第 22 卷第 5 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 22, No. 5
2001 年 5 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　May, 2001

等离子体化学气相沉积非晶 SiO_x：H($0 \leqslant x \leqslant 2.0$)薄膜的红外光谱*

何乐年

(浙江大学信息与电子工程学系，杭州　310027)

摘要：以等离子体化学气相沉积法(PECVD)在300℃下用 SiH_4 和 O_2 混合气体制备了非晶 SiO_x：H (a-SiO_x：H, $0 \leqslant x \leqslant 2.0$) 薄膜，并用傅里叶红外光谱(FT-IR)测试分析了薄膜中的 Si—O—Si 键红外吸收特性. Si—O—Si 伸缩振动模在 1050cm^{-1}和 1150cm^{-1}附近有两个吸收峰，而弯曲振动模在 800cm^{-1}附近有一个吸收峰. 1050cm^{-1}和 1150cm^{-1}吸收带的吸收强度之和 I_{sum} 与薄膜中的 Si 原子密度 N_{Si} 之比 I_{sum}/N_{Si} 在氧含量 $x = 0$—2.0 的范围内和 x 成正比. 求得氧含量比例系数 A_{SiO} (Si—O 谐振子强度的倒数) 为 1.48×10^{19}cm^{-1}. 另外，a-SiO_2 薄膜的 800cm^{-1}和 1050cm^{-1}吸收峰的表观吸收系数 α_{app} 和膜厚 d 成正比：$\alpha_{app} = kd$，求得吸收比例系数 k 分别为 3.2×10^3 和 2.9×10^4cm^{-1}. 比较发现 k 值的大小和 a-SiO_2 薄膜的致密性密切相关. 利用上述 A_{SiO} 和 k 比例系数，可快速简便地用非破坏性的 FT-IR 测定 PECVD a-SiO_x：H 的氧含量 x 以及 a-SiO_2 的膜厚 d.

关键词：PECVD；非晶氧化硅薄膜；红外吸收光谱；Si—O—Si 键

PACC：8115H；7830

中图分类号：O484.1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0253-4177(2001)05-0587-07

1　引言

等离子体化学气相沉积法(PECVD)沉积的非晶 SiO_x：H(a-SiO_x：H)薄膜，由于其生长温度较低，目前已被广泛地用于各种半导体器件中. 例如利用 a-SiO_x：H 禁带宽度可变的特性，将其用于非晶硅(a-Si：H)薄膜太阳电池的光吸收层，以提高光吸收效率；a-SiO_2 薄膜可作为半导体芯片的钝化层，金属-氮化物-氧化物-半导体(MNOS)存储器件中的电荷存储层，以及 a-Si：H 薄膜晶体管(TFT)中的栅介质层等[1—3].

a-SiO_x：H 的电学、光学性能受其化学结构影响很大. 并且氧含量 x 对其特性有决定性的影响. 傅里叶红外吸收光谱(FT-IR)是一种非破坏性的测试手段，可对薄膜的化学结构作可靠有效的分析. 此外，FT-IR 也是定量测定 a-SiO_x：H 薄膜中 Si—O 和 Si—H 键含量的有效手段[4—7]. 例如，通过测定 Si—M(M = O, H)键的积分吸收强度 I_{SiM}，用下式可计算出 Si—M 键的密度 N_{SiM}：

$$N_{SiM} = A_{SiM} I_{SiM} \tag{1}$$

其中　A_{SiM} 是比例系数(Si—M 谐振子强度的倒数)，以 cm^{-1}为单位. I_{SiM} 由下式给出：

$$I_{SiM} = \int (\alpha/\omega)\, d\omega \tag{2}$$

其中　α 是 Si—M 振动模的吸收系数；ω 是振动频率，以波数(cm^{-1})为单位. 积分区间为整个吸收带. α 由下式求出：

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{T_0(\omega)}{T(\omega)} \tag{3}$$

式中　$T_0(\omega)$ 是薄膜基片的红外透射光强度；$T(\omega)$ 是薄膜/基片系统的透射光强度；d 是膜厚. 目前，有大量有关用 FT-IR 分析 a-SiO_x：H($x \ll 2.0$)膜的化学结构，定量测定 Si—O—Si 和 Si—H 键密度的报道[4—7]. 并推算出了比例系数 A_{SiM} 的值. 但是，如

* 教育部留学回国人员基金资助项目.

何乐年　男，1962 年出生，副教授，现从事硅基合金薄膜及器件的物理特性及工艺研究.

2000-03-29 收到，2000-06-15 定稿

©2001 中国电子学会

表 1 所示由于样品制作方法的限制, 薄膜的氧含量范围较小以及实验误差, 至今还没有得到统一的 A_{SiO} 值, 直接影响了用 FT-IR 定量测定薄膜的氧含量.

表 1 a-SiO_x : H 的比例系数 A_{SiO} 值的比较

Table 1 Comparison of the Values of the Proper-tionally Coefficient, A_{SiO}, for the a-SiO_x : H Films

	样品制作的方法	x 值范围	A_{SiO}/cm^{-2}
Yacobi *et al.*[5]	溅射	< 0.05	1.9×10^{19}
Suchanech *et al.*[7]	溅射	< 0.45	1.0×10^{19}
Stolze *et al.*[6]	溅射	0.25—1.22	6.5×10^{19}
Lucovsky *et al.*[4]	PECVD	< 0.13	9.8×10^{18}

另外, Dial 等人[8]和 Wong[9]分别发现高温热氧化以及热分解(热 CVD) SiO_2 膜的 Si—O—Si 伸缩和弯曲振动模的表观吸收系数 $\alpha_{app}=\ln\frac{T_0(\omega)}{T_{min}(\omega)}$ 和膜厚 d(在 0—0.6μm 的范围内) 成正比: $\alpha_{app}=kd$, 其中 $T_{min}(\omega)$ 是与吸收峰相对应的最小红外透射光强. $T_0(\omega)$ 和 $T_{min}(\omega)$ 之间满足 Lambert-Bouguer 定律: $T_{min}(\omega)=T_0(\omega)e^{-ed}$. 因此, 利用 α_{app} 和 d 的比例关系, FT-IR 也可用于上述 a-SiO_2 膜厚的测定. 那么, PECVD 法沉积的 a-SiO_2 膜是否也具有同样的特性? 另外 a-SiO_2 应用方向不同, 对其膜厚的要求也不同. 因此, 研究 a-SiO_2 膜的物理特性与膜厚的关系显然十分重要.

本研究用 PECVD 法沉积 a-SiO_x : H($0\leqslant x\leqslant 2.0$) 薄膜, 并用 FT-IR 光谱仪测试分析 Si—O—Si 伸缩振动模的吸收特性随 x 的变化规律, 求出全氧含量范围($0\leqslant x\leqslant 2.0$) 的比例系数 A_{SiO}; 研究 a-SiO_2 膜中的 Si—O—Si 伸缩振动模和弯曲振动模的 α_{app} 和 I_{SiO} 与膜厚的关系, 并讨论 Si—O—Si 伸缩振动模和弯曲振动模的红外吸收特点.

2 实验

样片是用卧式 PECVD 沉积设备制作的, 反应室简图如图 1 所示. 样品基板是单晶硅(c-Si) 片, 以 SiH_4 和 O_2 为气体原料, 并将 SiH_4 气流流量固定在 1.5sccm, 改变[O_2]/[SiH_4] 的流量比(0—1.5) 以得到不同的氧含量 x 的薄膜. 反应压力为 1.26Pa, 13.56MHz 的射频源(RF) 功率固定在 10W, 沉积温度为 300℃. 样品的膜厚为 0.8—1μm. a-SiO_2 系列样品的沉积条件为: 将[O_2]/[SiH_4] 流量比和 SiH_4 的流量分别固定在 1.5 和 1.8sccm, 反应压力 1.26Pa, 沉积温度 300℃, 射频功率 10W. 在以上条件下, 薄膜的淀积速度为 16±1nm/min. 通过改变沉积时间以得到膜厚 0.1—1.1μm 的 a-SiO_2 薄膜. 薄膜沉积之前, 为去除基片表面的水气和其它污染, 用氢气等离子体进行表面进行清洗. 条件为: 时间 15min, 压力 13.3Pa, RF 功率 5W.

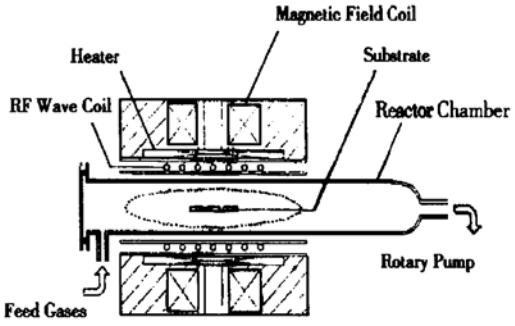

图 1 PECVD 反应室示意图

FIG. 1 Schematic of the Reaction Chamber of PECVD

用电子探针微分析仪(EPMA) 测试 a-SiO_x : H 薄膜中的氧含量 x, 并用 c-Si 和石英(SiO_2) 作标准样品. 另外, 还用 X 射线光电子能谱仪(XPS) 通过测定 Si2p 和 O1s 能谱, 校正 x 值. XPS 测试用样片是淀积在 c-Si 上, 厚度约 50nm 的 a-SiO_x : H 薄膜样片. 红外吸收分析是用傅里叶变换红外吸收仪(Nicolet 50X) 测试的, 入射光垂直于样片表面. 测试方法是先后测试 c-Si 基片和样片的吸收谱, 然后相除得到 a-SiO_x : H 薄膜的吸收光谱. 在充分考虑到无吸收光谱的基线后, 决定 a-SiO_x : H 的吸收光谱的基线[10,11].

3 实验结果

3.1 沉积速率及氧含量与[O_2]/[SiH_4] 流量比的关系

图 2 是 a-SiO_x : H 薄膜的沉积速率及氧含量 x 与[O_2]/[SiH_4] 流量比的依赖关系曲线. 当[O_2]/[SiH_4] = 1.2 时, 薄膜的 x 值达到化学配比 2.0; 当[O_2]/[SiH_4] > 1.2, 氧含量 $x=2.00\pm0.05$ 保持不变, 但沉积速率快速下降. 这是由于 O_2 流量较小时, 增加的 O_2 大部参加与 SiH_4 气体的反应形成 Si—O—Si 键, 使薄膜中的氧含量增加. 当 O_2 流量

增加，使 x 值增加到化学配比 2.0 后，增加的 O_2 不再参加与 SiH_4 的反应. 这时，由于反应气体压力(1.26Pa)一定，因此增加的 O_2 使得反应室中的 SiH_4 气体的相对浓度下降，从而沉积速率快速下降.

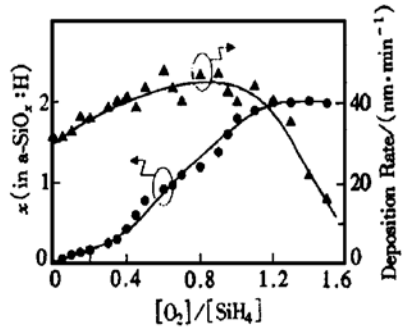

图 2　a-SiO_x：H 薄膜的沉积速率及氧含量 x 与[O_2]/[SiH_4]体积流量比的依存关系

FIG. 2　Deposition Rate and O Content x for a-SiO_x：H Films as a Function of the Gas Volume Ratio of [O_2]/[SiH_4]

3.2　a-SiO_x：H 红外光谱

图 3 是 a-SiO_x：H(x = 0.16)的 IR 透射光谱图. 图中的箭头表明了 Si—O—Si 和 Si—H 键的特征吸收峰. 按照 Lucovsky 等人的研究[4,11]，a-SiO_x：H 膜中 Si—H 伸缩以及弯曲振动模的吸收峰分别出现在 2000—2300cm^{-1}以及 600—900cm^{-1}

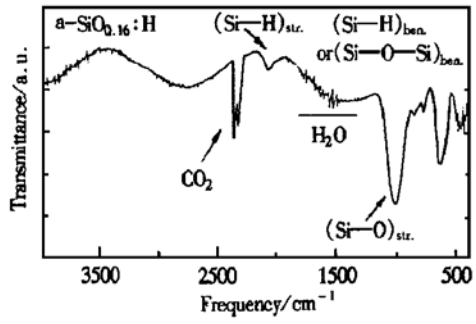

图 3　a-SiO_x：H(x = 0.16)薄膜的 FT-IR 透射谱图

FIG. 3　FT-IR Spectrum for a-SiO_x：H Films with x = 0.16

范围内；Si—O—Si 伸缩、弯曲以及摇摆振动模的吸收峰分别出现在 950—1100cm^{-1}，600—800cm^{-1}，以及 500cm^{-1}附近. 因 3500cm^{-1}附近无 O—H(属于 Si—OH 和 H—OH 分子团中)伸缩振动模的吸收峰出现[12]，因此根据 FT-IR 的测试精度，可以认为 O—H 键的密度约低于 $10^{20}cm^{-3}$. 有关 Si—H 伸缩和弯曲模的特性，已在以前的论文中已详细讨论过[13]. 在此主要讨论 Si—O—Si 键的红外吸收特性.

图 4 为 x = 0.16, 0.92, 2.0 的薄膜在 400—1600cm^{-1}范围内的 IR 吸收谱图. 从图中可见，1050cm^{-1}附近的 Si—O—Si 伸缩吸收峰随 x 的增大向高波数方向移动，并且在 1150cm^{-1}附近出现一个较宽的吸收峰. 在 a-SiO_2 中[14]，即 Si(O_4)结构单元中，有两种 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰出现：(1)相邻氧原子在同一相中的非对称伸缩吸收(AS_1)；(2)和 AS_1 中的氧原子不同相的非对称伸缩振动吸收(AS_2). 由此，1050cm^{-1}和 1150cm^{-1}的吸收带可分别归类于 AS_1 和 AS_2 吸收带.

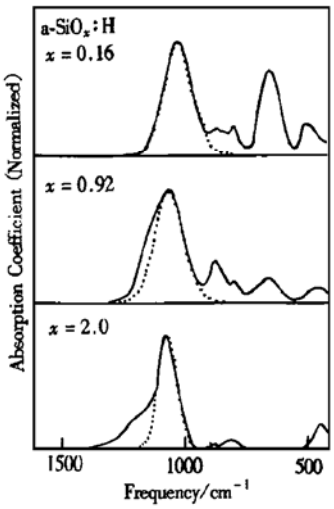

图 4　a-SiO_x：H (x = 0.16, 0.92, 2.0) 薄膜在 400—1600cm^{-1}范围内的吸收谱图　点线是用高斯分布函数对主吸收峰计算机模拟的结果

FIG. 4　Absorbance Spectra over the Range of from 400 to 1600cm^{-1} for a-SiO_x：H Films with x = 0.16, 0.92 and 2.0　The broken line is the result of a curve-fitting analysis assuming a Gaussian shape for the main peak.

图 5(a)是 AS_1 吸收带的半幅度(FWHM)和 x 的依赖关系. 从图可见，在 x = 1.0 附近，FWHM 的值最大. 这一结果说明，在本研究中的沉积条件下制备的薄膜中，Si 和 O 原子是均匀结合的[15].

AS_1 与 AS_2 吸收带的吸收强度之和 I_{sum}，以及 AS_1 吸收带的吸收强度 I_{AS_1} 与薄膜中的 Si 原子密度 N_{Si} 的比值和 x 的依赖关系如图 5(b)所示. I_{AS_1} 值是图 4 所示用高斯函数在计算机上模拟后求出的. 因为

a-SiO_x：H 中的 Si 密度 $N_{Si}(x)$ 随 x 减小，因此设定 $N_{Si}(x)=(5-1.25x)\times10^{22}cm^{-3}$. 此关系是按照 a-Si 中 Si 原子的密度 $5\times10^{22}cm^{-3}$，以及 a-SiO_2 中 Si 密度 $2.5\times10^{22}cm^{-3}$ 而推定的. 从图中可发现 $I_{sum}/N_{Si}(x)$ 在 $x=0$—2.0 范围内和 x 成比例关系. 而当 $x>0.6$ 时，随 x 的增大 I_{AS_1}/N_{Si} 值的增加速率变小. 从 $I_{sum}/N_{Si}(x)$ 和 x 的比例关系，可求出式(1)中的比例系数 $A_{SiO}=1.48\times10^{19}cm^{-2}$. 考虑到 I_{sum} 实验值的误差，本研究中的 A_{SiO} 值的精度范围为±5%.

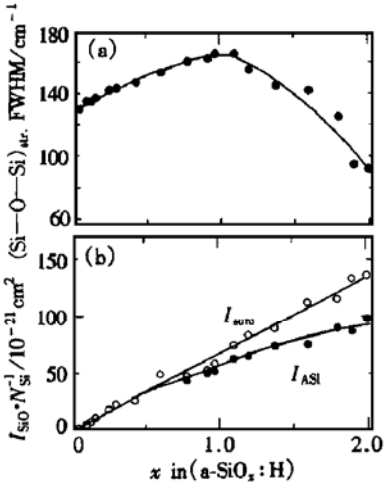

图 5 (a) AS_1 吸收带的半幅度(FWHM) (b) AS_1 与 AS_2 吸收带的吸收强度之和 I_{sum}，以及 AS_1 的吸收强度 I_{AS_1} 和薄膜中的 Si 原子密度 N_{Si} 的比值和 x 的依赖关系. I_{AS_1} 是如图 4 所示由计算机模拟而求得的；(b) 中的直线是由对实验点用最小二乘法而求得的，线性拟合关联系数 γ^2 为 0.96.

FIG. 5 (a) Values of the FWHM of Main Peak (AS_1) and (b) Ratio Between Sum of Absorbance Intensities of both AS_1 and AS_2 Bands, I_{sum}, and that of AS_1 Band, I_{AS_1}, Determined by Fitting the Absorption Spectra Shown in FIG. 4 to Density of Si Atoms in a-SiO_x：H Films, N_{Si}, as a Function of x The straight line is the result of least-square fit on the experimental data, and the quality of the linear fit is given by the value of the correlation factor γ^2.

3.3 a-SiO_2 红外光谱

图 6 是 0.67μm 膜厚的 a-SiO_2 在 400—4000cm^{-1} 范围的 IR 透射光谱图. 在 2.2 节中已有说明，1000—1100cm^{-1} 和 800cm^{-1} 附近的吸收峰分别是 Si—O—Si 键的伸缩振动和弯曲振动吸收峰. Si—O—Si 的摇摆振动吸收峰出现在 500cm^{-1} 附近. Si—H 和 O—H 键的伸缩振动吸收带应是分别在 2000—2300cm^{-1} 以及 3300—3650cm^{-1} 处. 从图 6 中，可知没有明显的 Si—H 和 O—H 键吸收峰，因此 Si—H 和 O—H 键的密度均在 $10^{20}cm^{-3}$ 以下. 本研究中的其他 a-SiO_2 样片的 FT-IR 谱图中，也同样没有发现明显的 Si—H 和 O—H 键吸收峰.

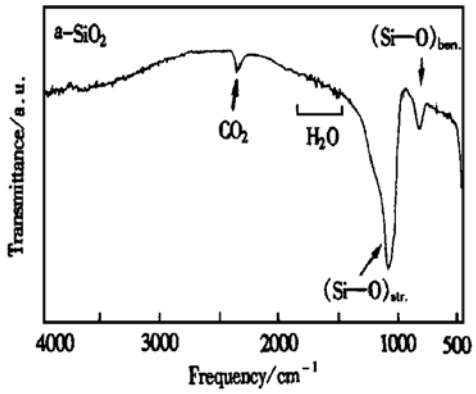

图 6 膜厚 $d=0.67\mu m$ 的 a-SiO_2 薄膜 FT-IR 透射谱图

FIG. 6 FT-IR Spectrum for a 0.67μm Thick a-SiO_2 film

图 7 是膜厚 0.16、0.32、0.67μm 样片在 400—1600cm^{-1} 范围的吸收谱图. 从图中可发现，1050cm^{-1} 附近的 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰，随着膜厚递增逐渐向高波数方向漂移，并且 1150cm^{-1} 处的较宽的吸收峰相对 1050cm^{-1} 吸收峰逐渐变大. 根据 2.2 节中的讨论，1050cm^{-1} 和 1150cm^{-1} 吸收带分别归属于 AS_1 和 AS_2 吸收带. 在前一篇论文中我们已讨论了 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰随着膜厚递增而漂移的问题[16]. 在此，主要讨论吸收带的积分吸收强度 I_{SiO}、表观吸收系数 α_{app} 和膜厚 d 的关系.

图 8 是 800cm^{-1} 和 1050cm^{-1} 吸收峰的 α_{app} 和 d 的关系. 如图所示 800cm^{-1} 和 1050cm^{-1} 吸收峰在 0—1.1μm 的范围内 α_{app} 和 d 成正比：$\alpha_{app}=kd$，求得比例系数 k，分别为 3.2×10^3 和 $2.9\times10^4cm^{-1}$.

图 9(a) 是 800cm^{-1} 吸收带的吸收强度 I_{800} 曲线，(b) 是 AS_1 和 AS_2 吸收带的吸收强度之和 I_{sum}，以及 AS_1 吸收带的吸收强度 I_{AS_1} 与 d 的关系. I_{AS_1} 的值是如图 7 所示用高斯分布函数对 1050cm^{-1} 的主吸收峰作计算机模拟后求得的. 如图 9(b) 所示，I_{sum} 值和 d 成正比，而 I_{AS_1} 的值随 d 的增加而缓慢地增大. 和 Si—O—Si 伸缩振动模的积分强度形成对比的是 I_{800} 值不随 d 变化.

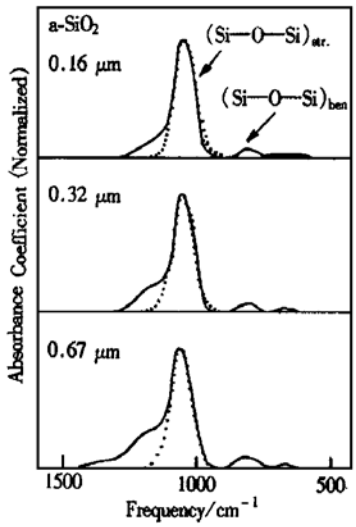

图 7　膜厚为 0.16、0.32 和 0.67μm 的 a-SiO_2 膜在 400—1600cm^{-1}范围内的吸收谱图　点线是用高斯分布函数对主吸收峰计算机模拟的结果

FIG. 7　Vibrational Spectra over the 400—1600cm^{-1} Range for a-SiO_2 Films with Film Thickness of 0.16, 0.32 and 0.67μm　The broken line is the result of a curve-fitting analysis assuming a Gaussian shape for the main peak.

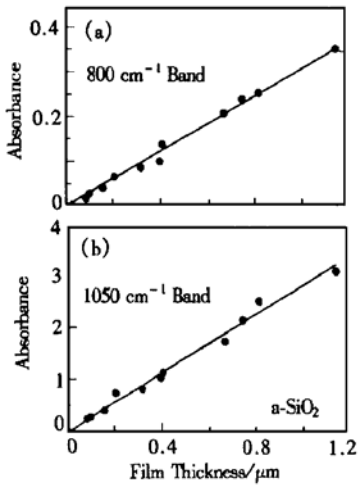

图 8　(a) 800cm^{-1}和(b) 1050cm^{-1}吸收峰的表观吸收系数 α_{app}与 a-SiO_2 膜厚的关系

FIG. 8　The Apparent Absorbance, α_{app}, for (a) 800cm^{-1} and (b) 1050cm^{-1} Bands as a Function of a-SiO_2 Film Thicknes

4　讨论

从图 5(b)，我们得到了 x 在 0—2.0 全范围内的氧含量比例系数 $A_{SiO} = 1.48 \times 10^{19} cm^{-2}$，用此系数，并根据式(1)可快速方便地求出 a-$SiO_x$：H 膜中的氧原子含量. 值得注意的是当 $x < 0.6$ 时，A_{SiO}值和 AS_1 相关联；当 $x > 0.6$ 时，A_{SiO}值和 AS_1 及 AS_2 两者都相关. 比较表 1 中的结果，我们可以发现，本研究中的 A_{SiO}值和其它研究者所得到的值有差异. 其原因可能是由于 x 的范围不同，以及实验误差所造成的.

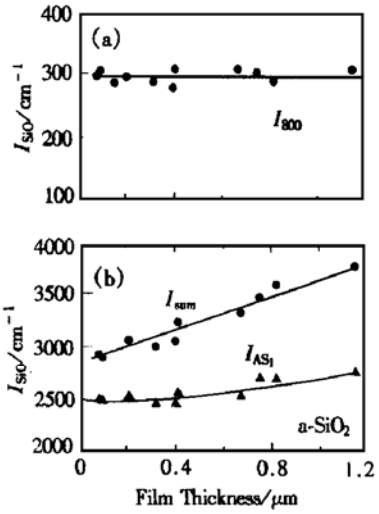

图 9　(a) Si—O—Si 弯曲振动模的吸收积分强度 I_{800}，(b) AS_1 和 AS_2 吸收带的吸收积分强度之和 I_{sum}和由图 7 所示计算机模拟后得到的 AS_1 吸收带的积分强度 I_{AS_1}和 a-SiO_2 膜厚的关系

FIG. 9　Integrated Intensities for (a) Si—O—Si Bending Mode, I_{800} and (b) That for Sum of Both AS_1 and AS_2 Bands, I_{sum}, and for AS_1 Band, I_{AS_1}, Determined by Fitting the Absorption Spectra Shown in FIG. 7, as a Function of a-SiO_2 Film Thickness

按照众所周知的总和法则(Sum-rule)[17]，A_{SiO}可表述为：

$$A_{SiO} = cn\mu\omega/2\pi^2 e^{*2} \quad (cm^{-2}) \qquad (4)$$

其中　c 是光速；n 是薄膜的折射率；μ 是 Si—O 键的有效质量；ω 是 Si—O—Si 伸缩振动频率；e^* 是 Si—O 键的有效电荷. 从实验可得 $n\omega$ 的乘积值，当 x 从 0 增加到 2.0 时，而从 3430cm^{-1}减少到 1588cm^{-1}[13]. 因此，我们推断 a-SiO_x：H 薄膜中的 Si—O 键的有效电荷 e^* 值随着 x 的增加而减少，使得 A_{SiO}值在整个 x 范围内保持为常数. Winer 等人[18]认为 e^* 是和 Si—O 键的键长及 Si—O—Si 的

夹角的杂乱性相关. 杂乱性增加将使 e^* 的数值增大. 按照这个理论模型, 我们可以推测由于氧原子较硅原子呈较大的负电性, Si—O 键的结合能比 Si—Si 键的结合能大. 随着 a-SiO_x ∶H 中的氧原子含量的提高, Si—O 键长、Si—O—Si 键角的杂乱性将会减少, 从而使 e^* 的数值减少, 因此 A_{SiO} 为常数.

从图 8 所示 a-SiO_2 膜的 800cm^{-1} 和 1050cm^{-1} 吸收峰的表观吸收系数 α_{app} 和膜厚 d 的比例关系, 我们分别求得比例系数 k 为 3.2×10^3 和 2.9×10^4cm^{-1}. Wong[9] 测试了在 450℃的温度下用热 CVD 法沉积的 a-SiO_2 薄膜的 α_{app} 和 d 的关系, 得到 800cm^{-1} 和 1050cm^{-1} 吸收峰的 k 值分别为 2.4×10^3 和 2.5×10^4cm^{-1}, 并且发现将薄膜在 800℃温度、15min 的条件下热处理后, k 值分别增大为 3.4×10^3 和 3.4×10^4cm^{-1}. 另外, 高温(1000℃) 热氧化 a-SiO_2 薄膜的 1050cm^{-1} 吸收峰的 k 值为 3.5×10^4cm^{-1}[8]. 一般认为低温下沉积的薄膜经高温热处理后, 膜中的缺陷态密度会降低, 致密性增强. 由此可见, k 系数的大小也反映了薄膜的质量, 即如果薄膜致密性好, 缺陷态密度低, 则 k 系数大. 比较上述 k 值, 发现本研究得到的 k 值较热 CVD SiO_2 膜的值大, 但比高温热氧化膜的值小.

图 8 的结果还表明 FT-IR 也可用于测定 PECVD a-SiO_2 的膜厚. 如果已知某一条件下制备的 a-SiO_2 的 800cm^{-1} 或 1050cm^{-1} 吸收峰的系数 k 系数, 用 FT-IR 测得 α_{app} 后, 用 α_{app} 和 d 的比例关系即可求得其膜厚. 值得注意的是 k 值随薄膜制备条件的变化而变化.

由于 PECVD a-SiO_2 膜的 A_{SiO} 值和膜厚无关[19], 因此由式(2) 可知 I_{SiO} 的值与 a-SiO_2 膜中的 Si—O—Si 键的密度 N_{SiO}, 即膜的致密性也有关. 图 9(a) 实验结果表明薄膜的致密性随膜厚的递增无变化. 而 I_{sum} 和 I_{AS_1} 随膜厚递增而增加的实验结果(图 9(b)) 也许是由为 AS_2 吸收带较宽, 它的吸收强度相对 AS_1 吸收带随着 d 的递增而增加较快(图 7) 的缘故.

AS_2 吸收带随膜厚的递增而增强的起因以及其关联因素, 现在仍是讨论的重点. Kirk[15] 认为 AS_2 吸收带和 a-SiO_2 中的化学结合结构的杂乱程度有关, 并且和 AS_1 吸收带互相是有关联的. 如果 a-SiO_2 结构的杂乱程度增加, AS_2 吸收带的吸收强度就会增加, 同时 AS_1 吸收带的吸收强度变小, 而 AS_1 和 AS_2 的吸收强度之和保持不变. 显然, 这个理论模型和图 5(b) 的结果相吻合, 但和图 9(b) 中的 I_{sum} 和 I_{AS1} 同时随膜厚的递增而增大的实验结果不合. 最近, Martinet 等人[20] 在硅片上用热氧化法生长了 a-SiO_2, 测试研究了 Si—O—Si 伸缩振动模与膜厚(< 500nm) 的依存关系. 通过比较理论和实验上得到的 Si—O—Si 伸缩模的吸收波形以及峰值的变化, 发现由于多重反射效应(纯几何效应) 会引起 AS_2 吸收强度的增加. 总之, AS_2 吸收带的相关因素我们将作进一步的研究探讨.

5 结论

本研究用 PECVD 法制备了 a-SiO_x ∶H($0\leqslant x\leqslant2.0$) 薄膜, 并用傅里叶红外光谱(FT-IR) 测试分析了的薄膜中的 Si—O—Si 键的红外吸收特性, 得出如下结论.

Si—O—Si 键伸缩振动模在 1050cm^{-1} 和 1150cm^{-1} 附近有两个吸收峰, 而 Si—O—Si 键的弯曲振动模在 800cm^{-1} 附近有一个吸收峰. a-SiO_x ∶H 膜的 1050cm^{-1} 和 1150cm^{-1} 吸收带的吸收强度之和 I_{sum} 与薄膜中的 Si 原子密度 N_{Si} 之比 I_{sum}/N_{Si} 在 $x=0$—2.0 的范围内和 x 成正比. 求得氧含量比例系数 A_{SiO}(Si—O 谐振子强度的倒数) 为 1.48×10^{19}cm^{-1}. 另外, a-SiO_2 薄膜中 800cm^{-1} 和 1050cm^{-1} 吸收峰的表观吸收系数 α_{app} 被发现和膜厚 d 成正比: $\alpha_{app}=kd$, 吸收比例系数 k 分别为 3.2×10^3 和 2.9×10^4cm^{-1}. 比较发现 k 值的大小和 a-SiO_2 薄膜的密度密切相关. 利用上述比例系数, 可快速简便地用非破坏性的 FT-IR 测定 PECVD a-SiO_x ∶H 的氧含量 x 以及 a-SiO_2 的膜厚 d.

参考文献

[1] K. Hubner, J. Non-Cryst. Solids, 1980, **35/36**: 1011—1014.

[2] J. J. Chang, Proc. IEEE, 1976, **64**: 1039—1042.

[3] N. Shibada, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, **30**: 997—1001.

[4] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler and W. Czubatyi, Phys. Rev., 1983, **B28**: 3225—3233.

[5] B. G. Yacobi, R. W. Colins, G. Moddle, P. Viktorovitch and W. Paul, Phys. Rev., 1981, **B28**: 5907—5912.

[6] F. Stolze, M. Zecharias, S. Schippel and B. Garke, Solid State Commun., 1993, **87**: 805—808.

[7] G. Suchanech, O. Steinke, B. Alhallani and K. Schade, J. Non-Cryst. Solids, 1994, **169**: 29—36.

[8] J. E. Dial, R. E. Gong and J. N. Fordemwalt, J. Electrochem. Soc., 1968, **115**: 326—327.
[9] J. Wong, J. Appl. Phys., 1973, **44**: 5629—5630.
[10] N. Maley, Phys. Rev., 1992, **B46**: 2078—2085.
[11] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Langford and N. Maley, Phys. Rev., 1992, **B45**: 13367—13377.
[12] D. V. Tsu, G. Lucovsky and B. N. Davison, Phys. Rev., 1989, **B40**: 1795—1804.
[13] L. He, T. Inokuma, Y. Kurata and S. Hasegawa, J. Non-Cryst. Solids, 1995, **185**: 249—261.
[14] C. T. Kirk, Phys. Rev., 1988, **B38**: 1255—1273.
[15] S. Hasegawa, L. He, T. Inokuma and Y. Kurata, Phys. Rev., 1992, **B46**: 12487—12484.
[16] HE Lenian, Properties of Plasma-Deposited Amorphous SiO_2 Films, Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2000, **20**(4): 247[何乐年, 真空科学与技术学报, 2000, **20**(4): 247].
[17] S. O. Sari, P. Smith Hollingswortth and H. Oona, J. Phys. Chem. Solids, 1978, **36**: 975—960.
[18] K. Winer and M. Cardona, Solid State Commun., 1986, **60**: 207—211.
[19] L. He, T. Inokuma and S. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys., 1996, **35**: 1873—1879.
[20] C. Martinet and R. A. B. Devine. J. Appl. Phys., 1995, **77**: 4343—4348.

Plasma-Enhanced Vapor Deposition Amorphous SiO_x：H($0 \leqslant x \leqslant 2.0$) Films by Infrared Absorption Spectroscopy*

HE Le-nian

(*Department of Information and Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou* 310027, *China*)

Abstract: Amorphous SiO_x ($0 \leqslant x \leqslant 2.0$) films were deposited at 300℃ by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using SiH_4-O_2 mixtures. The properties of infrared (IR) absorption for Si—O—Si bonds have been investigated. Two characteristic absorption peaks at around 1050 and 1150cm^{-1} arise from Si—O—Si stretching mode, and one absorption peak at around 800cm^{-1} from Si—O—Si bending mode. It is found that I_{sum}/N_{Si} ratio, of the sum of the absorption intensities for both 1000 and 1150cm^{-1} bands to the density of Si atoms increases linearly with x when x increasing from 0 to 2.0. The proportionality coefficient A_{SiO} (inverse of the oscillator strength) of the Si—O—Si stretching mode is obtained to be $1.48 \times 10^{19}cm^{-2}$. On the other hand, the apparent absorbance α_{app}, in a-SiO_2 films is found linear with the increasing film thickness d as $\alpha_{app} = kd$, for both 800cm^{-1} and 1050cm^{-1} bands. The proportionality coefficients k for 800 and 1050cm^{-1} bands are obtained to be 3.2×10^3 and $2.9 \times 10^4 cm^{-1}$. By comparison with the values of k reported in other papers, it indicates that k value is closely related to the film density. With the values of A_{SiO} and k above-mentroned, the O content in a-SiO_x：H and film thickness for a-SiO_2 can be determined nondestructively using IR absorption techniques.

Key words: PECVD; amorphous SiO_x：H films; infrared spectroscopy; Si—O—Si bonds
PACC: 8115H; 7830
Article ID: 0253-4177(2001)05-0587-07

* Project Supported by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars of State Education Ministry.
HE Le-nian male, was born in 1962. He is currently an associate professor. His research areas are the physics and technologies of Si-based films and devices.

Received 29 March 2000, revised manuscript received 5 June 2000
©2001 The Chinese Institute of Electronics