

衬底温度对直接光 CVD SiO₂ 薄膜特性的影响

刘玉荣¹ 杜开瑛² 李观启¹

(1 华南理工大学应用物理系, 广州 510640)

(2 四川大学物理系, 成都 610064)

摘要: 采用以低压氙(Xe)气激发真空紫外光作光源,以 SiH₄ 和 O₂ 作反应气体的直接光 CVD 技术淀积 SiO₂ 薄膜. 通过椭圆偏振法、红外光谱法、C-V 特性法对不同衬底温度下淀积的 SiO₂ 薄膜的特性进行研究. 结果表明: 衬底温度在 40~ 200℃ 范围内, 薄膜的折射率在 1.40~ 1.46 之间, 在沉积膜的红外光谱中未出现与 Si-H、Si-OH 相对应的红外吸收峰. SiO₂ 薄膜中固定氧化物电荷密度受衬底温度影响较大, 其最小值可达 $1.73 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$.

关键词: 直接光 CVD; SiO₂ 薄膜; C-V 特性

PACC: 0720M; 6855; 8115H

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)08-0825-05

1 引言

氧化硅制备技术是硅基集成电路制造中最重要工序之一. 随着集成度的不断提高, 器件尺寸将逐渐减小, 所要求 SiO₂ 膜的厚度将更薄, 从而 SiO₂ 膜的质量及 SiO₂/Si 界面性质对器件性能的影响更为突出. 传统的热氧化工艺难以克服因高温而带来热缺陷、杂质再分布及金属布线劣化等问题. 近年来, 高质量 SiO₂ 膜的低温制备技术倍受关注, 如热化学气相沉积技术(thermal-CVD), 等离子增强化学气相沉积技术(PECVD)^[1], 光化学气相沉积技术(photo-CVD)^[2,3] 等. 其中, photo-CVD 技术与热 CVD 工艺相比, 衬底温度可大幅度降低; 与 PECVD 技术相比, 不存在因高能带电粒子轰击及溅射而导致衬底、衬底与膜层的界面及生长膜的物理和化学损伤, 故在 SiO₂ 薄膜生长技术中具有一定优势.

在各种光 CVD 技术中, 直接光 CVD 法较简单实用, 也更有潜力. 景俊海等^[4] 曾对 UV-Hg 灯光 CVD SiO₂ 膜工艺及特性进行过研究, 本文采用低压 Xe 气激发真空紫外(VUV)光源, 以 SiH₄ 和 O₂

作为反应气体的 VUV 光直接光 CVD 技术淀积 SiO₂ 膜. 通过椭圆偏振法、红外光谱法、C-V 特性法对沉积 SiO₂ 膜的特性进行研究, 重点讨论衬底温度对生长 SiO₂ 膜特性的影响.

2 实验

以电阻率为 $8\Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型(100)单晶硅片作为衬底, 采用 VUV 光直接光 CVD 技术生长 SiO₂ 膜^[5]. 淀积 SiO₂ 膜的典型工艺条件是: 反应总气压为 266.6Pa, 衬底温度为 40~ 200℃, SiH₄ 与 O₂ 的分压比为 0.7~ 0.8, 氙气气压为 26.7Pa, VUV 光源阳极电流为 120~ 140mA. 采用椭圆偏振法、红外光谱法、C-V 特性曲线等测试方法对不同衬底温度下淀积的 SiO₂ 膜的特性进行测试.

3 结果与讨论

图 1 是总气压 P_0 为 266.6Pa, SiH₄ 与 O₂ 的分压比为 0.7~ 0.8, 淀积时间为 25min 的光 CVD SiO₂ 膜的淀积速率与衬底温度之间的关系. 由图可

刘玉荣 男, 1968 年出生, 讲师, 现从事半导体器件与微电子学研究.

杜开瑛 女, 1936 年出生, 教授, 现从事半导体器件研究.

李观启 男, 1940 年出生, 教授, 现从事半导体器件与微电子学研究.

2001-05-20 收到, 2002-04-09 定稿

知,在衬底温度低于 110°C 时,淀积速率随温度的升高而不断增大.当衬底温度超过 110°C 时,淀积速率开始减小.这是因为衬底温度较高时,反应过程中形成的无效分子引起的气相反应变得更为明显,使到达衬底表面的有效气流密度减小.可以计算出在衬底温度低于 110°C 时淀积 SiO_2 膜的激活能约为 0.049eV .这一值比所报道的其它直接光 CVD SiO_2 膜都低^[6,7].

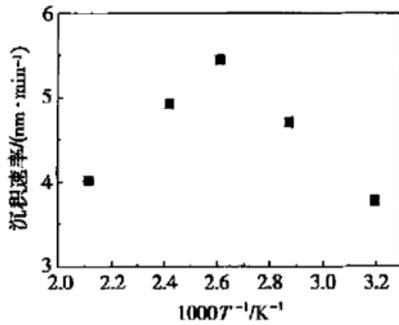


图1 沉积速率与衬底温度的关系

Fig. 1 Deposition rate versus substrate temperature

图2表示了 SiO_2 膜的折射率与衬底温度间的关系.由图可知,衬底温度低于 110°C 时,折射率随衬底温度降低而减小.这说明在低衬底温度下淀积的 SiO_2 膜针孔较多,致密度较小.当衬底温度高于 110°C 时, SiO_2 膜的折射率趋于饱和值 1.46.

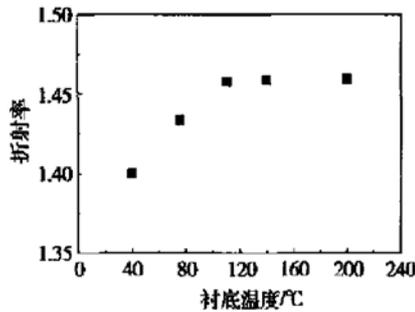


图2 SiO_2 膜的折射率与衬底温度的关系

Fig. 2 Refraction of SiO_2 film versus substrate temperature

图3给出了总气压为 266.6Pa , SiH_4 与 O_2 的分压比为 0.7 时,不同衬底温度下淀积的 SiO_2 膜的红外透射谱.由图3可知,不同衬底温度下淀积的 SiO_2 膜,其红外光谱都呈现一较强的 Si-O 伸缩振动模所对应的吸收峰,波数位置在 $1054\sim 1069\text{cm}^{-1}$ 之间,在 808cm^{-1} 处出现 Si-O 弯曲振动模吸收峰.此外,在 840cm^{-1} 附近存在一较弱的吸收峰,此峰可

能的来源为 Si-H 或 SiO_2 薄膜中不完整结构 Si_2O_3 、 SiO .通过 400°C 下的 N_2 气氛中 3h 退火处理,此峰无明显变化,说明其与 Si-H 无关^[7,8],而是来源于 SiO_2 薄膜中 Si_2O_3 、 SiO 不完整结构.同时,在各种衬底温度下淀积的 SiO_2 膜中与 Si-OH 相对应的吸收峰也未观察到.而采用 Hg 灯作光源,以 SiH_4 与 O_2 作反应气体所淀积的 SiO_2 膜中,即使衬底温度在 200°C 以上也可观察到 Si-H 、 Si-OH 所对应的红外吸收峰^[7].可以认为这与采用的光源不同有关.采用低压 Xe 气激发真空紫外光作光源时,其特征峰波长为 147nm ,而 Hg 灯作光源时两个特征峰分别为 185nm 和 254nm .因此,前者在进行光分解时产生的激发态氧 $\text{O}(^1\text{D})$ 要比后者多.大量的激发态氧 $\text{O}(^1\text{D})$ 存在,易于与 Si-OH 反应生成易挥发的 H_2O ,而与其与 Si-H 反应时,或是在 Si 与 H 原子间插入 O 原子形成 Si-OH ,或是 H 原子分离,留下 Si 悬挂键,同时产生一个 OH 基团,从而使 SiO_2 膜中 Si-H 、 Si-OH 消失.

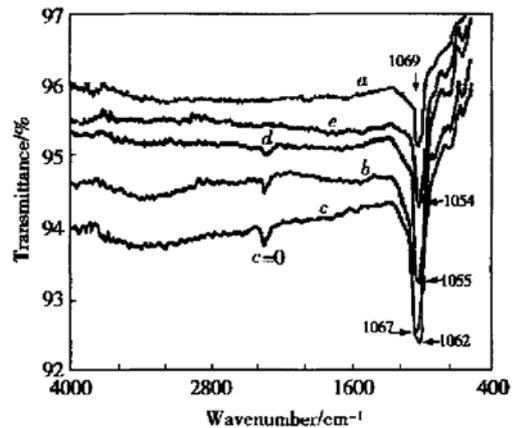


图3 不同衬底温度淀积的 SiO_2 膜的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of SiO_2 thin-films deposited at various substrate temperature a: 40°C ; b: 75°C ; c: 110°C ; d: 140°C ; e: 200°C

从图3还可看出,不同衬底温度下淀积的 SiO_2 膜,其 Si-O 伸缩振动模对应的吸收峰峰位也不尽相同.随着衬底温度降低, Si-O 伸缩振动吸收峰向高波数方向移动.衬底温度为 40°C 时, Si-O 伸缩振动模吸收峰在 1069cm^{-1} 附近,在室温下甚至可达 1080cm^{-1} .而衬底温度增至 200°C 时, Si-O 伸缩振动模吸收峰移至 1054cm^{-1} 处.由文献[9]所得出的 O-Si-O 伸缩振动频率与 SiO_x 膜中 x 值间的关系可知, Si-O 伸缩振动模吸收峰的波数越高, SiO_x 中

氧原子的含量越高. 这说明在采用 VUV 光 CVD 技术淀积 SiO₂ 膜的工艺中, 衬底温度较高时, 淀积膜中存在一定量的氧空位. 衬底温度降低, 氧原子的含量明显增加. 根据文献[9], 当 SiO_x 膜中 Si—O 伸缩振动模对应的红外吸收峰位于 1075cm⁻¹时, x 才等于 2. 然而, 这种对应关系还因成膜方法及成膜时工艺条件的不同有所偏离^[10], 故只根据红外吸收谱情况还不能完全认定所沉积 SiO_x 膜中 x 一定小于 2. 从后述的有关 $C-V$ 特性滞后曲线的讨论可知, 在较低衬底温度下, 这种氧原子含量的增加并未形成结构完整的 SiO₂ 膜, 而是仍以一种缺陷的形式存在. 在室温下, Si—O 伸缩振动模红外吸收峰位可达 1080cm⁻¹, 可以推论在极低温度下, 用 VUV 光 CVD 技术淀积的 SiO₂ 膜明显地存在过剩氧.

为进一步讨论 SiO₂ 膜的特性随衬底温度的变化关系, 对样品进行 MOS 二极管结构的高频 (1MHz) $C-V$ 特性测试. 图 4 为 CTG-1 型高频 $C-V$ 特性测试仪和 $X-Y$ 记录仪的测试曲线.

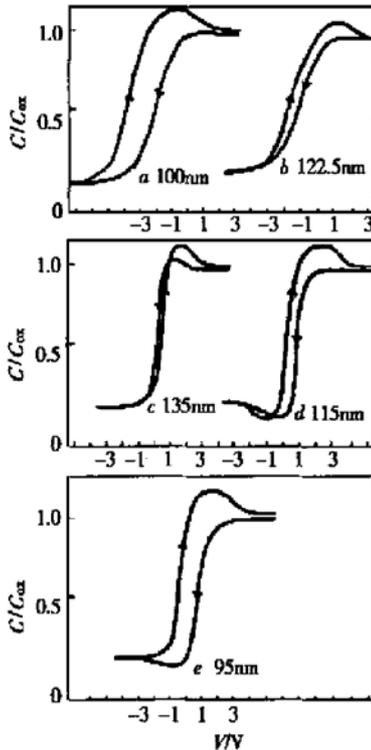


图 4 不同衬底温度下淀积出 SiO₂ 膜的高频 $C-V$ 特性
Fig. 4 Capacitance-voltage characteristics of MOS diode whose oxide films being deposited at various substrate temperatures a: $T_{\text{sub}}=180^{\circ}\text{C}$; b: $T_{\text{sub}}=140^{\circ}\text{C}$; c: $T_{\text{sub}}=110^{\circ}\text{C}$; d: $T_{\text{sub}}=75^{\circ}\text{C}$; e: $T_{\text{sub}}=40^{\circ}\text{C}$

由图 4 可知, 当衬底温度较低时, 其平带电压为正, 且 $C-V$ 特性曲线都比较陡峭. 这说明在低衬底温度下, Si-SiO₂ 界面的陷阱缺陷态密度较低^[11]. 而衬底温度较高时, 其相应的 $C-V$ 特性曲线中从积累区到反型区的电容变化较缓慢, 说明这时陷阱缺陷态密度较高. 若取 SiO₂ 的相对介电常数为 3.9, 取 $\Phi_{\text{MS}}=-0.3\text{V}$, 用椭圆偏振法测定 SiO₂ 薄膜厚度, 则由图 4 的 $C-V$ 特性曲线可计算出不同衬底温度下 Si-SiO₂ 界面的固定电荷密度的大小, 计算结果如表 1 所示.

表 1 SiO₂-Si 界面固定电荷密度与衬底温度关系
Table 1 Charge density of SiO₂/Si interface versus substrate temperature

衬底温度 /°C	平带电压 /V	固定电荷密度 /10 ¹⁰ cm ⁻²
180	-1.55	2.70×10
140	-0.68	6.73
110	-0.19	-1.73
75	0.93	-1.18×10
40	0.99	-1.59×10

从表 1 可知, 不同衬底温度下光 CVD SiO₂ 膜的界面固定电荷密度都比热 CVD (典型参考值为 $5.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$) 的要小, 其最小值约为 $1.73 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$. 这可以认为是由于: (1) 光 CVD 工艺是一种低温光分解化学反应, 不存在热缺陷. (2) 采用低压 Xe 气激发 VUV 光作光源, 光分解过程产生的大量激发态氧原子 O(¹D), 在反应进行时对衬底表面起到了很好的清洗作用^[12]. (3) 通常 SiO₂ 膜中的 Si—H、Si—OH 键被认为是引起界面电荷的原因之一, 而采用本工艺生长的 SiO₂ 膜中未发现与 Si—H、Si—OH 键对应的红外吸收峰. 而热 CVD SiO₂ 膜即使衬底温度高至 400°C 也有大量的 Si—H 键存在.

从表 1 还可看出, 不同衬底温度下淀积的 SiO₂ 膜, 其 Si-SiO₂ 界面固定电荷呈现出不同的荷电性. 衬底温度较高时, 固定电荷呈正电性. 而衬底温度较低时, 固定电荷呈负电性. 这可认为是衬底温度较低时, SiO₂ 膜中存在大量的过剩氧, 这些过剩氧以非桥联氧的形式存在, 在 Si-SiO₂ 界面附近引起永久的负电荷, 从而导致其固定电荷呈现负电性^[11]. 表 1 还表明, 当衬底温度偏离中间温度区时, 固定电荷密度都有所增加, 且温度偏离越大, 固定电荷密度增加也越多. 这是由于在较高温区, 衬底温度越高, 氧空位也越多, 而在较低温度区时, 衬底温度越低, 过

剩氧也越多. 因而, 可通过改变衬底温度来调整光 CVD SiO₂ 膜中 SiO₂/Si 系统的荷电性, 从而为制作增强型 NMOS 器件提供方便.

由图 4 还可知, 衬底温度太低或太高都会引起滞后电压增大. 衬底温度为 180°C 时, 滞后电压为 1.8V, 衬底温度为 40°C 时, 滞后电压为 1.2V, 而中间温度 110°C 附近处, 滞后电压为 0.2V. 这说明, 在高衬底温度下 *C-V* 曲线滞后与氧空位存在有关, 而在低衬底温度下 *C-V* 曲线滞后与过剩氧相关.

4 结论

采用 VUV 光直接光 CVD 技术, 衬底温度在 40~ 200°C 范围内都能成功地在单晶硅衬底上淀积出接近标准化学计量比的 SiO₂ 膜. 在各种衬底温度下淀积出的 SiO₂ 膜中均未观察到与 Si-H、Si-OH 相对应的红外吸收峰. 衬底温度对 SiO₂ 膜的结构和质量及 Si-SiO₂ 界面特性均有较大的影响. 衬底温度大于 110°C 时, 膜的折射率升至 1.46; 衬底温度在 100~ 120°C 之间, 淀积膜的质量较好, 其固定电荷密度最小值为 $1.73 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; SiO₂/Si 系统中固定电荷在衬底温度高于 110°C 时基本上呈正电性, 而低于 110°C 时基本上呈负电性, 这主要与高衬底温度时 SiO₂ 膜中存在大量的氧空位, 而低衬底温度时 SiO₂ 膜中存在大量的过剩氧有关.

参考文献

- [1] Bao Yun, Jiang Ming, Li Wei, et al. Structural and electrical properties of ultra-thin SiO₂ films fabricated with plasma oxidation technique. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(8): 1011 (in Chinese) [鲍云, 蒋明, 李伟, 等. 等离子体氧化制备超薄 SiO₂ 层的性质. 半导体学报, 2001, 22(8): 1011]
- [2] Zhang Junying, Boyd L W. Low temperature photo-oxidation of silicon using a xenon excimer lamp. Appl Phys Lett, 1997, 71(20): 2964
- [3] Maida O, Yamamoto H, Okada N, et al. Electronic characterization of Si/SiO₂ structure using photo-CVD SiO₂ thin film on atomically flat Si substrate. Appl Surf Sci, 1998, 132: 214
- [4] Jing Junhai. Processing study of photo-CVD SiO₂ thin films deposited by using Hg lamp. Semiconductor Technology, 1989, 5: 40 (in Chinese) [景俊海. UV-Hg 灯光化学汽相淀积 SiO₂ 薄膜的工艺研究. 半导体技术, 1989, 5: 40]
- [5] Du Kaiying, Cheng Yi. Low-temperature growth of silicon dioxide films by VUV light direct photo-CVD method and its properties. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16(4): 303 [杜开瑛, 陈义. 真空紫外光直接光 CVD 法低温生长 SiO₂ 薄膜及其特性. 半导体学报, 1995, 16(4): 303]
- [6] Su Y K, Hung C R, Chou Y C. Low-temperature growth of SiO₂/InP structure prepared by photo-CVD. Jpn J Appl Phys, 1989, 28(9): 1664
- [7] Bergonze P, Boyd L W. Rapid photochemical deposition of silicon dioxide films using an excimer lamp. J Appl Phys, 1994, 76(7): 4372
- [8] Lan W H. Infrared spectroscopic study of mercury-sensitized photo-CVD silicon oxide. Jpn J Appl Phys, 1990, 29(6): 997
- [9] Pai P G, Chao S S, Takagi Y. Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. J Vac Sci Technol, 1986, A4(3): 689
- [10] Morimoto Akiharu, Noriyama Hidetaka. Structure and defects in amorphous Si-O films. Jpn J Appl Phys, 1987, 26(1): 22
- [11] Guo Weilian. Si-SiO₂ interface physics. Beijing: National Defense Industry Publishing House, 1982 [郭维廉. 硅-二氧化硅界面物理. 北京: 国防工业出版社, 1982]
- [12] Licciardello A, Puglisi O, Pignataro S. Effect of organic contaminants on the oxidation kinetics of silicon at room temperature. Appl Phys Lett, 1986, 48(1): 41

Effects of Substrate Temperature on Properties of Silicon Dioxide Thin-Film Deposited by Direct Photochemical Vapor Deposition

Liu Yurong¹, Du Kaiying² and Li Guanqi¹

(1 Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2 Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The direct photo-CVD SiO₂ thin films are deposited by using the SiH₄ and O₂ as the reaction gas and the low pressure Xe excited vacuum ultra-violet(VUV) as the optical source. With ellipsometry, Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), capacitance-voltage(*C-V*) measurements, the properties of the thin films deposited at different substrate temperatures are studied. The result indicates that at the range of substrate temperature from 40 to 200°C, the refractive index of the deposited films is 1.40~ 1.46. There are no infrared absorption peaks related to the Si-H bonding and Si-OH bonding in the thin films. The substrate temperature has great influence on the properties of both the SiO₂ films and the SiO₂/Si interface. The fixed charge density of the SiO₂-Si system is estimated from the *C-V* curve, the minimum value is about $1.73 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Key words: direct photo-CVD; SiO₂ thin-film; *C-V* characteristics

PACC: 0720M; 6855; 8115H

Article ID: 0253-4177(2002)08-0825-05

Liu Yurong male, was born in 1968, lecture. He is engaged in research on semiconductor devices and microelectronics.

Du Kaiying female, was born in 1936, professor. She is engaged in research on semiconductor devices.

Li Guanqi male, was born in 1940, professor. He is engaged in research on semiconductor devices and microelectronics.

Received 20 May 2001, revised manuscript received 9 April 2002

©2002 The Chinese Institute of Electronics