

用氧化多孔硅方法制备厚的 SiO₂ 膜 及其微观分析*

欧海燕 杨沁清 雷红兵 王红杰 余金中 王启明

(中国科学院半导体研究所 集成光电子学国家重点联合实验室 北京 100083)

胡雄伟

(国家光电子工艺中心 北京 100083)

摘要 用氧化多孔硅的方法来制备厚的 SiO₂ 成本低, 省时. 氧化硅膜的厚度, 表面粗糙度和组分这三个参数, 对波导器件的性能有重要影响. 扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和俄歇分析得到: 氧化的多孔硅的膜厚已达 21.2 μm; 表面粗糙度在 1nm 以内, Si 和 O 的组分为 1 : 1.906. 这些结果表明, 用氧化多孔硅方法制备的厚 SiO₂ 膜满足低损耗光波导器件的要求.

关键词: 阳极氧化法, 厚二氧化硅, 硅基二氧化硅光波导器件

EEACC: 4110, 4130, 4140

文章编号: 0253-4177(2000)03-0260-04

Growth and Microanalysis of Thick Oxidized Porous Silicon*

OU Hai-yan, YANG Qin-qing, LEI Hong-bing, WANG Hong-jie,
YU Jin-zhong and WANG Qi-ming

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

HU Xiong-wei

(National Research Center of Optoelectronic Technology, Beijing 100083, China)

Received 12 January 1999, revised manuscript received 5 April 1999

Abstract Oxidizing thick porous silicon into silicon dioxide is a time-saving and low-cost process for producing thick silicon dioxide layer used in silicon-based optical waveguide devices. Thickness, surface roughness and composition are three important parameters and are analyzed by SEM, AFM and Auger,

* 国家自然科学基金资助项目, 项目号: 69896260, 69889701 [Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69896260 and 69889701].

欧海燕 女, 1972 年出生, 博士生, 主要从事硅基二氧化硅无源波导器件的研究.
1999-01-12 收到, 1999-04-05 定稿

giving the results of 21.2 μm in thickness, of 1nm in surface roughness and of 1/1.906 in ratio of silicon to oxygen. These indicate that oxidized porous silicon can meet the requirements for low loss waveguide devices.

Key Words: Anodization, Thick SiO₂ Film, Silicon-Based Optical Waveguide Device

EEACC: 4110, 4130, 4140

Article ID: 0253-4177(2000)03-0260-04

1 引言

用常规的半导体工艺方法,如化学气相沉积法(CVD),溅射法,热氧化法等生长厚的 SiO₂ 膜(> 10 μm)需要很长时间,而且由于硅和二氧化硅的热膨胀系数不同,在热处理时,二氧化硅易从硅衬底的表面剥落或卷曲.当生长的二氧化硅较厚时这种现象更为严重.厚的二氧化硅膜是制备硅基二氧化硅无源光波导器件(路由器,波分复用/解复用器等)必不可少的.这些器件的典型波导参数^[1]:芯区尺寸为 6×6 μm²,上/下包层的厚度分别为 25 μm,芯区和包层的相对折射率差为 0.75%.这些器件与光纤和各种光纤器件的耦合损失很小,易与硅基的微电子和光电子器件集成在同一衬底上,工艺与常规的半导体工艺兼容.因此,它们成为研究热点,而厚 SiO₂ 的生长问题成为首要解决的问题.到目前为止,火焰水解沉积法(FHD)和化学气相沉积法(CVD)是生长厚 SiO₂ 膜的两种主要方法.火焰水解沉积法是一种光纤制备工艺,它需一千多摄氏度的高温,与微电子工艺不兼容.CVD 法是常规的半导体工艺,但需较长时间去沉积厚的 SiO₂ 膜.

我们提出用氧化多孔硅的方法制备厚的 SiO₂ 膜.这种方法易解决龟裂问题和实现掺杂.我们不仅可以用这种方法制备波导的下包层材料,再用其它的方法制备芯区和上包层材料,而且可以通过改变阳极氧化的条件,如电流密度(P型衬底材料),或光照强度(N型衬底材料)等,获得波导的三层材料^[2].我们的目的是用这种方法制备波导的下包层材料.

2 实验

用氧化多孔硅的方法制备厚的 SiO₂ 膜分为两步,首先用阳极氧化方法在硅衬底上形成多孔硅,然后将多孔硅热氧化为二氧化硅.硅片为 P 型,硼掺杂(1 Ω·cm), (100) 向,背面硼扩散形成欧姆接触.硅片的阳极氧化条件为:电解液为氢氟酸和乙醇的混合液,在恒定的电流密度 20 mA/cm² 下阳极氧化 20 min.热氧化在可编程控制的氧化炉中进行,为减少糙化效应的影响,样品先在 300 °C,干氧气氛中预氧化 1 h,然后在湿氧气氛中,900 °C 下进行充分氧化.当温度在 300~ 900 °C 之间变化时,为防止龟裂,升/降温的速率保持在 100 °C/min 以下.

作为光波导器件的下包层材料,膜的厚度、组分和表面粗糙度是一个最重要的参数.理想的下包层材料应:足够厚,以免信号光波通过高折射率的硅衬底泄漏掉;表面平坦,减少光波的散射损耗;组分均匀.如果下包层材料不均匀形成的折射率分布使光场更集中在芯区内传输,则有利于波导材料的传输损耗降低,反之,则是我们不希望的.文献 [3] 证实了氧化的多孔硅材料厚度方向的不均匀形成的折射率分布为前者.

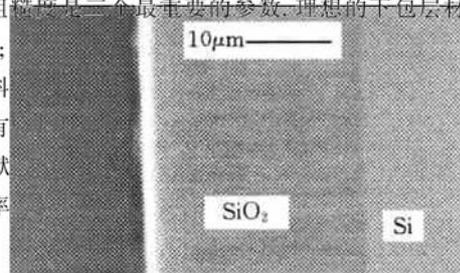


图 1 氧化多孔硅的 SEM 截面图

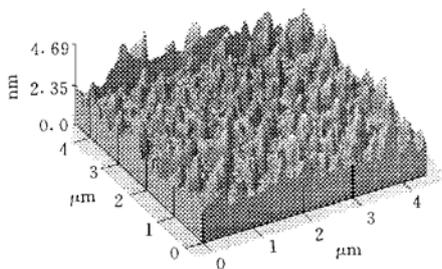
FIG. 1 SEM Cross-Section of 21.2 μm Thick Oxidized Porous Silicon

3 微观分析及讨论

通常用显微镜对多孔硅和氧化硅膜的厚度进行粗测,用

扫描电子显微镜(SEM)进行细测.图1给出了一个氧化的多孔硅样品的截面SEM照片,厚度达 $21.2\mu\text{m}$.通过改变阳极氧化条件(如加大阳极氧化电流,延长阳极氧化时间等),可得到更厚的膜.从图中可看出, SiO_2 和Si衬底有平坦、清晰的界面.

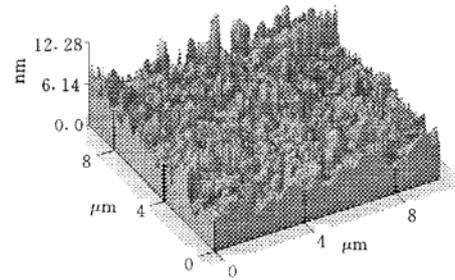
作为对比,图2和图3分别给出了原子力显微镜(AFM)测量的热氧化单晶硅得到的二氧化硅和热氧化多孔硅得到的氧化硅的表面粗糙度的结果.从图表中可看出热氧化硅膜和氧化的多孔硅膜的平均表面粗糙度分别为 0.347nm 和 0.892nm .氧化多孔硅的表面平整度比热氧化硅膜的表面平整度稍差,但两者在同一个量级水平.



均方根粗糙度	平均粗糙度	平均高度	表面积
0.449nm	0.347nm	1.41nm	$20.2\mu\text{m}^2$

图2 热氧化硅膜的AFM表面形貌图表

FIG. 2 Surface AFM of Thermally Oxidized Silicon Layer



均方根粗糙度	平均粗糙度	平均高度	表面积
1.17nm	0.892nm	4.08nm	$100\mu\text{m}^2$

图3 氧化的多孔硅膜的AFM表面形貌图表

FIG. 3 Surface AFM of Oxidized Porous Silicon Layer

此外,还需分析,在我们的氧化条件下,多孔硅是否被氧化完全及氧化硅膜的组分比.用透射电子显微镜(TEM)分析了多孔硅是否被氧化完全,用俄歇能谱来半定量地测量了硅与氧的组分比.

图4(a)给出了硅衬底和氧化的多孔硅膜的TEM衍射图,图4(b)给出了同一硅衬底上的氧化的多孔硅膜的TEM衍射图.图4(a)中的晶体的衍射斑点沿圆周方向被拉长,原因可能有两种:一是单晶硅衬底的局部结构被改变,且微晶尺寸与原子尺寸有相同的量级;二是多孔硅未被完全氧化,仍残存有单晶态的硅,且残存单晶硅的尺寸与原子尺寸有相同的量级.图4(b)中,晶体衍射斑点完全消失,说明,多孔硅已被完全氧化为非晶态的氧化硅.因而确定了图4(a)中衍射斑点的出现及沿圆周方向被拉长的原因为前者.

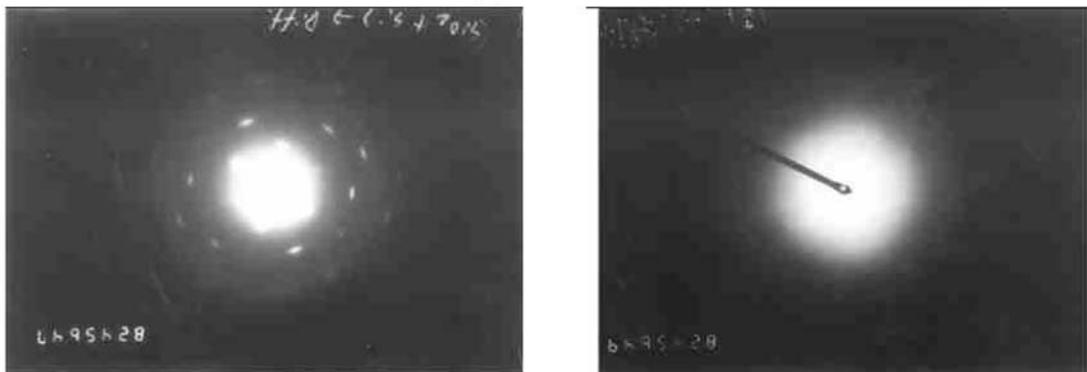


图4 TEM衍射图

(a) 硅衬底和氧化的多孔硅膜的TEM衍射图, (b) 完全氧化的多孔硅的TEM衍射图.

FIG. 4 TEM Diffraction Pattern of (a) Oxidized Porous Silicon with Silicon Substrate, and (b) Oxidized Porous Silicon Layer

因为硅和氧之间存在几种组分比, 所以用俄歇能谱仪半定量地分析了氧化硅膜的组分比. 图 5 示出了氧化的多孔硅的俄歇能谱图. 在 76eV 处峰值的出现对应着氧化硅的存在, 计算得到的硅和氧的比例为 1 : 1.906, 说明氧化多孔硅得到的是稍微有点儿富硅的二氧化硅.

硅和氧的组分对材料的宏观光学参数(如折射率等)有直接影响. 可以控制多孔硅的多孔度, 使多孔硅被完全氧化为二氧化硅, 且二氧化硅间的孔隙尽可能少, 详见文献[4].

4 结论

用氧化多孔硅的方法可得到 21.2 μm 或更厚的二氧化硅膜, 氧化多孔硅的表面粗糙度在 1nm 以内, 可与热氧化硅膜的 0.347nm 相比拟. 在我们的热氧化条件(湿氧, 900 $^{\circ}\text{C}$)下, 21.2 μm 厚的多孔硅已基本被完全氧化为二氧化硅. 多孔硅的热氧化速率比单晶硅的热氧化速率高几个数量级. 用氧化多孔硅方法制备的厚二氧化硅满足制备低损耗光学波导器件下包层材料的要求.

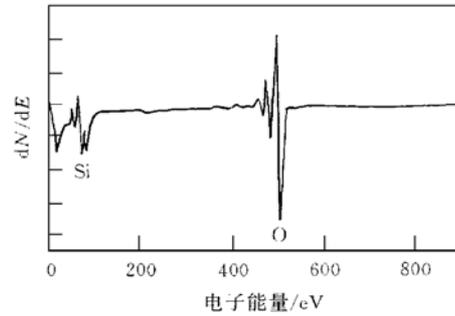


图 5 俄歇能谱图

FIG. 5 Auger Energy Spectrum of Oxidized Porous Silicon Layer

参 考 文 献

- [1] T. Kominato, Y. Ohimori and M. Yasu, *Electron. Lett.*, 1990, **25**(5): 327~ 329.
- [2] H. F. Arrand, T. M. Benson, A. Loni *et al.*, *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 1998, **10**(10): 1467~ 1469.
- [3] Gabriella Maiello, S. La Monica, A. Masini *et al.*, *Thin Solid Films*, 1997, **297**: 311~ 313.
- [4] 欧海燕, 王红杰, 杨沁清, 余金中, 王启明, 硅基上生长厚 SiO₂ 膜的龟裂问题研究, 99' 全国光电子器件与集成技术会议: 深圳, 1999, 372~ 374[OU Hai-yan, WANG Hong-jie, YANG Qin-qing, YU Jin-zhong, WANG Qi-ming, Crage Problem of Thick SiO₂ Film Grown on Si-Based Substrate, 1999 Chinese National Conference on Optoelectronic Devices and Integrated Technology, Shenzhen, China, 1999, 372~ 374(in Chinese)].