

用低能离子束淀积技术在硅(111)衬底上 生长氧化铈外延薄膜

黄大定 秦复光 姚振钰 刘志凯 任治璋 林兰英

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学实验室 北京 100083)

高维滨 任庆余

(中国科学院半导体研究所 理化分析实验室 北京 100083)

摘要 采用质量分离的低能双离子束淀积(IBD)技术,在硅(111)衬底上共淀积,生长了氧化铈外延薄膜.椭圆偏振仪测得,膜厚 2000 Å.俄歇能谱仪测得,外延层内铈、氧分布均匀,具有很好的正化学比.X射线双晶衍射得到明显的氧化铈(111), (222)峰,半高宽 $\leq 23''$.

PACC: 6855, 7360H

1 前言

氧化铈(CeO_2)外延薄膜,因其具有独特的物理化学性能而受到广泛重视.氧化铈为立方晶体 CaF_2 结构,与硅晶体匹配很好^[1,2],在硅上可实现二维生长^[3].它是一种硬度高,化学、机械稳定性好,在可见光、红外光区域折射系数高、吸收率小的材料^[4],可充当生长优质氧化物高温超导膜的缓冲层.氧化铈,在高温下是氧离子导体,是制造氧敏传感器的材料^[5].在室温下是良好的绝缘体,用它代替 SiO_2 制成增强型 n-沟 MOS 晶体管^[6],代替 SrTiO_3 制成超导场效应晶体管^[7],器件性能得到改善.尤其是,氧化铈是制备 SOI 器件极有希望的材料^[2].

近年来,生长氧化铈薄膜的工艺是在高真空室内激光蒸发^[1],电子束蒸发^[2]和高频磁控溅射^[8]等.这些工艺对膜中氧成分极难控制,不能克服原材料纯度及系统沾污对膜质量的影响.已报道的氧化铈薄膜质量都不理想,X射线双晶衍射测得的衍射峰半高宽在 2° 以上^[1,9].

本工作采用质量分离的低能双离子束淀积(IBD)技术,在硅(111)衬底上共淀积生长了氧化铈薄膜.利用质量分析器,可获得同位素纯的 Ce^+ 、 O^+ 离子流. Ce^+ 、 O^+ 离子的淀积时间、速率可独立调节,以达到最佳成膜条件.

黄大定 男,1941年生,高级工程师,当前从事低能离子束薄膜淀积技术研究

高维滨 男,1937年生,副研究员,从事半导体材料的X射线分析

秦复光 男,1937年生,副研究员,从事低能离子束薄膜淀积技术研究

1994年5月12日收到

2 样品制备

采用的衬底是直拉硅单晶片, p 型, (111) 晶向, 电阻率约 $10 \Omega \cdot \text{cm}$, $400 \mu\text{m}$ 厚, 面积为 $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$.

衬底经常规化学清洁、烘干后放入样品淀积室. 为在薄膜生长前除去衬底表面的自然氧化层, 将衬底在 $7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 高真空中, 于 800°C 下处理 2 小时. 实验证明, 这是获得清洁硅表面的有效方法^[10].

氧化铈外延膜生长是在国产 IBD 设备中进行的. 该装置的详细情况请参阅以前发表的文献^[11,12].

在一个 Freeman 源中, 用 CeO_2 为原材料, 通入 CCl_4 , 于高温下使其与 CeO_2 反应, 并被高速电子轰击而离化, 产生的离子以 25 kV 的负高压拉出形成离子束流. 与此相似, 在另一 Freeman 源中通入 CO_2 , 使其离化并拉出形成另一离子束流. 这两束离子流分别通过两个磁质量分析器, 使之分离出高纯的 Ce^+ 、 O^+ 离子束. 它们经静电偏转场滤除中性粒子后, 被减速为 100 eV 的离子, 一起淀积在硅衬底上. 淀积过程中衬底被加热到 300°C . 淀积时工作室真空约 $7 \times 10^{-5} \text{ Pa}$.

Ce^+ 离子束流约为 $10 \mu\text{A}$, 通过样品机械扫描, 使膜厚达到均匀. 为防止膜淀积前硅表面再次氧化, 先在硅表面上淀积约一个原子层铈, 然后才开始铈、氧共淀积. 为使铈充分氧化, 达到衬底表面氧的量保持在所需量的 3—4 倍, 即 O^+ 离子束流维持在 $60 \mu\text{A}$ 以上. 膜的淀积时间共 15 小时.

3 薄膜性能测量

3.1 椭圆偏振测量 用 L116 型椭圆偏振仪 (He-Ne 激光, 波长为 $6328 \text{ \AA}$) 对生长薄膜进行测量, 膜厚约 $2000 \text{ \AA}$, 折射系数 $n \sim 2.215$, 这一 n 值较 T. Inoue^[2] 测量值小, 但比 K. B. Sundaram^[8] 报道的值要大.

3.2 俄歇(AES)测量 图 1 和 2 示出氧化铈外延膜 AES 测量结果. 图 1 是膜的 AES 微分谱. 可见氧化铈膜除有少量碳沾污外, 纯度很高. 图 2 是薄膜成分沿深度分布. 硅衬底与薄膜界面清楚, 铈、氧在膜内成分分布均匀. 其中氧、铈成分比例与 CeO_2 的偏离是由选取 CeO_2 AES 灵敏度因子的误差造成的.

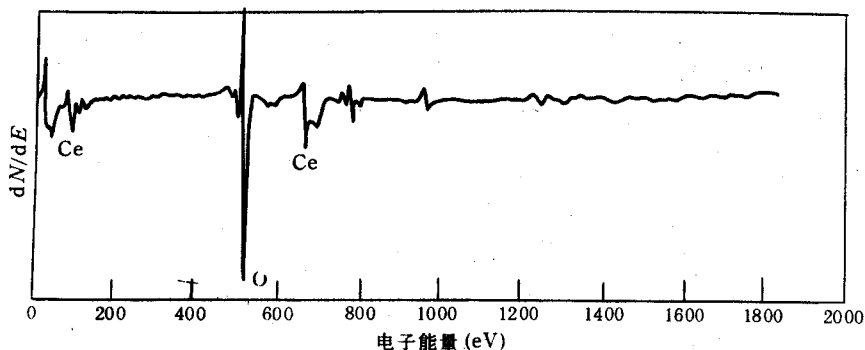
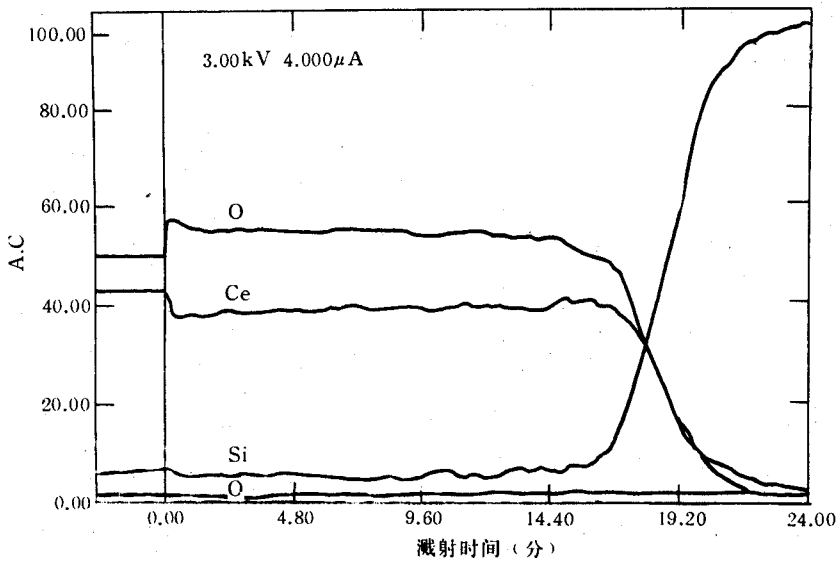


图 1 $\text{CeO}_2/\text{Si}(111)$ 外延薄膜的 AES 微分谱

3.3 X 射线双晶衍射(XRD) 氧化铈外延膜的 XRD 谱示于图 3. 虽然膜很薄, 但仍可见清楚的 $\text{CeO}_2(222)$ 峰. 图 4 和 5 分别示出硅(111)峰与 $\text{CeO}_2(111)$ 峰的 X 射线双晶衍射

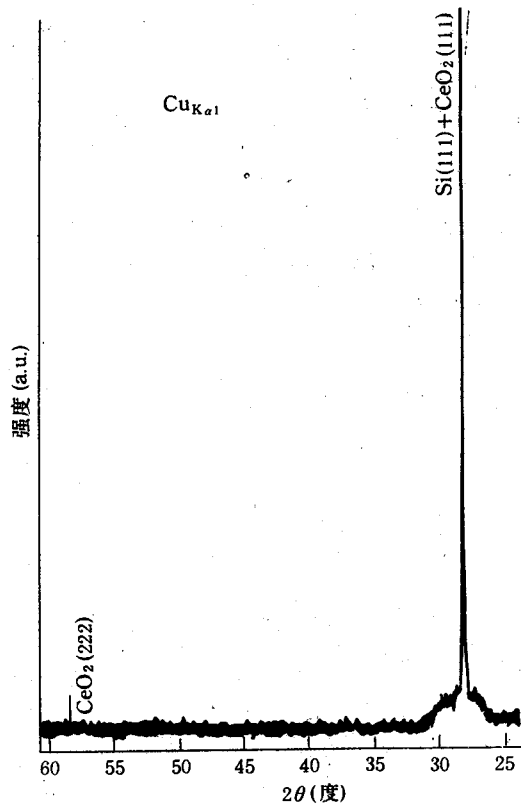
图2 $\text{CeO}_2/\text{Si}(111)$ 外延膜的 AES 深度剖面

回摆曲线及 $\text{CeO}_2(222)$ 峰的 X 射线双晶衍射回摆曲线. 图 4 中硅(111)峰与 $\text{CeO}_2(111)$ 峰被清楚分开, 由此计算出氧化铈外延膜与硅衬底的失配度 $\Delta a/a = -0.123\%$. 由图 5 测量 $\text{CeO}_2(222)$ 峰的半高宽 $\text{FWHM} \leq 23''$.

氧化铈外延膜的 X 射线双晶衍射测量的详细介绍及分析讨论将另文发表.

4 讨论

在蒸发淀积氧化铈薄膜过程中, 氧分压控制很重要. 氧分压的高低不仅会影响薄膜的光学性质^[8], 而且分压过高会生成多晶, 分压过低则会导致铈的低氧化物出现^[13]. T. Inoue^[14]和 F. Sánchez^[9]都发现 CeO_2/Si 界面存在 50—60 Å 无定形层, 前者认为是氧化物, 后者则认为是铈硅化物. R. P. Netterfield^[15]和 Mansour. S. AL. Robaee^[16]在淀积 CeO_2 过程中辅以 600 eV 氧离子轰击, 虽然生成的薄膜呈多晶结构, 但

图3 $\text{CeO}_2/\text{Si}(111)$ 外延膜的 XRD 谱

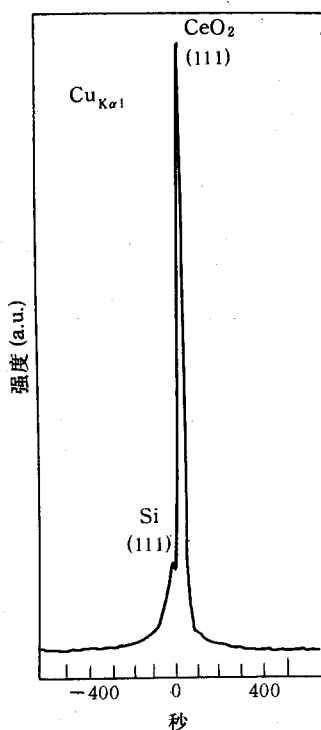


图4 CeO₂/Si(111)外延薄膜 Si(111)峰与 CeO₂(111)峰的 X 射线双晶衍射回摆曲线

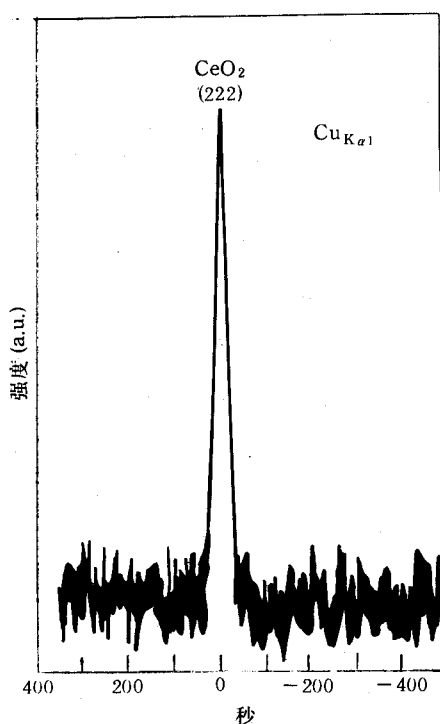


图5 CeO₂/Si(111)外延薄膜 CeO₂(222)峰的 X 射线双晶衍射回摆曲线

其光学性质与堆砌密度均得到改善。

我们采用双离子束共淀积技术生长氧化铈薄膜, 由于 Ce^+ , O^+ 离子具有足够高的能量和化学活性, 因而在较低温度下便能实现氧化铈外延生长(其它方法一般的生长温度在 500°C 以上, 而我们的温度为 300°C)。得到的薄膜与衬底附着率高, CeO_2/Si 界面清楚, 结晶性能很好, 是迄今报道质量最好的 CeO_2 外延薄膜。

5 结论

1 采用 IBD 技术在 300°C 下, 在硅(111)衬底上淀积生长了质量优良的氧化铈外延薄膜。膜厚 $2000 \text{ \AA}$, CeO_2/Si 界面清晰, 膜内铈、氧分布均匀, XRD 谱中可清楚看到 $\text{CeO}_2(111)$, (222) 峰, $\text{FWHM} \leq 23''$ 。是制备 SOI 器件很有希望的衬底材料。

2 IBD 技术为 CeO_2 膜生长提供了所需能量及纯度很高的铈、氧离子束。铈、氧离子的淀积时间和剂量可以独立调节。实现了 CeO_2 低温、过程可控的外延生长。这些都是生长高质量氧化铈外延膜必不可少的条件。

3 对 IBD 技术生长的 CeO_2/Si 异质外延的机理、晶格缺陷及膜质量提高尚待进一步研究。

致谢 作者谨对我所理化室王维明, 光电子工艺中心金财政和清华大学材料所陈顺英等同志给予的帮助表示诚挚谢意。

参 考 文 献

- [1] M. Yoshimoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1990, **29**(7): L1199.
- [2] T. Inoue *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **56**(14): 1332.
- [3] H. Koinuma *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **58**(18): 2027.
- [4] Mansour, S, Al. Robaee *et al.*, Thin Solid Films, 1992, **221**: 214.
- [5] R. G. Schwab *et al.*, Thin Solid Films, 1992, **207**: 288.
- [6] A. G Frangoul *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1991, **B9**(1): 181.
- [7] A. Walkenhorst *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(14): 1871.
- [8] K. B. Sundaram *et al.*, Thin Solid Films, 1992, **221**: 13.
- [9] F. Sánchez *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1993, **70/71**: 94.
- [10] 黄大定等, 半导体学报, 1993, **14**(8): 509.
- [11] Qin Fuquang *et al.*, Rev. Sci. Instr., 1991, **62**(10): 2322.
- [12] Su Shijun *et al.*, Nucl. Instr. and Meth., 1992, **B70**: 579.
- [13] S. Amirhaghi *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1992, **54**: 205.
- [14] T. Inoue *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**(27): 3604.
- [15] R. P. Natterfield *et al.*, Appl. Opt., 1985, **24**(14): 2267.
- [16] Mansour, S, AL. Robaee *et al.*, J. Appl. Phys., 1992, **71**(5): 2380.

Epitaxial Growth of CeO_2 Thin Films on Si(111) by IBD

Huang Dading, Qin Fuguang, Yao Zhenyu, Liu Zhikai,
Ren Zhizhang and Lin Lanying

(Laboratory of Semiconductor Material Sciences, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Gao Webin and Ren Qingyu

(Laboratory of Physical and Chemical Analysis, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 12 May 1994

Abstract Epitaxial cerium dioxide thin films have been grown on Si(111) substrates by Mass-Analyzed Low Energy Dual Ion Beam Deposition (IBD) Technique. The films are of 2000 Å in thickness and good stoichiometry with homogeneous distribution of cerium and oxygen components. The measurements of X-ray double crystal diffraction show clear and sharp peaks of CeO_2 (111) and (222) with $\text{FWHM} \leq 23''$.

PACC: 6855, 7360H