

真空紫外光直接光 CVD 法 低温生长 SiO_2 薄膜及其性质

杜开英 陈 义

(四川大学物理系 成都 610064)

摘要 使用真空紫外(VUV)光直接光 CVD 工艺,在低温(50—150℃)下成功地淀积出了优质的 SiO_2 薄膜.测试结果表明:淀积膜的红外吸收峰与高温热生长膜的相符合;氧和硅原子的组分非常接近化学计量比;光折射率在 1.42—1.55 之间;介电常数大于 3.6;击穿电场强度在 $1 \times 10^7 \text{V/cm}$ 的量级;用氢氟酸腐蚀液(参考配方:HF:H₂O=1:12)测得膜的平均腐蚀速率约为 1.27nm/s.试用表明,当使用本实验工艺于硅器件的表面钝化、涂覆及层间隔离,替代 PECVD 和热 CVD 工艺时,器件的击穿特性和反向漏电流均明显地改善.

PACC: 0720M, 6855, 8115H, 6770

1 前言

自硅平面工艺技术问世以来, SiO_2 、 Si_3N_4 等薄膜材料由于具有多种实用特性与功能,在电子元、器件、功能传感器件及微电子技术等领域中,长期占据着相当重要的地位^[1].目前,随着大规模集成,低温薄膜集成及低温光电器件等新科技领域的发展,能与理想、完善的薄膜材料和结构设计相适应的低温(<300℃)成膜技术已成为一项迫切而重要的新需求.传统使用的阳极氧化或等离子 CVD 等工艺,虽能实现低温成膜,但却存在由于湿法或高能粒子辐射引入的各种问题,在实用上造成了不同程度的制约.因此,探寻一种较为理想实用的低温成膜技术是很有必要的.

本世纪八十年代初兴起的各种光 CVD 工艺,因其本质上是利用光子的能量促进反应气体分解而淀积的过程.成膜时,无高能粒子辐射等问题,衬底温度又可降得很低($\sim 50^\circ\text{C}$),因而在低温成膜方面颇为引人注目.但是,开发较早,应用较广泛的汞(Hg)增敏光 CVD 和激光 CVD 工艺固有的 Hg 污染及设备成本高、能量转换效率低等问题至今未获解决.相比之下,只要采取适当的措施改进成膜速率、直接法光 CVD 工艺将成为一种安全、无污染、设备投资低、能量转换效率高、具有较大开发应用前景的低温成膜技术^[2].

本实验采用 2.45GHz 的微波作激励源,低压氙(Xe)气作发光气体,组合制成了微波激励

杜开英 女,1936 年生,副教授,目前从事半导体薄膜材料与器件的教学与研究工作

陈 义 女,1960 年生,凝聚态物理硕士,目前从事应用物理专业的教学与研究工作

1993 年 11 月 10 日收到初稿,1994 年 2 月 7 日收到修改稿

Xe 真空紫外光直接光 CVD 设备. 由于具有能大幅度提高设备系统能量转换效率, 可将发射光子的能量提高到 Hg 光源的 1.25—1.65 倍等特点, 保证了实用水平的成膜速率. 利用该设备, 以高纯氧和硅烷(SiH_4)为反应气体, 高纯氮作稀释气体, 在国内首次采用直接光 CVD 工艺, 在 50~150℃ 的衬底温度下, 成功地淀积生长出了质地优良的 SiO_2 薄膜.

2 实验

利用光的能量实现光 CVD 成膜, 其基本条件是光源发射光子的能量被反应气体有效地吸收并促使其分解. 一般, 发射光子的能量愈高, 气体的吸收截面也愈大, 从而光分解效率及成膜速率也愈高. 本实验采用微波激励 Xe 发射的光谱, 如图 1 所示, 其特征峰位在 147nm 处, 相应光子的能量达 8.4eV, 因此保证了实用要求的成膜速率.

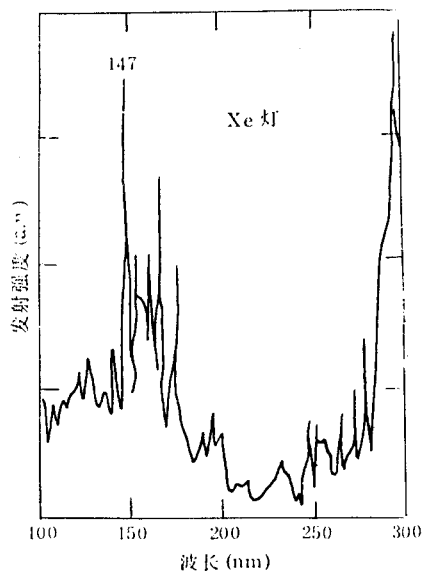


图 1 Xe 的典型发光谱

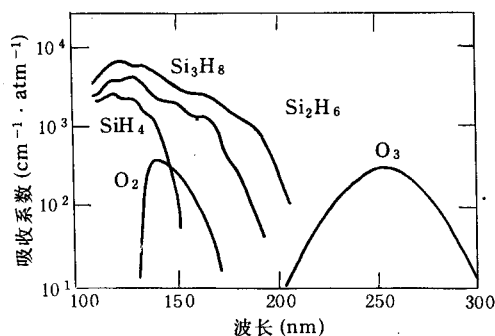


图 2 SiH_4 、 O_2 、 O_3 等气体在 VUV 及 UV 波段的吸收谱

Xe 的发光谱如图(1)所示. 由图可见, 在 $<200\text{nm}$ 的范围内有较强的 VUV 光谱(包括 147nm 的共振峰位), 而在 300nm 附近则发射较强的 UV 光. 图(2)给出了 SiH_4 、 O_2 及 O_3 在 VUV 及 UV 波段的吸收谱. 其中, SiH_4 气体在 $<140\text{nm}$ 的范围有一强的吸收峰, O_2 在 130—170nm 波段吸收很明显, 而 O_3 的强吸收区则在 200—300nm 间. 结合图(1)和图(2), 不难看出, 使用 Xe 作发光气体, 以 O_2 和 SiH_4 作反应气体, 可望得到理想的能量耦合效果的. 有关研究表明^[3]: 当反应气体氧所吸收光子的能量 $<200\text{nm}$ 时, 基态的氧分子 O_2 可激发为 $\text{O}(^1d)$ 和 $\text{O}(^3p)$ 态的原子 O^* 、 O^* 与 O_2 作用生成的 O_3 再与 $\text{O}(^1d)$ 作用又可生成激发态的氧分子 O_2^* 及 $\text{O}(^3p)$. 这些 O_2^* 、 O^* 和 O_3 正是促进 SiH_4 分解和氧化、生长 SiO_2 膜的主要动力.

图 3 是本实验所采用的微波激励 Xe VUV 光直接光 CVD SiO_2 膜的设备示意图. 其中, 光源和反应室之间用一 CaF_2 晶片隔离、它既是透入 UV 和 VUV 光的窗口, 同时又起隔板

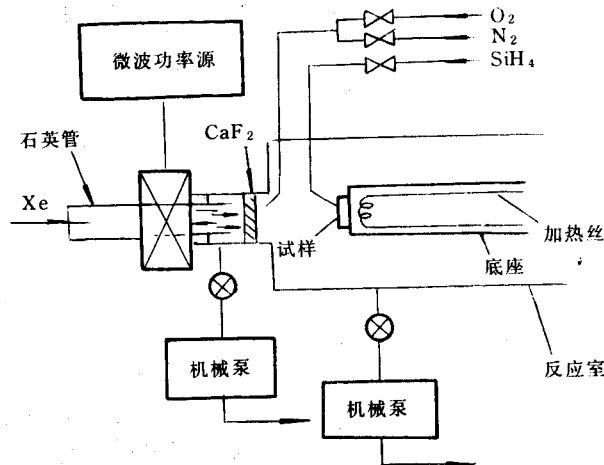


图 3 VUV 光直接光 CVD SiO₂ 膜的设备简图

的作用. 成膜时可用起稀释作用的高纯 N₂ 气吹拂其表面, 以阻止不希望的沉积.

实验使用了 n 型、<100> 晶向、电阻率为 4—8Ω·cm 的晶体硅(c—Si)作为衬底. 为了保证衬底表面的清洁和平整, 淀积之前进行了必要的清洁和处理. 直接光 CVD SiO₂ 膜的典型工艺条件列在表 1 中.

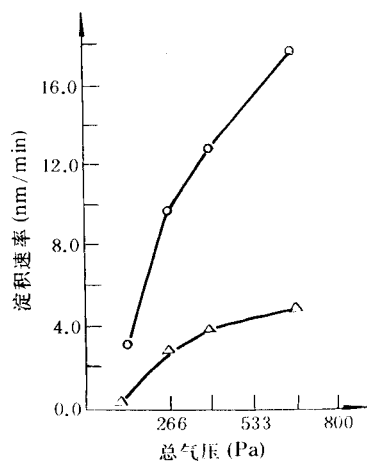
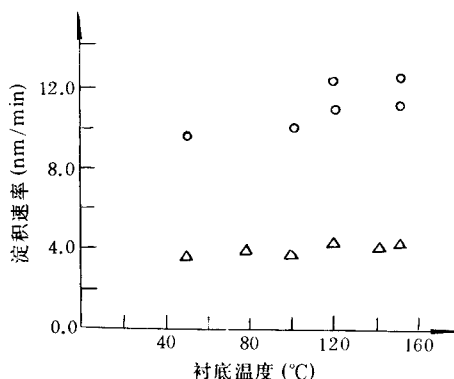
表 1 直接光 CVD SiO₂ 膜的典型工艺条件

衬底温度 (℃)	反应室总气压 (Pa)	Si/O 气体分压比	Xe 气被激时气压 (Pa)	微波功率源阳极电流 (mA)
50—150	107—667	0.54—1.05	13.3—26.7	80—120

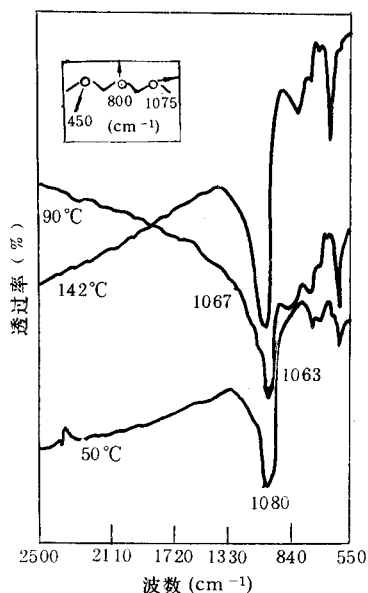
3 实验结果与讨论

为了了解直接光 CVD SiO₂ 膜的成膜速率与工艺条件的关系, 实验分别以反应气体总压力及衬底温度为参数, 研究了在一定衬底温度下成膜速度随反应气体总压力的变化, 以及在一定总气压下成膜速率随衬底温度的变化关系. 其结果分别如图 4、图 5 所示. 图 4 表示了衬底温度为 142℃ 时, SiO₂ 的成膜速率随反应气体总气压的变化关系. 图中两条曲线分别与较短淀积时间及较长淀积时间的情况相对应. 由图可知, 成膜初期的淀积速率是比较高的 (最大速率 ~18.0nm/min), 但随着淀积时间的增长, 淀积速率逐渐下降到 4.0nm/min 以下. 根据实验观察, 我们认为引起成膜速率下降的原因可归结于: 1) CaF₂ 晶片上的沉积物逐渐加厚, 导致入射光强度的衰减; 2) 反应室内的“尘埃”——反应的副产物愈来愈稠密, 妨碍了有用反应物到达衬底表面附近参与成膜. 同时, 由图也明显地看出, 成膜速率随反应总气压的变化是很灵敏的, 通过对反应气压的调控即可获得不同的成膜速率.

图(5)的两组数据是在总气压为 ~400Pa 的条件下成膜速率与衬底的关系. 标“○”号的

图4 SiO_2 膜的淀积速率随反应气体总气压的变化关系图5 SiO_2 膜的淀积速率随衬底温度的变化关系

与较短的淀积时间对应;标“ Δ ”符号的则取自较长的淀积时间.由图可知,对于光CVD工艺,衬底温度的影响是很小的(特别是在 $<100^\circ\text{C}$ 的范围),这充分表明了光CVD工艺在低温成膜方面的明显优势.

图6 SiO_2 膜的红外吸收谱

为了评定 SiO_2 膜的结构特性,对试样进行了红外吸收谱(IR),俄歇电子能谱(AES)的测定.图6表示出了在反应总气压和 Si/O_2 分压比一定的情况下三种衬底温度下制得的试样的IR谱.由图可知,即使在 50°C 的衬底温度下生长的 SiO_2 薄膜,也具有与一般高温热氧化膜相同的 Si-O-Si 伸缩模的吸收峰.由有关文献^[4]查知,与此峰位对应的 O/Si 原子比应在1.7—2.0之间.

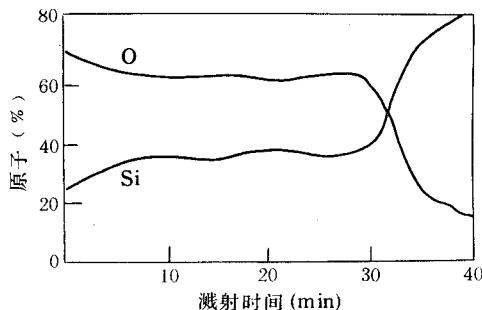
图7 SiO_2 膜的AES组分分布剖面图

图7是 SiO_2 膜的AES组分分布剖面图.由图看出, O 和 Si 原子的配比,从表面直到衬底是比较均匀的,且很接近2:1的化学计量比值,很好地印证了图6的实验结果.

表2中列出了用氦-氛激光椭圆偏振测厚仪和连续光干涉测厚仪测出的 SiO_2 膜的平均膜厚及折射率.由表可知,即使在 50°C 的衬底温度下淀积的膜,折射率也达到了1.45,这比

迄今报道的衬底温度为 84℃时,折射率为 1.22 的结果^[5]更为理想. 其次,测量也表明,在以衬底中心为原点、直径为 1.2cm 的圆面积内,膜厚的相对偏差(用以描述均匀度)约在 4.0—5.3%间;在直径为 3.0cm 圆面积内,膜厚相对偏差约为 6.4%.

表 2 直接光 CVD SiO₂ 膜的折射率

主要淀积条件		平均膜厚 (nm)	光折射率
反应总气压 (Pa)	衬底温度 (℃)		
267	142	671.9	1.45
400	142	559.8	1.55
107	142	53.4	1.44
400	80	650.4	14.2
400	50	649.8	1.45

表 3 中列出了不同工艺条件下 SiO₂ 膜的平均腐蚀速度、腐蚀是在 HF:H₂O=1:12 的 HF 水溶液(氢氟酸原浓度为 48%)中进行的、液温~18℃. 由表可知,较薄的或在较大反应气压下淀积的膜,具有较大的腐蚀速度,即较次的致密度. 显然,这与成膜初期及高反应气压下较高的成膜速度相关. 由表也可看出,在相同的工艺条件下淀积的膜,其腐蚀速率是相当一致的,反映出工艺有较好的重复性. 由本实验测得的平均腐蚀速度要比相同腐蚀条件下高温热氧化膜的(~8Å/s)大,而与其它光 CVD 工艺生长膜具有一致的数据. 但用称量法测得本实验方法生长膜的密度仍在 2.2—2.3g/cm³ 之间,接近热氧化膜的典型值.

表 3 直接光 CVD SiO₂ 膜的腐蚀速率

衬底温度 (℃)	反应总气压 (Pa)	平均膜厚 (nm)	总腐蚀时间 (s)	平均腐蚀速度 (nm/s)
150	360	670.0	540	1.24
142	267	515.0	450	1.14
142	267	435.0	370	1.18
142	267	490.0	420	1.17
150	413	195.0	120	1.63

实验使用 CD7A 型精密电容电导电桥测出直接光 CVD SiO₂ 膜的介电常数在 3.64 以上,而由一般 V-I 关系测得膜的击穿电场强度~1×10⁷V/cm 的量级,证明了其优良的电学特性.

为了检验直接光 CVD SiO₂ 膜的实用效果,我们将本实验工艺应用到数种硅中、小功率及微波开关晶体管的表面钝化、覆盖及中间隔离工序中,取代传统的 PECVD 工艺及正硅酸乙酯热分解工艺,试验表明,使用实验膜的器件,其击穿特性普遍优化(由“软”变“硬”),而反向漏电流则普遍降低约一个数量级,充分显示本项低温成膜技术的实用性和远大应用前景.

4 结论

用自制的微波激励 Xe VUV 光直接光 CVD 设备,以高纯 O_2 和 SiO_4 为反应气体,高纯 N_2 为稀释气体,在 $50-150^\circ C$ 的低温条件下,淀积出了符合实用要求的良质 SiO_2 薄膜.测试结果表明:直接光 CVD SiO_2 膜的 Si、O 原子比例是接近理想 SiO_2 膜的配比的;其光折射率、介电常数、击穿电场强度均可与热氧化膜相比拟;致密度接近热氧化膜的典型值.对数种硅晶体管所作的试结果证明,本项工艺技术具有远大的应用前景.

参 考 文 献

- [1] W. A. Pliskim, J. Vac. Sci. Technol., 1977, **14**:1064.
- [2] T. Fuyuki *et al.*, J. Appl. Phys., 1988, **64**:2380.
- [3] H. Okabe, "Photochemistry of small molecules", Inc. New York, John Wiley & Sons, 1978.
- [4] P. G. Pai, S. S. Chao *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1986, **A4**(3):689.
- [5] M. Okuyama *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1984, **23**:L97.

Low-Temperature Growth of SiO_2 thin Film by Vacuum Ultra-Violet Light Direct Photo-CVD Method and Film Properties

Du Kaiying and Chen Yi

(Department of physics, Sichuan University, Chengdu 610064)

Received 10 November 1993, revised manuscript received 7 February 1994

Abstract High quality SiO_2 thin films have been successfully deposited by vacuum ultra-violet (VUV) light direct photo-CVD technique at quite low temperatures ($50-150^\circ C$). The measured results show that the IR absorption peaks of the deposited film are in agreement with those thermally grown at high temperature, the atomic component of oxygen and silicon is nearly stoichiometric, the dielectric constant is greater than 3.64, the breakdown field intensity is of the order of $1 \times 10^7 V/cm$, and the average etching rate of deposited film is about 1.27 nm/s, when the etching agent of $HF : H_2O = 1 : 12$ is used. The experimental results show that the breakdown voltage and the reverse current of the silicon devices are remarkably improved when the VUV light direct photo-CVD technique is employed for surface passivation, coating and insulation, instead of the PECVD and thermal CVD processes.

PACC: 0720M, 6855, 8115H, 6770