

氧等离子体阳极氧化 SiO_2 膜的红外吸收带

刘春荣 汪光纯

(安徽大学物理系)

摘要——本文采用高频感应氧等离子体阳极氧化的方法在硅表面上生长一层 SiO_2 膜,并用 IR-450S 型红外分光光度计测量了室温下氧等离子体阳极氧化 SiO_2 膜的红外吸收光谱。实验表明,在 $2.5\sim 50\ \mu\text{m}$ 波段内,该薄膜靠近 $9.26\ \mu\text{m}$ 、 $12.42\ \mu\text{m}$ 和 $21.98\ \mu\text{m}$ 处各有一个红外吸收带。

一、引言

SiO_2 膜不仅可作集成电路和其他硅平面器件的掩蔽膜、钝化膜和保护膜,而且由于其折射率(1.46)比硅小,还可用作硅的抗反射膜。通常所用的高温热生长法,在硅衬底中会产生堆垛层错,引起杂质再分布。在硅的选择性氧化过程中, SiO_2 膜的热生长是通过氧化剂的扩散形成的,在掩膜的窗口下面会导致“鸟咀”形结构,它限制了集成密度,也缩短了掩膜寿命^[1]。硅的氧等离子体阳极氧化(OPA)是一种低温干法工艺,氧化温度低,生长效率高,可以避免上述缺点,并能和其他工艺步骤相容,是一种很引人注目的氧化方法。

从六十年代开始,就有人^[2~6]用不同的方法做过硅在氧等离子体中的氧化。近年来,菅野卓雄等^[1]在高频激发的氧等离子体中实现了硅的阳极氧化,给出该薄膜的红外吸收峰位置—— $9.3\ \mu\text{m}$ 、 $12.4\ \mu\text{m}$ 。我们用与参考文献[1]类似的方法制备了 OPA- SiO_2 膜。实验表明,在 $2.5\sim 50\ \mu\text{m}$ 波段内,OPA- SiO_2 膜靠近 $21.98\ \mu\text{m}$ 处还有一个较强的红外吸收带。

二、 SiO_2 膜的制备

硅在氧等离子体中的阳极氧化装置(见图 1)与参考文献[1]相似。我们用 2010 型高频感应电炉作为高频振荡电源,经感应线圈(9~13 圈)耦合到石英反应器,以产生氧等离子体。待氧化的硅片放在样品基座上作为氧化的阳极,另有一段硅棒放在反应器上端的氧等离子体中作为阴极。电极引线为铂丝,均用石英管套封。阳极与阴极之间的阳极氧化电压由一个外加可调直流电源提供。改变硅阳极在高频感应线圈内的位置,可以改变样品温度。

制备 OPA- SiO_2 膜的主要工艺条件是:高频振荡器频率约为 500 kHz,板压为 3 kV,板流为 0.55 A,反应器内氧气压强约 0.2 Torr,样品温度为 380°C 。在硅阳极与阴极之间加一个恒定电压(60 V 或 150 V),控制氧化时间,可以得到适当厚度的 SiO_2 膜。

OPA-SiO₂ 膜的生长过程是离子漂移过程, 其特点是硅离子、氧离子以及(或者)它们的空位在氧化物上外加电场的作用下沿相反方向运动, 并穿过氧化物, 在等离子体-SiO₂ 及 SiO₂-Si 两个界面上发生氧化^[4]。由于氧等离子体区电阻很小, 阳极氧化电位主要降落在 SiO₂ 膜上。故恒定电压阳极氧化, 通过样品的电流密度随着氧化膜的增厚而明显下降。

三、SiO₂ 膜的红外吸收光谱

1. 实验方法

硅基底上的 SiO₂ 膜无论是作为硅光电器件的保护膜, 还是硅的红外抗反射(增透)膜, 都需要了解 SiO₂ 膜对红外辐射的吸收情况, 以确定它所适用的波段。

纯硅在 8~25 μm 波段内有若干个晶格振动吸收带^[7]。为了减少晶格振动吸收和自由载流子吸收对样品透过率的影响, 我们选取电阻率高的 (70~120 Ω·

cm) *n* 型单晶硅薄片(厚度 0.370 mm) 作为基底。在这种对红外辐射(大于 1.2 μm) 透明的硅片上(见图 2 曲线 *a*, 仅在 16.39 μm 附近显示出一个最强的晶格振动吸收带), 用 OPA 方法生长一层 SiO₂ 膜, 测量该样品的红外吸收光谱(见图 2 曲线 *b*), 实际上反映了硅基底上 SiO₂ 膜的吸收情况。此外, 如果在双光束红外分光光度计的参考光束内放置一块与硅基底材料相同、厚度相等的双面抛光的裸硅片, 就可以消去样品光束中硅基底的晶格振动吸收带^[1,8]。

由于 SiO₂ 膜在一定波段内对硅基底有显著的增透作用, 当 SiO₂ 膜的光学厚度(*nt*) 等于四分之一波长($\lambda_0/4$) 或奇数倍时, 在 λ_0 处有最佳增透效果。如果增透极大值在 SiO₂ 膜的吸收带附近出现, 将不易精确测定该薄膜红外吸收带的位置及带宽。因此, 我们适当控制 OPA 条件, 在硅基底上生长一层厚度约 3900 Å 的 SiO₂ 膜, 使得增透极大值不出现在 2.5~50 μm 范围内, 以便更加清楚地观察 SiO₂ 膜的内在吸收。

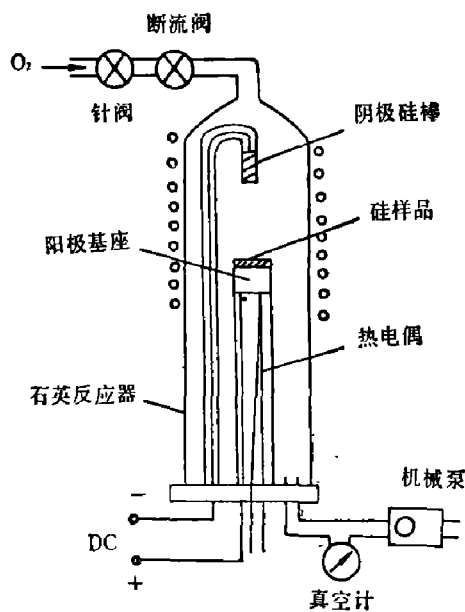


图 1 OPA 装置示意图

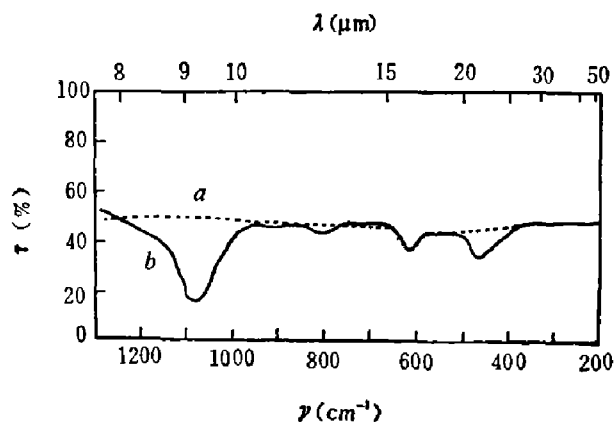


图 2 硅基底及硅上 OPA-SiO₂ 膜的红外吸收光谱(参考光束内未放置裸硅片)
a—硅基底; b—硅上 OPA-SiO₂ 膜

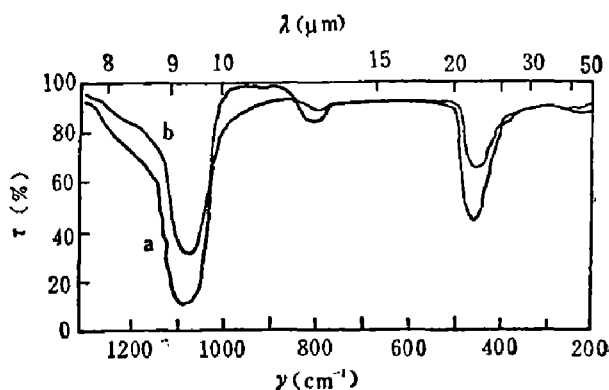


图 3 OPA-SiO₂ 膜的红外吸收光谱
(参考光束内均放置裸硅片)
a—热生长 SiO₂ 膜; b—OPA-SiO₂ 膜

2. 测量结果及讨论

用 IR-450S 型红外分光光度计 ($2.5\sim 50\ \mu\text{m}$) 分别测量了室温下硅基底、硅上 OPA-SiO₂ 膜的吸收光谱(见图 2 和图 3)。所绘光谱图的波数均用聚苯乙烯薄膜的波谱校正。

由图 2 和图 3 可见, 在 $2.5\sim 50\ \mu\text{m}$ 范围内, OPA-SiO₂ 膜靠近 $9.26\ \mu\text{m}$ 、 $12.42\ \mu\text{m}$ 和 $21.98\ \mu\text{m}$ 处各有一个红外吸收带。其中位于 $9.26\ \mu\text{m}$ 的吸收带最强, 其透过率几何平均值 $[\bar{T} = (T_0 T_{\min})^{\frac{1}{2}}]$ 在 0.555 处的半宽度约为 $82\ \text{cm}^{-1}$; $12.42\ \mu\text{m}$ 的吸收带很弱。以上结果与参考文献[1]一致。靠近 $21.98\ \mu\text{m}$ 的红外吸收带较强, 其半宽度约为 $57\ \text{cm}^{-1}$ 。

N. Nagasima^[9] 曾分析过热生长 SiO₂ 膜及硅烷氧化 SiO₂ 膜的红外光谱, 认为硅基底上 SiO₂ 膜靠近 $9.15\ \mu\text{m}$ 的吸收带是由 Si-O 键伸缩振动引起的, $12.42\ \mu\text{m}$ 的吸收带归因于氧化物中 Si-Si 伸缩振动, 靠近 $21.83\ \mu\text{m}$ 的红外吸收带是由 Si-O-Si 弯曲振动引起的。由图 3 可见, OPA-SiO₂ 膜与厚度相近的热生长 SiO₂ 膜的三个红外吸收带位置及半宽度几乎相同, 其折射率也相同(约为 $1.45\sim 1.46$)。这说明 OPA-SiO₂ 膜与热生长 SiO₂ 膜是同样密致的。

我们用 X-射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)分析了 OPA 膜的化学组成, 并与热生长 SiO₂ 膜作了对比。结果表明, OPA 膜中的硅以 SiO₂ 形式存在, 硅和氧原子的百分比与热生长 SiO₂ 膜相同。

OPA-SiO₂ 膜的击穿场强大于 $10^6\ \text{V/cm}$ 。

上述结果和红外吸收光谱数据都说明 OPA-SiO₂ 膜所具有的性质可以和热生长 SiO₂ 膜相比拟。

我们用同一样品, 在参照光束内分别做了不放置补偿裸硅片和放置裸硅片的对比实验。对于薄硅片, 两者结果一致。不过前者不需要制备与样品相同的补偿裸硅片, 工艺检验以本方法较为简便。

致谢——陶小玲以及中国科技大学刘洪图、吴志强曾帮助做过有关实验, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Ho V. Q. and Sugano T., *IEEE J. Solid-State Circuits*, **SC-15**(1980), 4:501~508.
- [2] Назарова, Назарова P. M., *Ж. Физ. Хим.*, **36** (1962), 5: 1001.
- [3] Ligenza J. R., *J. Appl. Phys.*, **36**(1965), 9:2703.
- [4] Ligenza J. R. and Kuhn M., *Solid State Technol.*, **13**(1970), Dec.:33.
- [5] Copeland M. A. and Pappu R., *Appl. Phys. Lett.*, **19** (1971), 6:199.
- [6] Pulfrey D. L., Hathorn F. G. M. and Young L., *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 11:1529.
- [7] Collins R. J. and Fan H. Y., *Phys. Rev.*, **93**(1954), 4:674.
- [8] Pliskin W. A. and Lehman H. S., *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965), 10:1013.
- [9] Nagasima N., *Japan. J. Appl. Phys.*, **9**(1970), 8, 879; *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 8:3378

INFRARED ABSORPTION BANDS OF OXYGEN-PLASMA-ANODIZED SiO₂ FILM

LIU CHUNRONG, WANG GUANGCHUN
(*Anhui University*)

ABSTRACT

A layer of SiO₂ film on the surface of silicon is grown by taking the method of high-frequency-induced oxygen plasma anodization. Infrared absorption spectra of the SiO₂ film are measured by using model IR-450S infrared spectrophotometer at room temperature. The experiments show that, within the range of 2.5~50 μm of wavelength, for the SiO₂ film, there are three infrared absorption bands which appear at 9.26 μm, 12.42 μm and 21.98 μm, respectively.