

硅上 SiO₂ 膜的红外吸收光谱

刘 春 荣

(安徽大学物理系)

摘要——本文用 IR-450S 型红外分光光度计测量了湿氧热氧化、开管水蒸汽热氧化和氧等离子体阳极氧化 SiO₂ 膜在室温下的红外吸收光谱。实验表明, 在 2.5~50 μm 波段内, 其红外吸收带的位置均靠近 9.26 μm、12.42 μm 和 21.88 μm。

一、引 言

单晶硅在大于本征吸收限的一定波段内有相当高的红外透过率^[1], 是良好的红外光学材料。由于硅折射率较大(3.4176~3.4975)^[2], 两个表面的反射损失约为 46%。用 SiO₂ 作为硅的红外抗反射(增透)膜, 可以减少反射损失。为了满足电子器件和光学元件的需要, 发展了多种制备 SiO₂ 膜的工艺。测量硅上 SiO₂ 膜的红外吸收光谱, 由其特征吸收带的位置和半宽度, 能够分析各种 SiO₂ 膜的质量, 并确定 SiO₂ 作为硅的红外抗反射膜所适用的波段。

表 1 单晶硅上 SiO₂ 膜红外吸收峰位置(单位: μm)

数据来源 制备方法		文献[3]	文献[4]	文献[5~7]	本 文
热 氧 化	开管水蒸汽氧化	9.3	9.3		9.26, 12.42, 21.88
	干 氧 氧 化	9.3, 12.4	9.3, 12.4	9.12, 12.42, 21.83[5]	9.26, 12.42, 21.88
	湿 氧 氧 化			9.15, 12.42, [6]	9.26~9.35, 12.42, 21.88
阳 极 氧 化	干氧化法(OPA)			9.3, 12.4, [7]	9.26, 12.42, 21.98
	湿 氧 化 法	9.6	9.6	9.6, ~12.2 致密后与干氧化相同[6]	
化 学 汽 相 沉 积	硅烷氧化			~9.1, ~12.5, ~22, [5]	
	硅氧基硅烷分解	9.3~12.3		9.22~9.26, 12.3, ~22[6]	
	致密的烷氧基 硅 烷 分 解	9.1~12.4		9.16, 12.42, ~22 的带移向高波数	

本文 1984 年 3 月 13 日收到。修改稿 1984 年 11 月 10 日收到。

参考文献[3~7]曾发表过硅上 SiO₂ 膜的有关红外吸收数据(见表1)。我们所做的红外吸收光谱表明,在 2.5~50 μm 波段内,开管水蒸汽热氧化 SiO₂ 膜及湿氧热氧化 SiO₂ 膜靠近 9.26 μm、12.42 μm 和 21.88 μm 各有一个红外吸收带。氧等离子体阳极氧化(OPA) SiO₂ 膜第三个较强的红外吸收带靠近 21.98 μm。为了便于比较,本文的实验结果列于表1最后一行。

二、实验方法

1. 硅上 SiO₂ 膜红外吸收光谱的测量方法

(1) 补偿法。在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,就可以补偿样品光束内硅基底的吸收,从而消去晶格振动吸收带^[5,6,8]。对于在比较厚的硅基底上生长或淀积一层 SiO₂ 膜,这种方法可以不使 SiO₂ 膜的吸收带与硅基底的吸收带发生交迭,能够精确测定硅上 SiO₂ 膜的红外吸收带的位置及半宽度。图1就是采取这种方法用 IR-450S 型红外分光光度计测量的湿氧热氧化 SiO₂ 膜的红外吸收光谱。

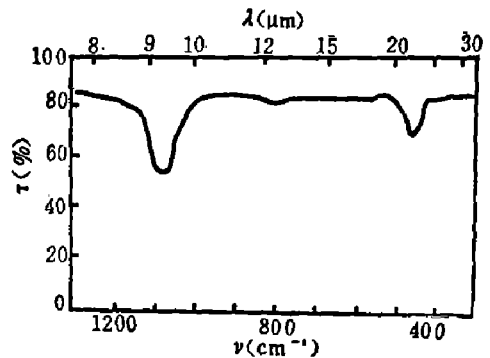


图1 湿氧热氧化 SiO₂ 膜的红外透过率(补偿法)

在补偿法中,对参考光束内放置的裸硅片,有十分严格的要求:它必须与样品基底材料相同,厚度相等。通常所用的方法是将氧化好的硅片分割成两小片,其中一片作为样品,另一片用 HF 泡去氧化层,作为参考光束内的补偿裸硅片。这对于科学研究中精确测定 SiO₂ 膜的红外吸收是必要的,但工艺检验较困难。此外,由于 SiO₂ 膜在一定波段内对硅基底有增透作用,采用补偿法,透过率会在某些波长区超过 100%,使得双光束红外分光光度计难于在 2.5~50 μm 波段内正常工作。

(2) 比较法。用高纯单晶硅薄片作为基底,直接测量薄硅片上 SiO₂ 膜的红外透过率,与氧化前硅基底的透过率进行比较,相当精确地测定了硅上 SiO₂ 膜的红外吸收带。这是一种简便可取的方法。

在垂直入射情况下,硅片在波长 λ_i 处的透过率为^[9]

$$\tau_i = (1 - R_i)^2 e^{-\alpha_i d}; \quad (1)$$

式中 R_i、α_i 分别是 λ_i 处的反射率和吸收系数, d 为硅片厚度。若将硅片厚度由 d₁ 减少到 d₂, 则较薄硅片的透过率为

$$\tau_{i2} = \tau_{i1} e^{\alpha_i (d_1 - d_2)}. \quad (2)$$

由上式可见,硅片的透过率随着厚度的减少呈指数式地增加; τ_{i2} 比例于 e^{α_i(d₁-d₂)}, 在有吸收带的地方吸收系数 α_i 较大(例如, λ=16.39 μm, α≃8.7 cm⁻¹; λ=8.2 μm, α≃1.1 cm⁻¹), 透过率 τ_{i2} 上升得较多,从而使薄硅片的透过率曲线变得较为平坦。由图 2a 可见,除最强的晶格振动吸收带(λ≃16.39 μm)之外,其余的晶格振动吸收带均未明显地呈现出来。薄硅片的透过率(16.39 μm 附近除外)大于 50%,几乎是一条直线。在这种相当透明的硅基底上生长或淀积一层 SiO₂ 膜,直接测量该样品的透过率,可以反映出硅上 SiO₂ 膜的吸收情况。

图 2b 就是采用这种方法做的湿氧热氧化 SiO_2 膜的红外吸收光谱。由图 2 中 a 和 b 两条光谱线可见, SiO_2 膜的三个红外吸收带都不在 $16.39 \mu\text{m}$ 附近出现。故使用比较法能够较准确地测定硅上 SiO_2 膜红外吸收峰的位置。

我们用同一样品和同一仪器对补偿法和比较法所做的红外吸收光谱进行了分析。硅基底位于 $12.21 \mu\text{m}$ 处的弱晶格振动吸收带与 SiO_2 膜的 $12.42 \mu\text{m}$ 的吸收带发生轻微地交迭, 使得 SiO_2 膜靠近 $12.42 \mu\text{m}$ 的吸收峰略向高波数移动。靠近 $9.26 \mu\text{m}$ 、 $21.88 \mu\text{m}$ 的吸收带, 两种方法结果相同。但比较法不需要制备补偿裸硅片, 工艺检验比较方便。

由于 SiO_2 膜的折射率 ($1.45 \sim 1.46$) 比硅小, 当其光学厚度 $nt = \lambda_0/4$ 或 $\lambda_0/4$ 的奇数倍时, 在 λ_0 处有最佳增透效果。采用上述两种方法时, 要适当控制薄膜厚度 (本文约 $0.30 \mu\text{m}$), 使增透极大值不在 $2.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 范围内出现, 以利于观察硅上 SiO_2 膜的内在吸收。

2. 硅上 SiO_2 膜的制备

湿氧热氧化是按照硅平面工艺中一次氧化常规进行的^[10]。OPA- SiO_2 膜制备方法已经

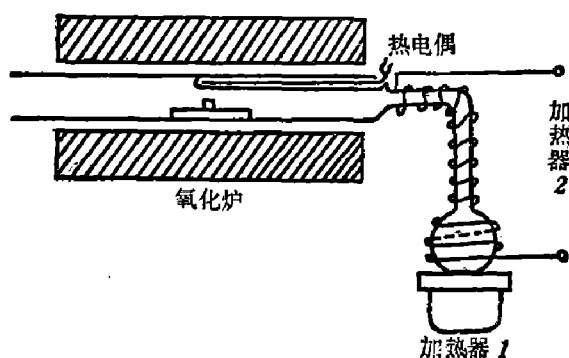


图 3 硅的开管水蒸汽热氧化装置

有过报道^[7, 11]。本实验采用的硅开管水蒸汽热氧化的装置如图 3 所示。硅基底厚 0.360 mm , 直径 15 mm 。电阻率 $70 \sim 120 \Omega \cdot \text{cm}$, 双面经化学机械抛光。加热器 1 用于加热长颈瓶内的去离子水。长颈瓶到氧化炉口的一段管子用加热器 2 适当加温, 以免水蒸汽经过时发生冷凝。待水蒸汽进入石英管内 10 分钟后, 将清洗后的硅片推入氧化炉的恒温区 (1200°C) 进行热氧化。控制氧化时间, 便可以生长出适当厚度的 SiO_2 膜 (本文为 3350 \AA)。

硅上 SiO_2 膜的厚度及折射率均用激光椭圆偏振光谱仪测量^[12]。

三、实验结果及结论

1. 湿氧热氧化 SiO_2 膜

在 $2.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 波段内, 以 IR-450S 型红外分光光度计分别用补偿法和比较法测量了湿氧热氧化 SiO_2 膜的红外吸收光谱 (见图 1 和图 2)。靠近 $9.26 \mu\text{m}$ 、 $12.42 \mu\text{m}$ 和 $21.88 \mu\text{m}$ 各有一个红外吸收带。

2. 开管水蒸汽热氧化 SiO_2 膜

开管水蒸汽热氧化 SiO_2 膜在室温下的红外吸收光谱如图 4 所示。靠近 $9.26 \mu\text{m}$ 有一个最强的 Si-O 键伸缩振动吸收带, 其半宽度约为 81 cm^{-1} , 与参考文献 [3、4] 的报道相一致。此外, 靠近 $12.42 \mu\text{m}$ 有一个弱的 Si-Si 伸缩振动吸收带。靠近 $21.88 \mu\text{m}$ 的吸收带较

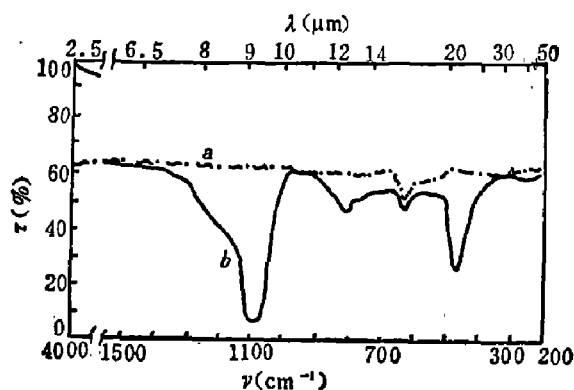


图 2

a—薄硅基底(厚度 0.26 mm) 的红外透过率; b—硅基底加湿氧热氧化 SiO_2 膜的红外透过率(比较法)

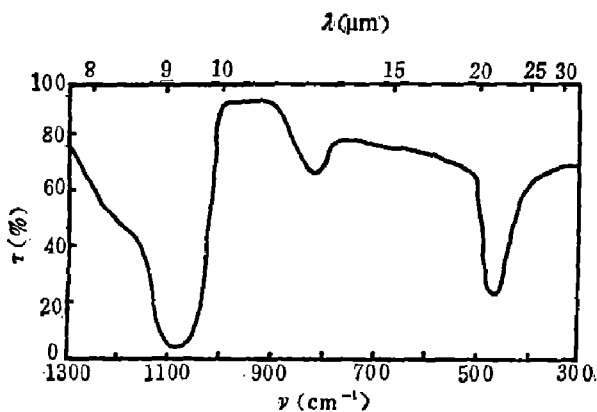


图4 开管水蒸汽热氧化 SiO₂ 膜的红外透过率(补偿法)

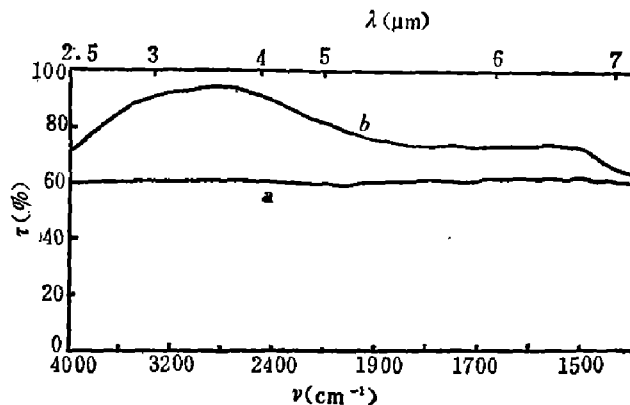


图5 硅上 SiO₂ 膜的红外增透作用
a——厚度 1.288 mm 单晶硅的透过率;
b——硅衬底加热生长 SiO₂ 膜的透过率

强(Si-O-Si 弯曲振动),其半宽度约为 46 cm^{-1} 。

3. OPA-SiO₂ 膜

OPA-SiO₂ 膜的红外吸收数据见表 1;其光谱图已在参考文献[11]中报道。

4. 硅上 SiO₂ 膜的红外增透作用

参考文献[13]指出, SiO₂ 膜适用于硅作近红外抗反射涂层。我们的实验结果(图 5)表明,约 $0.65 \mu\text{m}$ 厚的热生长 SiO₂ 膜在 $2.5 \sim 6.7 \mu\text{m}$ 内也有显著的抗反射(增透)作用。位于 $3.6 \mu\text{m}$ 附近的最大透过率为 86%。对于较薄的高纯单晶硅片,在 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ 范围内没有明显的红外吸收带($\tau > 50\%$)。若用等离子体增强化学汽相淀积工艺,在硅上高效率地淀积一层适当的 SiO₂ 厚膜,将有可能在该波段内用作硅的红外增透膜。

5. 化学汽相淀积 SiO₂ 膜

参考文献[5、6]报道了硅烷和烷氧基硅烷热分解所形成的 SiO₂ 膜的红外吸收光谱,与本文报道的热氧化膜相比,靠近 1100 cm^{-1} ($9.1 \mu\text{m}$) 和 450 cm^{-1} ($22.2 \mu\text{m}$) 的红外吸收带向低波数端移动约 $10 \sim 15 \text{ cm}^{-1}$,位于 450 cm^{-1} 的带显著增宽。经过热处理(或致密化)之后, Si-O-Si 键角变小,薄膜密度及折射率增大(厚度减小)。上述两个带均向高波数移动,靠近 450 cm^{-1} 的带明显变窄(半宽度减少 19%)。因此,由红外吸收光谱中特征吸收带的位置及半宽度可以方便而有效地检验硅上 SiO₂ 膜的工艺质量(是否致密或存在着键应变)。

致谢——汪光纯在 OPA 设备制造方面做了许多工作,陶小玲帮助测量了红外吸收光谱,谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 李爱莉,刘春荣,安徽大学学报(自然科学版), (1983), 1:77.
- [2] Driscoll W. G. (Editor) et al., *Handbook of Optics*, Sponsored by the Optical Society of America, McGraw-Hill, 1978, 7~102.
- [3] Wolf H. F. 天津半导体器件厂译,硅半导体工艺数据手册,国防工业出版社, 1979, 524.
- [4] 梁鹿亭编译,半导体器件表面钝化技术,科学出版社, 1979, 150.
- [5] Nagasima N., *Japan. J. Appl. Phys.* **9** (1970), 8:879. *J. Appl. Phys.* **43** (1972), 8: 3378.
- [6] Pliskin W. A. et al., *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965), 10:1013.
- [7] Ho V. Q. et al., *IEEE J. Solid-state Circuits*, **15** (1980), 4:501.
- [8] Johnson F. A., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **73** (1959), 265.

- [9] Moss T. S. et al., *Semiconductor Opto-electronics*, Butterworths, London, (1973), 19.
- [10] 厦门大学物理系半导体物理教研室编, 半导体器件工艺原理, 人民教育出版社, 1979, 54.
- [11] 刘春荣, 汪光纯, *红外研究*, 3 (1984), 2:129.
- [12] Archer R. J., *J. Opt. Soc. America*, 52 (1962), 9:970.
- [13] 上海市红外物理与技术译丛编辑组, 红外光学材料, 上海科学技术情报研究所出版, 1974, 17~18.

INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF SiO₂ FILM ON MONOCRYSTAL SILICON WAFER

LIU CHUNRONG

(Department of Physics, Anhui University)

ABSTRACT

Infrared absorption spectra of the wet-oxygen thermally oxidized SiO₂ film, the open-pipe steam thermally oxidized SiO₂ film and the oxygen-plasma-anodized SiO₂ film on monocrystal silicon wafer are measured by IR-450S type spectrophotometer at room temperature. For the three kinds of SiO₂ films, the experiments show that there are infrared absorption bands which appear at 2.26 μm, 12.42 μm and 21.88 μm respectively within wavelengths of 7.5~50 μm range.