

衬底温度对纳米 Si-SiO_x 薄膜 的结构和组分的影响

张仕国 张 伟 袁 骏 樊瑞新

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 本文报道用真空蒸发制备含氧硅薄膜的技术,研究了衬底温度对薄膜结构和组分的影响。实验发现在真空为 5×10^{-3} Pa, 衬底温度在 280~480 °C 范围内,随着温度的提高,薄膜由非晶、转化为纳米晶体,再转化为多晶,氧含量也随着温度的提高而增加,这可能是由硅原子在生长表面迁移率的增加和氧化速率的提高所致。

EEACC: 0520, 0520F

1 引言

硅光电子集成中一个不可缺少的部份是硅或硅异质结构的发光,同时硅的发光对制作低成本的发光器件也有重要的意义,因此近年来,这方面已成为光电子领域的一个研究热点,并取得了较大的成功,多孔硅的发光^[1]为硅的发光器件提供了一种简单的工艺,最近观察到的氧化硅中的纳米硅的发光,不但制作简单,且发光较稳定,工艺可以跟硅半导体器件、硅集成电路兼容,已引起世界上广泛的注意。已经报道有多种办法来制作纳米 Si-SiO₂ 薄膜,如用得比较广泛的单能量^[2~4]和多能量 Si 离子^[5]注入 SiO₂, 然后进行退火,这些样品一般都能观察到发光。除此以外,还有 PECVD^[6], 对硅进行高压下的双退火^[7]和反应溅射^[8], 都能制得发光的纳米硅-氧化硅薄膜。本文首次报道用反应蒸发法制备这种薄膜的工艺以及沉积条件对薄膜的影响。

2 实验

2 (111) 硅片先后用 RCA 1 (氨水 双氧水 水 = 1 1 5) 和 RCA 2 (盐酸 双氧水 水 = 1 1 5) 溶液在 85 °C 的温度下各清洗 15 分钟,然后用 10% 的 HF 去除表面的 SiO₂, 一般这样清洗后的硅片在 HF 中拿出后是不沾水的,而被立即放入真空淀积系统。衬底由盘绕

张仕国 1956 年出生,副教授,从事半导体薄膜的研究
张 伟 硕士生,从事半导体薄膜的研究
1997-05-19 收到, 1998-04-06 定稿

在平行且紧密排列的石英管中的钨丝加热, 衬底和加热器间的距离为 2 厘米, 且加热器的面积比衬底面积大 3 倍, 以确保衬底温度均匀性, 经实测温度的不均匀性不超过 10 . 在本实验中, 硅是由电子枪蒸发的, 蒸发同时并通入一定流量的氧气, 衬底上的沉积速率低温下为 $5\mu\text{m}/\text{小时}$, 样品膜厚一般在 $10\mu\text{m}$ 左右, 蒸发时真空度为 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 衬底温度在 280~840 间变化

3 结果和讨论

3.1 衬底温度对薄膜结构的影响

薄膜的结构是用 X 射线衍射谱测定的, 对于衬底温度小于 500 的样品, 只有从衬底硅 (111) 面的一个衍射峰, 如图 1 中的曲线 *a* 所示, 薄膜只减弱这峰的强度, 而对峰的位置和半峰宽无明显的影响, 说明所得到的薄膜是非晶或无序堆积的, 又因膜较薄, 在 X 射线衍射测

试中不能显示出其结构来 图 1 中的曲线 *b* 和 *c* 分别是在衬底温度为 720 和 840 下制得的样品的 X 射线衍射谱 曲线 *b* 中有 6 个峰, 分别在 $2\theta=28.34$ 、 47.12 、 55.8 、 69 、 76.2 和 88° 对应于硅 (111)、(220)、(311)、(400)、(331) 和 (422) 面的 X 射线衍射, 除 (111) 峰以外, 其他几个峰显然来自于薄膜, 且这些峰的相对强度跟多晶硅粉末的相应强度基本一致, 当我们把硅 (111) 峰与衬底的相应峰比较后, 发现该样品峰的底部也明显变宽, 这也是由于所沉积的薄膜所导致, 因此, 所沉积的硅具有多晶硅性质的结构是没有疑问的 曲线 *c* 除了以上 6 个峰以外, 还多了一个 $2\theta=58.76$ 的峰, 此峰来自于衬底硅 (111) 面的二次衍射, 如果仔细比较曲线 *b* 和 *c*, 那么人们不难发现曲线 *b* 中衍射峰比曲线 *c* 中相应的峰要宽得多. 利用公式^[9]

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

人们可以计算薄膜中硅颗粒的大小, (1) 式中 λ 是所使用的 X 光的波长为 0.154nm ; B 为峰的半宽; θ 为衍射角 将曲线 *b* 中的 (220)、(311) 和 (331) 衍峰的 B 、 θ 值代入 (1) 式中, 人们得到 d 分别为 6.93 、 6.56nm , 考虑到 B 测试中的误差, 可以认为不同生长趋向硅颗粒的大小基本上一致, 约在 6nm 左右 对曲线 *c* 的衍射峰进行同样的计算, d 约在 15nm 左右, 但要注意的此时的衍射峰宽已基本接近衬底硅的半峰宽, 因此这时的峰宽不是由颗粒的尺寸决定, 而是由测试系统所决定, 换句话说, 对于在 840 下制得的样品, 其尺寸不应小于 15nm .

3.2 衬底温度对组分的影响

硅颗粒周围的结构是一个很有意义的问题 我们用 ESCLAB MK II 测试了薄膜不同深度的 XPS 谱, 发现除表面外, 在不同深度处硅和氧的含量基本保持不变 720 下制得的样

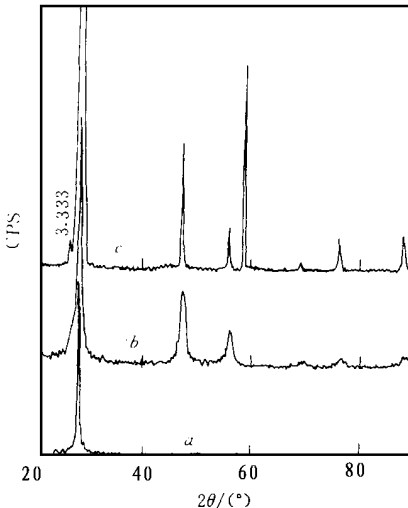


图 1 X 射线衍射谱
曲线 *a*、*b*、*c* 分别对应于衬底温度
为 400、720、840 下制得的样品

品在深度为 12nm 处的 XPS 谱和放大的 Si2p 峰如图 2(a) 和 2(b) 所示, 曲线由 ESCLAB MKII 并把样品溅射 10nm 后测的 对于硅峰可以分解成两个次峰, 一个在结合能 99.99, 另一个在 102.6eV 处, 它们分别对应于元素硅及和氧结合的硅 对于这一样品, 测得的氧和硅的含量的比值为 0.17 1, 而氧和结合到 SiO_x 中的 Si 的比值为 1 1.6, 这说明除了纳米硅以外, 薄膜还在纳米硅周围含有富硅的 SiO_x 结构, 这些被认为是发光中心^[6], 我们正在作进一步的测试分析 另外, 值得一提的是富硅 SiO_x 结构中的 x 要比 2 小这么多, 我们认为是在低温下硅和氧反应程度不够充分.

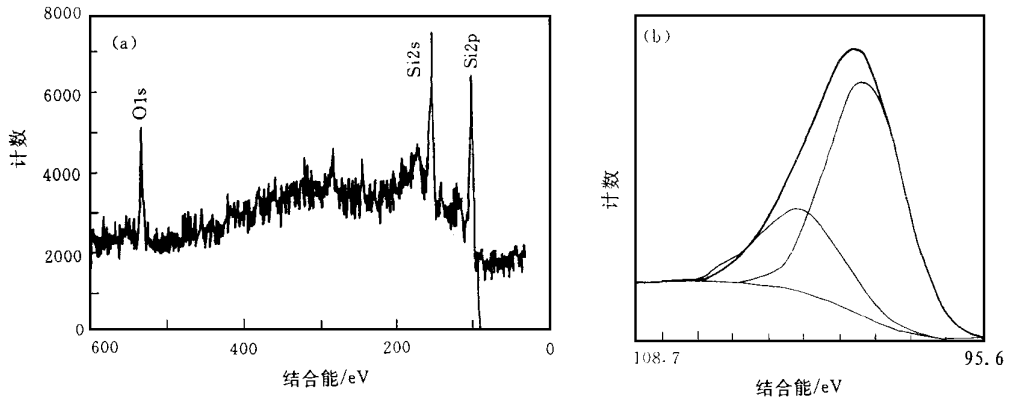


图 2 (a) 720 制成的样品的 XPS 谱; (b) 图(a)中放大的 Si2p 峰

当衬底温度提高时, 对薄膜的性质产生明显的影响: 首先, 它将提高生长表面所吸附原子的表面迁移率; 第二, 根据被吸附气体密度的公式

$$N = CP \exp(E_a/kT) \quad (2)$$

如果吸附原子被再蒸发的激活能 E_a 假定不变, 那么 N 随衬底温度将按指数规律减小, 式 (2) 中 C 为常数, P 为反应气体 (如 O、H₂O) 的分压强, k 为 Boltzman 常数; 第三, 氧化速率将增大, 在常压下, 硅的氧化厚度 X 和时间 t 有如下关系^[10]

$$X^2 + AX = Bt \quad (3)$$

式中 A 和 B 都跟 T 相关, B 可以写成

$$B \sim \exp(E_b/kT) \quad (4)$$

式中 E_b 为激活能 我们已经发现在压强为 5×10^{-3} Pa、衬底在温度 840 保持半小时, 硅表面约有 10% 的氧以 SiO_x 的形式存在 在被氧化了的硅上, 硅不可能进行外延生长, 而是无选择性的成核, 在没有氧化的地方, 虽有沿硅衬底外延生长的希望, 但残余气体将新形成的硅核悬挂键终止, 使外延生长不可能, 这些决定了硅薄膜的多晶性质 因此, 上面谈到的第一、第二两个效应有可能使硅颗粒随衬底温度的升高而增大, 而第三个效应将阻止这种增大 对氧含量来说, 第三个效应明显有利于氧的增多, 而第一个效应对氧的含量的控制除了 T 的影响外, 还有激活能 E_a 的影响, 如物理吸附时 E_a 显然要比化学吸附的小, 在我们的实验中, 我们观察到 O 含量随温度的升高有增加趋势, 其结果如图 3 所示 T 为 280 时, 氧的含量为 11%, 而在 840 下制得的样品, 氧含量为 28%, 这一结果表明氧化速率起着控制氧含量的作用, 也可以这样理解, 随着 T 的提高, 反应气体有可能发生吸附性质的变化,

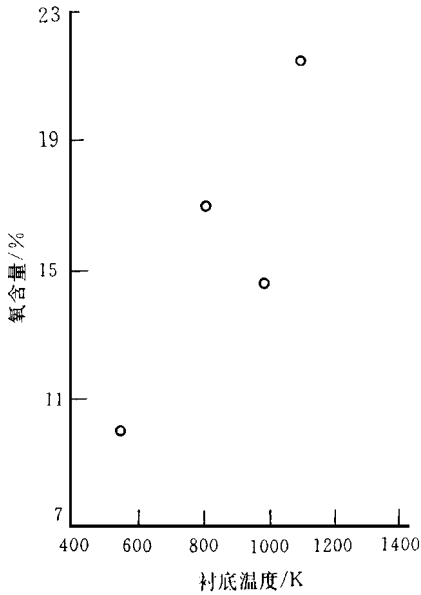


图 3 氧含量和衬底温度的关系

使式(2)中的 E_a 增大,其最终结果导致氧含量的提高,但对晶粒尺寸来说,从上面得到的结果看,硅原子在表面的迁移速度比氧化更为重要,因此,随着温度的提高,薄膜从非晶转变到纳米晶体,最后到多晶

4 结论

我们用真空蒸发法制备了不同结构的硅-氧化硅薄膜,当真空度为 5×10^{-3} Pa,衬底温度为 720 时,得到的薄膜由直径为 6nm 左右的纳米硅和氧含量约为 40% 左右的 SiO_x 组成。对于一定的真空度,衬底温度的升高有利于氧含量和晶粒尺寸的增加,这可分别归结于氧化速率和硅原子迁移率的提高。用这种技术来制作被认为发光的富硅-氧化硅薄膜,不但方法简单,而且还能跟硅半导体器件和集成电路技术相匹配

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl Phys Lett, 1990, 57: 1046
- [2] H. M. Cheong, W. Paul, S. P. Withrow *et al*, Appl Phys Lett, 1996, 68: 87.
- [3] L. S. Liao, X. M. Bao, X. Q. Zheng *et al*, Appl Phys Lett, 1996, 68: 850
- [4] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang *et al*, Appl Phys Lett, 1996, 69: 2033
- [5] W. Skorupa, R. A. Yankov, I. E. Tyschenko *et al*, Appl Phys Lett, 1996, 68: 2410
- [6] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga and C. W. Pitt, J. Appl Phys, 1996, 79: 9291
- [7] D. P. Karwasz, A. Misiuk, M. Ceschini *et al*, Appl Phys Lett, 1996, 69: 2900
- [8] 李秉臣,任泽英,庄岩,等,第五届全国固体薄膜学术会议论文集,浙江,奉化,1996,p219
- [9] D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, London, Addison-Wesley, 1956, p262
- [10] B. Lewis and J. C. Anderson, Nucleation and Growth of Thin Films, London, Academic Press, 1978
- [11] N. Tsuborchi, in Handbook of Advanced Semiconductor Technology and Computer Systems, ed by G. Rabbat, New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1988

Effect of Substrate Temperature on Structure and Composition of Si Nanocrystal-SiO_x

Zhang Shiguo, Zhang Wei, Yuan Jun, Fan Ruixin

(State Key Laboratory of Si Material Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Received 19 May 1997, revised manuscript received 6 April 1998

Abstract The paper reports the deposition of Si films containing oxygen prepared by vacuum evaporation. The effect of substrate temperature on the structure and composition of Si nanocrystal-SiO_x is studied. In the deposition, the vacuum pressure remains about 5×10^{-3} Pa and the substrate temperatures are changed from 280 to 840 °C. It is observed that the Si film structure is changed from amorphous to nanocrystal to polycrystal and the oxygen concentration is increased, with increased substrate temperature. The increase in the surface mobility of evaporated Si atoms and the oxidation rate may be responsible for the change in the structure and the composition, respectively.

EEACC: 0520, 0520F