温条件下沉积的 AlN 薄膜和 SiC 薄膜均是非晶的。随着 AlN 缓冲层厚度的增加, SiC 膜的表面颗粒逐渐变小且致密,如图 1 所示,而且薄膜的附着力也随之增加。这说明 AlN 层的存在有效缓解了 Si 与 SiC 之间的晶格失配、热膨胀系数不匹配等问题。

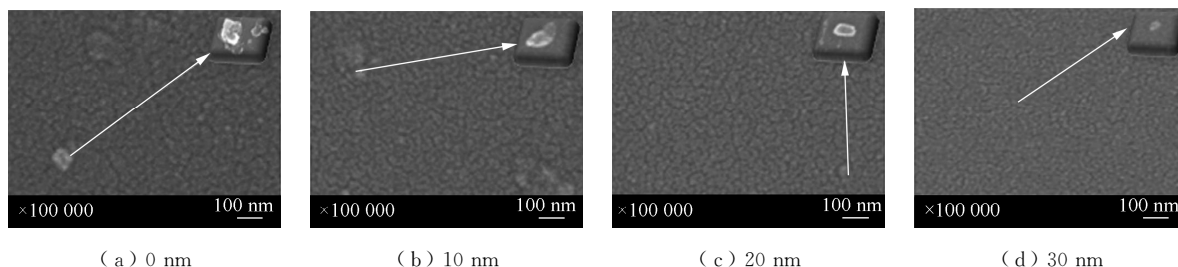


图 1 沉积在不同厚度 AlN 薄膜上的 SiC 的表面结构<sup>[19]</sup>

Fig.1 Surface morphology of SiC films deposited with different thickness of AlN buffer layer<sup>[19]</sup>

由于 Si 与 SiC 之间的晶格失配、膨胀系数相差较大等问题, SiC 薄膜容易从 Si 基底上脱落,所以提升 Si 基 SiC 薄膜的膜基结合力是目前亟需解决的问题。多膜层界面的引入可以有效缓解 Si 与 SiC 之间晶格失配的问题,但目前 SiC 缓冲层的选取仍存在一定的局限性,多集中在 AlN 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等膜层。ZHENG 等<sup>[24]</sup>通过磁控溅射沉积了具有 Ti 膜、掺 Ti 的 SiC 膜、SiO<sub>2</sub> 膜、Si(Ti)O<sub>2</sub> 膜和 TiO<sub>2</sub> 膜等 5 种不同缓冲层的 SiC 薄膜。实验发现,当缓冲层厚度小于 0.4 μm 时,除 TiO<sub>2</sub> 膜之外,其他 4 种膜均增加了顶层 SiC 膜的分层寿命,而 TiO<sub>2</sub> 膜却降低了分层寿命。对于沉积有 Ti 缓冲层的样品,它的分层发生在顶层与缓冲层界面,其他 4 种膜的分层则发生在缓冲层与衬底界面。徐涛<sup>[25]</sup>在 SiAlON/AlN 缓冲层上成功制备了富碳 SiC 薄膜,有效提升了 SiC 的力学性能和摩擦性能。

磁控溅射技术凭借沉积速度快、沉积温度低等优点,自问世后就获得了迅速发展和广泛应用,有力地冲击了其他镀膜方法的地位。但 Si 和 SiC 都属于半导体材料,镀制的一个很大问题是材料导电性差,且应力大,传热不好,会出现沉积不上或薄膜较薄等现象,通常需要根据设备的状态适当地加大溅射功率和工作气压。反应磁控溅射要注意控制溅射气体与反应气体的流量比,避免迟滞效应。目前磁控溅射制备的 SiC 薄膜结晶质量并不高,存在大量缺陷,无法达到电子器件的使用标准。这是由于微观层面上对缺陷形成的机理研究还不透彻,后续可通过可控掺杂进一步探究。

## 2 分子束外延

分子束外延(MBE)是指在高真空环境下,通过高温加热、激光烧蚀或其他方法使金属源材料形成分子束或原子束,并通过辉光放电等方式使气体源材料形成活化等离子体、气体原子、离子等束流从而有效参加反应,再将形成的源材料分子或原子束加热到一定温度,衬底表面发生反应并成核<sup>[26]</sup>。分子束外延分为固源 MBE 和气源 MBE。DURUPT 等<sup>[27]</sup>首次尝试使用固源分子束生长 SiC 薄膜,结果表明生长温度只有在高于 1 100 °C 的情况下才能长出 100 nm 厚的单晶薄膜,否则薄膜为多晶结构。用分子束外延在 Si 衬底上生长 SiC 薄膜前一般会先将衬底碳化。通常的碳化方法是在 Si 衬底高温去除氧化层后,在适合的温度条件下引入碳源,然后升温将其碳化<sup>[28]</sup>。

为了降低 SiC 薄膜的生长温度,MOTOYAMA 等<sup>[29]</sup>使用 SiHCl<sub>3</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 气体源代替固态源,通过 SiHCl<sub>3</sub> 与 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 在基板表面的反应,制备出 SiC 薄膜。先在 750 °C 条件下通入 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 将 Si 衬底碳化 10 min, Si 与 SiC 晶体之间约 20% 的晶格失配问题得以缓解,这是 SiC 预生长的必要条件。然后在 SiC 薄膜沉积过程中,发现当衬底温度为 1 000 °C,气体的压强比  $p(\text{SiHCl}_3):p(\text{C}_2\text{H}_4)=1:3$  时 SiC 膜的质量是最佳的,膜表面平坦没有双斑点,且具有单晶性。

TANAKA 等<sup>[30]</sup>在 1 050 °C 条件下,通过改变反应气体 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的流量比外延生长了 SiC 薄膜。实验发现,当反应气体流量比为  $Q(\text{C}_2\text{H}_4):Q(\text{Si}_2\text{H}_6)=1:1$  时,6H-SiC 成功生长;当反应气体流量比为  $Q(\text{C}_2\text{H}_4):Q(\text{Si}_2\text{H}_6)=2:1$  或  $10:1$  时,在薄膜生长的早期阶段,衬底表面发生阶梯聚束(Step bunching)。单个台阶间隔相对较近,吸附原子的扩散长度等于或超过平均阶地宽度,建立了台阶流动机制,有利于 6H-SiC 层的生长。随着台阶宽度的增加,该生长温度条件限制了原子的扩散,足够的气体原子最终无法到达台阶位置来保持台阶流动,6H-SiC 停止生长,3C-SiC 层出现。

与化学气相沉积相比,气源分子束外延生长 SiC 薄膜没有显著的优势。气相反应物的分解产生了大量的原子氢,并且在较低的温度下会强烈吸附在 SiC 表面,因此必须考虑吸附物质表面的流动性问题。与硅相比,碳的挥发性要小得多,多余的碳会被吸收到薄膜中,降低薄膜的结晶度,但碳不足会导致表面出现 Si 团簇,最佳生长方式是通过过量的 Si 来避免 Si 团簇。FISSEL 等<sup>[31]</sup>利用这种方式在低于 1 000 °C 的温度下使用固体源分子束外延生长了单晶 SiC 膜。实验发现, SiC 膜的生长方式和堆积顺序不仅受温度、生长速率的影响,而且还受 Si 附加层的厚度和结构的影响。控制 Si 附加层厚度的变化可能是一种用于生长各种多型 SiC 膜的合适方法。同年,该课题组利用这种方法进一步降低生长温度,验证了这一想法<sup>[32]</sup>。

为了进一步提高 Si/SiC 膜的质量,SAMBONSUGE 等<sup>[33]</sup>通过气源分子束方式在 Si(110) 衬底上生长了旋转的 3C-SiC(111) 膜,并对膜中的平面缺陷进行了详细分析。研究发现,膜的表面存在 3 种类型的缺陷:非旋转区域及其孪晶;旋转域区及其孪晶;分别在 2 个旋转区域的孪晶。

分子束外延技术沉积薄膜对真空度要求很高,通过该技术可以获得高纯度的薄膜,制作高质量的异质结或超晶体结构。由于分子束外延制备的薄膜生长速率极慢,因此可以进行原子层外延,以研究生长过程中原子的吸附、脱附和生长表面的构建等。不过,从生长速率的角度出发,分子束外延比较适用于科研工作,不适合大规模的工业化生产。

## 3 离子束溅射

离子束溅射<sup>[34-36]</sup>是用辉光发电产生的离子能量较高的离子束,以一定角度轰击靶材,将靶材原子溅射出来,沉积到衬底上的薄膜制备技术。离子束溅射的关键优势在于它可以独立控制多个参数,包

括溅射速率、离子电流密度、离子入射角度等,使薄膜的化学计量比、形貌以及附着力得到很好的控制。

VALENTINI 等<sup>[37]</sup>在 30~700 °C 的衬底温度下,利用 Ar 离子束共溅射 Si 靶和 C 靶生长了 SiC 薄膜。研究发现,衬底温度是影响 Si—C 键形成的重要参数。在低于 700 °C 的衬底温度下生长的薄膜不存在任何优先晶体取向,Si—C 键在具有非晶结构的材料中形成。在 700 °C 时,薄膜呈现小的晶体相干畴(Crystalline coherent domain),随 Si—C 键增加,光学带隙接近 SiC 晶体材料的带隙。

离子束辅助技术也称双离子束溅射技术,可以通过辅助源对正在沉积的衬底进行轰击。借助辅助源离子束轰击衬底可以对薄膜生长产生有益的影响,减小涂层界面处的总应力,提升涂层的致密性。JIN 等<sup>[38]</sup>采用双离子束溅射的方法制备了 SiC 薄膜。研究发现,经过 150 eV 辅助离子束轰击之后,SiC 薄膜表面变得粗糙,结构变得更加致密,同时能够增大团簇的尺寸,提高薄膜与衬底间的附着力,有效释放了薄膜与衬底间的内应力。

CRAMER 等<sup>[39]</sup>基于离子束溅射沉积系统,在硅、莫来石和石英衬底上分别生长了 Si/SiC 双层膜,它们由 10 nm 厚的 31 个双层组成,如图 2 所示。在每层生长前,通过降低离子束能量至 300 eV,使得沉积速率减慢至 3 nm/min,以确保界面清晰,其余部分使用 1 000 eV 的离子束能量,以 10 nm/min 的速度快速生长。实验发现,双层薄膜具有一些非晶性质和一些结晶区域,并且在石英和莫来石衬底上,Si/SiC 多层膜系统测量出了较高的 Seebeck 系数。但在几次循环之后,Seebeck 系数开始下降,这是由衬底、薄膜和金属触点之间的热膨胀系数不匹配所导致,金属触点附近的薄膜也伴随着出现了裂纹,无法获得该系统的理想接触。

离子束溅射镀膜有沉积速度慢,膜的质量和厚度容易控制等无可比拟的优势。离子束的溅射产额主要与靶表面形状、入射离子能量、入射角、靶的原子序数以及衬底温度有关,协调好这几种关系,溅射产额会有所提升。目前国内利用离子束溅射沉积 SiC 薄膜的研究较少,可以进一步系统深入地研究。

## 4 离子注入

离子注入是将预先选择的元素送入离子源,经过离化后以正离子引出,经过电场加速使其获得能量注入到衬底材料中,实现材料改性和优化<sup>[40]</sup>。将高剂量的 C<sup>+</sup>注入到单晶 Si 衬底中,随后在惰性气体的保护下进行高温退火,利用此方法可以在较低的温度下获得 SiC 薄膜。

离子注入需要控制 2 个重要参数:C<sup>+</sup>的注入量和退火温度。陈长清等<sup>[41]</sup>在不同温度下对单晶 Si 片注入不同剂量的 C<sup>+</sup>,然后在 1 160 °C 的 N<sub>2</sub> 氛围中退火,对形成的 SiC 埋层进行研究。研究发现,在退火过程中氮原子会扩散进入样品,与 Si 衬底在高温条件下反应生成氮化硅,给样品带来了不必要的杂质。因此,在 N<sub>2</sub> 中高温长时间退火需要在样品表面先生长一层 SiO<sub>2</sub> 保护层。SiC 晶态埋层的关键是要提高 C<sup>+</sup>注入时的衬底温度,这样有助于保持 Si 原有的晶格结构,达到减少损伤的作用。注入高剂量的 C<sup>+</sup>有利于形成更多更大的 SiC 晶粒,但此研究并没有对所形成的 SiC 材料性质进行详细

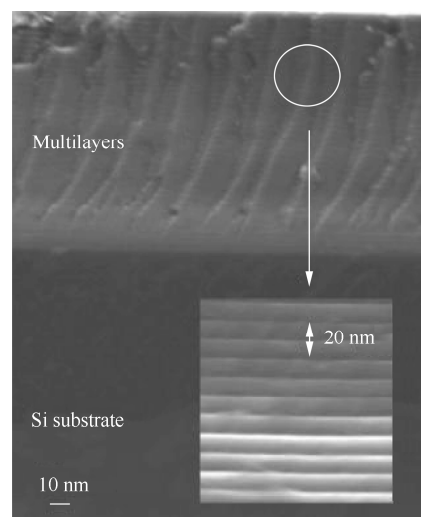


图 2 Si 基 10 nm 多层膜的扫描电镜截面图<sup>[39]</sup>

Fig.2 SEM image of cross-section of a 10 nm layer multilayer film on silicon<sup>[39]</sup>

说明。

LI 等<sup>[42]</sup>通过离子注入和离子束溅射结合的技术在 Si 片上沉积了 SiC 薄膜。将具有 40 keV 能量的碳离子以  $5 \times 10^{16}$  个/cm<sup>2</sup> 的注入量注入到 Si 衬底中进行预处理, 然后在不同温度下, 在 Si 衬底表面共溅射 Si 和 C 原子, 同时对样品进行 20 keV 的辅助 Ar 离子束辐照。研究发现, 衬底温度在 400, 500 °C 时观察到的 SiC 膜均为非晶结构, 当温度升高到 600 °C 时, 薄膜显示出 SiC 微晶结构。由于注入的是低通量的碳离子, 所以样品中结晶的 SiC 来自溅射沉积。在经过辅助 Ar 离子束辐照后, 薄膜表面变得粗糙, 但是薄膜的纳米硬度和模量得到了提升。

使用离子注入技术制备 SiC 薄膜, 一般都会选用高能量的 C<sup>+</sup> 来进行注入。HOPF 等<sup>[43]</sup>利用低能 (20 keV) 高剂量的碳注入在 Si 表面直接形成 3C-SiC 层, 对所形成的 3C-SiC 材料特性进行了研究, 发现在碳的注入剂量较低的情况下, Si/SiC 界面间的空隙会在表面扩散, 随着 C<sup>+</sup> 注入剂量的增加, 通孔密度将减小, 如图 3 所示。在碳的注入剂量较高的情况下, 过量的碳团簇会在退火过程中迁移至表面。在注入约 50% 碳的情况下易获得较好的表面性能。

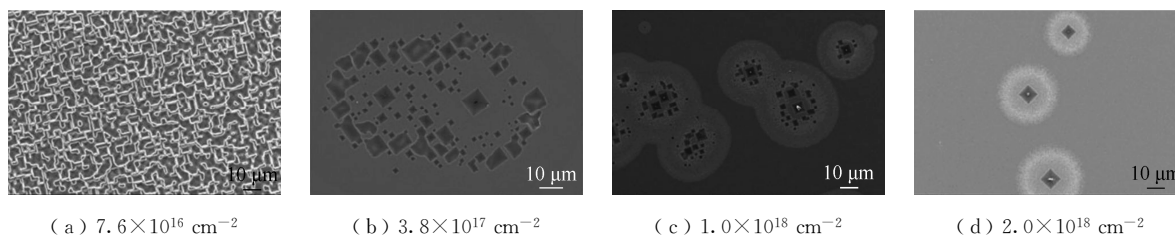


图 3 1 200 °C 下退火 60 min 的 Si 表面的 SEM 图<sup>[43]</sup>

Fig.3 SEM images of the silicon surface at 1 200 °C for 60 min<sup>[43]</sup>

SiC 涂层可用于提高太阳能电池的效率, 但问题在于当使用离子注入时, 需考虑 Si 衬底中注入的碳原子的分布方式。NUSSUPOV 等<sup>[44]</sup>通过将 <sup>12</sup>C<sup>+</sup> 注入 Si 中, 合成了具有不同碳原子分布 (矩形和高斯) 的均匀和非均匀 SiC 薄膜。研究发现, SiC 均质膜在经过 1 250 °C 的退火处理后, 由于光学非活性稳定团簇的分解, Si—C 键的总数增加了 23%。SiC 非均质膜分别在 1 300 °C 和 1 400 °C 的温度下退火 30 min, 光学活性 Si—C 键的总数几乎不变。高温退火后, 非均质膜的结晶度比均质膜的结晶度低得多, 这可能是由于碳含量较低引起的。

SiC 的电阻率介于导体与绝缘体之间, 对材料本身的依赖性较高, 掺杂百万分之一的杂质, 其电导率会成万倍增加。与金属材料的离子注入相比, 半导体离子注入过程中会产生晶体损伤和缺陷, 一般都需要经过退火处理, 提高其导电能力。

## 5 总结与展望

在单晶 Si 衬底上外延制备 SiC 薄膜的方式, 不仅能实现 Si 工艺与 SiC 工艺的兼容, 还可以用来制作 Si/SiC 异质结器件。Si 基 SiC 薄膜的物理制备方法有很多, 主要包括磁控溅射、分子束外延、离子束溅射、离子注入等。其中, 磁控溅射和离子束溅射一般采取溅射高温烧结 SiC 靶材的方式在单晶 Si 衬底上进行薄膜沉积, 低温条件下制备出来的薄膜多为多晶结构, 不能满足前沿科学研究的需要。为了获得高质量的 SiC 薄膜, 对薄膜溅射法生长温度的要求会很高。分子束外延是利用多晶 Si 和 C 或 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 等材料分别提供硅源和碳源, 再通过热蒸发形成原子或分子束射到被加热的衬底上生成 SiC 薄膜, 制得的薄膜质量优, 但沉积速率较慢, 一般更适用于科研工作。离子注入一般是将高能量的 C<sup>+</sup> 注入到 Si 衬底中形成 SiC 埋层, 随后在惰性气体保护下通过高温退火处理来减少晶体损伤和缺陷, 提高导电能力。

不管哪一种工艺, Si 基 SiC 薄膜的制备目前都面临着 2 个关键问题。一是单晶 Si 衬底与 SiC 之间存在着膨胀系数差异较大与晶格失配的问题, 无法获得高质量且界面良好无裂纹的大面积薄膜。通常, 为了减小晶格参数的差异, 沉积前会先对衬底进行预处理, 如碳化衬底或在衬底上沉积过渡层等。同时, 在沉积过程中施加合适的衬底偏压或者采用辅助离子束轰击薄膜, 可以达到增强界面间附着力的目的。除此之外, 采用离子注入法制备的 Si 基 SiC 薄膜不存在明显的界面, 理论上能够很好地解决膨胀系数差异大和晶格失配的问题, 后续可以进一步系统深入研究。二是 SiC 薄膜的结晶度较差、晶粒较小的问题, 在较低的生长温度和退火温度下无法得到单晶 SiC 薄膜。即便是分子束外延, 通常也要 1 000 °C 高温才能获得单晶 SiC 薄膜, 而一般温度 (600~700 °C) 通常只能得到微晶甚至非晶结构, 这大大增加了工艺难度, 也给 SiC 薄膜生长过程带来了许多不确定性。

多年来, 人们对 SiC, GaN, AlN 等高熔点宽禁带半导体的兴趣逐渐增加。它们的高电子迁移率、高抗电击穿性和出色的热化学特性保证了这些材料在半导体电子产品中的巨大潜在应用前景。但是, 由于缺乏高质量外延层, 高潜力宽禁带半导体的研究受限, 只能在 Si 衬底上生长立方闪锌矿结构的 3C-SiC 薄膜。在 Si 晶片上生长的 SiC 薄膜是宽带隙器件的潜在衬底, 但需要其具有六方对称的晶格。因此, 各种 SiC 多型体薄膜的可控生长及其间异质结将成为研究重点。迄今为止, 关于 SiC 的电化学特性的研究报道很少, 特别是 3C-SiC, 由于其高电子迁移率, 作为超级电容器中的新型电极材料, 比其他任何多型 SiC 表现出更好的效率。SiC 薄膜不仅具有块状 SiC 材料低密度、高硬度、优良的高温性能等特点, 还能作为防护涂层涂敷于其他基体材料上, 是高温固体润滑涂层/薄膜材料的潜在候选材料。此外, SiC 薄膜中的碳还能以无定形碳等具有润滑特性的形式存在于 SiC 薄膜中, 因此, 研究 SiC 材料的高温摩擦学特性也具有重要意义。但是, 目前关于 SiC 薄膜摩擦学性能的研究还不多, 且主要集中在 SiC 薄膜的低温摩擦学特性, 关于高温摩擦特性的研究几乎空白。如何快速高效地在较低的沉积温度下获得结晶质量优秀的 SiC 薄膜还需进一步探讨, SiC 薄膜在高温等各种恶劣环境下的性能也需进一步优化。实现工业上大规模生产质量优异的单晶 SiC 薄膜是科研人员正在努力的方向。

## 参考文献:

- [1] 杨贤群, 王立楠, 孙逸铭, 等. SiC 增强镍基耐磨涂层设计及性能分析[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2016, 29(1): 47-51.
- [2] 盛况, 郭清, 张军明, 等. 碳化硅电力电子器件在电力系统的应用展望[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(30): 1-7, 3.
- [3] 张永刚, 宁平凡, 刘婕, 等. 寄生参数对并联 SiC MOSFET 电流不均衡的影响[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2021, 34(5): 8-14.
- [4] 赵吉晓, 蔡文静, 焦志锋, 等. Pd-Cu/SiC 催化苯乙炔选择性加氢性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(5): 23-29.
- [5] KUKUSHKIN S A, NUSSUPOV K K, OSIPOV A V, et al. Structural properties and parameters of epitaxial silicon carbide films, grown by atomic substitution on the high-resistance (111) oriented silicon[J]. Superlattices and Microstructures, 2017, 111: 899-911.
- [6] PHAM T A, HOLD L, LACOPI A, et al. Wet oxidation of 3C-SiC on Si for MEMS processing and use in harsh environments: effects of the film thicknesses, crystalline orientations, and growth temperatures[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2021, 317: 112474.
- [7] DELPLANCKE M P, POWERS J M, VANDENTOP G J, et al. Preparation and characterization of amorphous SiC:

- H thin films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1991, 9(3): 450-455.
- [8] NISHINO S, HAZUKI Y, MATSUNAMI H, et al. Chemical vapor deposition of single crystalline  $\beta$ -SiC films on silicon substrate with sputtered SiC intermediate layer[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127(12): 2674-2680.
- [9] FENG Z C, LIN H H, XIN B, et al. Structural characteristics of 3C-SiC thin films grown on Si-face and C-face 4H-SiC substrates by high temperature chemical vapor deposition[J]. Vacuum, 2023, 207: 111643.
- [10] FERHATI H, DJEFFAL F, BENDJERAD A, et al. Highly-detective tunable band-selective photodetector based on RF sputtered amorphous SiC thin-film; effect of sputtering power[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 907: 164464.
- [11] MA J, WANG Z W, QI H, et al. Fabrication of novel pyramid-textured and nanostructured  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$  heterojunctions[J]. Surface Innovations, 2021, 9(4): 199-206.
- [12] SU J B, WANG Z W, MA J, et al. Selective bias deposition of CuO thin film on unpolished Si wafer[J]. Materials Research Express, 2020, 7(2): 026402.
- [13] ZHU Y Q, MA J, ZHOU L, et al.  $\text{Cu}_2\text{O}$  porous nanostructured films fabricated by positive bias sputtering deposition[J]. Nanotechnology, 2019, 30(9): 095702.
- [14] 周磊, 诸一琦, 苏江滨, 等. 负偏置沉积法可控制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  多孔纳米结构薄膜[J]. 科学通报, 2017, 62(26): 3050-3056.
- [15] SU J B, ZHANG J H, LIU Y, et al. Parameter-dependent oxidation of physically sputtered Cu and the related fabrication of Cu-based semiconductor films with metallic resistivity[J]. Science China Materials, 2016, 59(2): 144-150.
- [16] SU J B, WANG H H, JIANG M P, et al. Bias deposition of nanoporous Cu thin films[J]. Materials Letters, 2013, 102/103: 72-75.
- [17] SU J B, LI X X, JIANG M P, et al. Layer-plus-wire growth of copper by small incident angle deposition[J]. Materials Letters, 2013, 92: 304-307.
- [18] RAJAB S M, OLIVEIRA I C, MASSI M, et al. Effect of the thermal annealing on the electrical and physical properties of SiC thin films produced by RF magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(1): 170-175.
- [19] SINGH N, KAUR D. Influence of sputtering power on structural, mechanical and photoluminescence properties of nanocrystalline SiC thin films[C]//AIP Conference Proceedings. Bikaner: AIP, 2016: 34-52.
- [20] PANDE C S, COOPER K P. Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(6): 689-706.
- [21] TAVSANOGLU T, ZAYIM E O, AGIRSEVEN O, et al. Optical, electrical and microstructural properties of SiC thin films deposited by reactive dc magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2019, 674: 1-6.
- [22] 亓常松, 冉均国, 郑昌琼. 直流磁控溅射 SiC 薄膜的制备与性能[C]//第三届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 重庆: 第三届中国功能材料及其应用学术会议, 1998: 472-474.
- [23] WANG Y Z, TUOFU Z M, YUE Z M, et al. Research on adhesion strength and optical properties of SiC films obtained via RF magnetron sputtering[J]. Chinese Journal of Physics, 2020, 64: 79-86.
- [24] ZHENG J H, KATO M, NAKASA K. Effect of intermediate layer on wear-delamination life of low-frictional SiC-2.6% Ti film sputter-deposited on titanium substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 2532-2537.
- [25] 徐涛. 退火以及缓冲层对富碳 SiC 薄膜性能的影响[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [26] 张志远. 分子束外延及离子共注入技术制备 p 型 ZnO 单晶薄膜[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [27] DURUPT P, CANUT B, ROGER J A, et al. Synthesis and analysis of buried SiC layers in monocrystalline silicon[J]. Thin Solid Films, 1982, 90(3): 353-357.
- [28] 毛旭, 陆家东, 周桢来, 等. SiC 材料制备工艺研究进展[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2002, 24(S1):



- 197-202.
- [29] MOTOYAMA S I, KANEDA S. Low-temperature growth of 3C-SiC by the gas source molecular beam epitaxial method[J]. Applied Physics Letters, 1989, 54(3): 242-243.
- [30] TANAKA S, KERN R S, DAVIS R F. Effects of gas flow ratio on silicon carbide thin film growth mode and polytype formation during gas-source molecular beam epitaxy[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(22): 2851-2853.
- [31] FISSEL A, SCHRÖTER B, RICHTER W. Low-temperature growth of SiC thin films on Si and 6H-SiC by solid-source molecular beam epitaxy[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(23): 3182-3184.
- [32] FISSEL A, KAISER U, DUCKE E, et al. Epitaxial growth of SiC thin films on Si-stabilized  $\alpha$ -SiC(0001) at low temperatures by solid-source molecular beam epitaxy[J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 154(1/2): 72-80.
- [33] SAMBONSUGE S, ITO S, JIAO S, et al. Evaluations of crystal defects of 3C-SiC film on Si(110) substrate[J]. Physica Status Solidi, 2016, 213(5): 1125-1129.
- [34] WANG Z W, SU J B, QI H, et al. Porous nanocrystalline  $\text{WO}_3$  thin films: fabrication, electrical and optical properties[J]. Surface Innovations, 2021, 9(4): 214-221.
- [35] 苏江滨, 王智伟, 祁昊, 等. 退火处理对离子束溅射  $\text{WO}_{3-x}$  薄膜结构和特性的影响[J]. 微纳电子技术, 2021, 58(1): 65-71.
- [36] XUE J X, ZHU Y Q, JIANG M P, et al. Electrochromic  $\text{WO}_3$  thin films prepared by combining ion-beam sputtering deposition with post-annealing[J]. Materials Letters, 2015, 149: 127-129.
- [37] VALENTINI A, CONVERTINO A, ALVISI M, et al. Synthesis of silicon carbide thin films by ion beam sputtering[J]. Thin Solid Films, 1998, 335(1/2): 80-84.
- [38] JIN C G, WU X M, ZHUGE L J. Room-temperature growth of SiC thin films by dual-ion-beam sputtering deposition[J]. Research Letters in Physical Chemistry, 2008, 2008: 1-5.
- [39] CRAMER C, FARNELL C, FARNELL C, et al. Thermoelectric properties and morphology of Si/SiC thin-film multilayers grown by ion beam sputtering[J]. Coatings, 2018, 8(3): 109.
- [40] 郭丽彬. 离子注入 SiC 薄膜的制备与表征及  $\text{Er}^{3+}$  发光行为的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [41] 陈长清, 杨立新, 严金龙, 等.  $\text{C}^+$  注入硅形成  $\beta$ -SiC 埋层研究[J]. 半导体学报, 1997, 12(2): 140-145.
- [42] LI G B, ZHANG J Z, MENG Q L, et al. Synthesis of silicon carbide films by combined implantation with sputtering techniques[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(20): 8428-8434.
- [43] HOPF T, SCHUETTE F, LEVENEUR J, et al. Ion-beam synthesis of 3C-SiC surface layers on silicon[J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(4): 399-404.
- [44] NUSSUPOV K K, BEISENKHANOV N B, ZHARIKOV S K, et al. Structure and composition of silicon carbide films synthesized by ion implantation[J]. Physics of the Solid State, 2014, 56(11): 2307-2321.

(责任编辑:李艳)