

AIN 和 SiO_xN_y 薄膜与其 GaAs 衬底 间界面应力的喇曼光谱研究*

侯永田 张树霖
(北京大学物理系 北京 100871)

高玉芝 尹红坤 宁宝俊 李 婷 张利春
(北京大学微电子所 北京 100871)

摘要 本文用喇曼散射方法研究了在 GaAs 衬底上用 S-枪磁控反应溅射的 AlN 和 PECVD 淀积的 SiO_xN_y 薄膜的界面应力,并研究了这两种薄膜在 N₂ 和 Ar 气氛下的高温热处理对界面应力的影响.结果表明,与 SiO_xN_y 薄膜不同,在 GaAs 衬底上制备的 AlN 薄膜,其界面应力很小,而且经 N₂ 和 Ar 气氛下的高温快速热退火,仍具有较好的稳定性,从而表明 AlN 是 GaAs 集成电路技术中一种较好的绝缘介质、钝化层和保护材料.

PACC: 7830, 6860, 6220

表面介质层或钝化层是影响 GaAs 器件和集成电路特性的重要因素,对 GaAs 器件表面介质层的制备及其特性已经进行了大量的研究,但是到目前为止仍然没有找到一种好的绝缘材料适合于 GaAs 工艺.现在所采用的介质钝化层多为 SiO₂ 和 SiO_xN_y 薄膜,但是, SiO₂ 由于和衬底 GaAs 反应析出 As,同时 Ga 元素也会扩散到 SiO₂ 中去,从而导致表面漏电的增加,使器件特性退化;而 SiO_xN_y 薄膜的应力较大,不能满足 GaAs 工艺的要求.对溅射和 CVD 方法制备的 AlN 薄膜性质的研究已有一些研究报告^[1,2],结果表明 AlN 有可能成为 GaAs 工艺中一种较好的介质钝化层材料.

喇曼光谱是表征材料结构和性质的一种有效的实验手段.与 X 光、电镜等实验方法相比,喇曼检测对样品无损伤,对样品制备无特殊要求,具有精确、简便等优点,而且由于实验中照射光斑一般在微米量级,因而特别适合于对小块样品或大块样品微区的检测.因此喇曼光谱已经在半导体薄膜等半导体微结构的应力研究中得到了广泛应用^[3].它不仅可以用来研究材料物理参数(如应力、温度、载流子浓度等)横向的分布,而且根据不同波长的激发光在材料中穿透深度的不同,还可以用来研究材料中物理参数随深度的变化^[4].此外,喇曼散射还能够用来研究半导体材料中的杂质、缺陷及界面性质等,从而表征其晶体质量.本文将报道对 S-枪磁控反应溅射的 AlN 和 PECVD 淀积的 SiO_xN_y 薄膜的界面应力的喇曼光谱研究.

* 国家自然科学基金资助项目

1993年3月5日收到初稿,1993年5月19日收到修改稿

薄膜制备采用美国 SPUTTER FILM 公司生产的 S-枪磁控溅射台, 衬底为(100)的 n 型 GaAs 片, 淀积的薄膜厚度大约为 1000 \AA , 更详细的制备过程见文献[5]. 喇曼散射在室温近背散射条件下进行, 激发光源为氩离子激光器的 514.5 nm 线, 分光系统为附加第三单色仪的 SPEX-1403 双单色仪, 由致冷光电倍增管接收散射信号. 激光功率为 200 mW , 扫描步长为 0.4 cm^{-1} .

由于我们所研究的薄膜是作为 GaAs 器件的绝缘和钝化层材料而应用的, 更由于淀

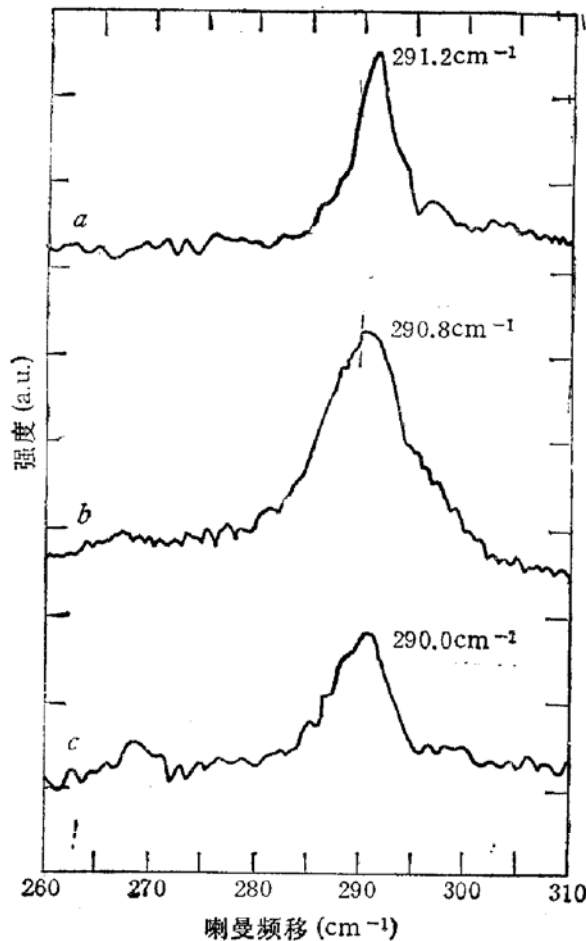


图1 GaAs 的喇曼光谱图

其中光谱 *a, b, c* 分别是 GaAs 衬底, GaAs 衬底上溅射 AlN 薄膜和 PECVD SiO_xN_y 薄膜后的喇曼光谱

积的薄膜一般是多晶材料, 而且含有不同成分的氧化物, 相应薄膜的喇曼光谱难于探测, 而且也不可能作为材料中应力的准确表征, 因此我们在这里只研究衬底 GaAs 的喇曼光谱, 虽然激光有一定的穿透深度, 我们所得到的的是薄膜与 GaAs 衬底界面附近的平均应力, 但是除了可以得到同一样品退火前后的应力变化以外, 由于我们所用样品的薄膜厚度大致相同, 仍然可以反映淀积不同薄膜时界面附近应力的定性情况. 图 1 示出了在 GaAs 光学声子频率范围内, n 型 GaAs 衬底上制备了 AlN (光谱 *b*) 和 SiO_xN_y (光谱 *c*) 薄膜后以及 n 型 GaAs 衬底(光谱 *a*) 的喇曼光谱. 由图 1 可以看出, 与 GaAs 衬底的喇曼谱相比, 制备了 SiO_xN_y 薄膜的衬底 GaAs 的纵光学 (LO) 声子的频率产生了 1.2 cm^{-1} 的明显移动, 它是由于薄膜材料和衬底材料之间存在晶格失配而在界面附近产生的应力引起的. 而 AlN 薄膜的衬底 GaAs 的 LO 声子频率只有 0.4 cm^{-1} 的

变化, 这个数值与我们实验的误差相当, 说明在 GaAs 上制备的 AlN 薄膜与衬底之间的界面应力很小, 远小于 GaAs 衬底上淀积了 SiO_xN_y 薄膜后的界面应力. 图 1 中光谱 *a* 的不对称性以及与其体 GaAs 的 LO 声子频率 (292 cm^{-1}) 相比 0.8 cm^{-1} 的下移, 可能是由于衬底 GaAs 材料的掺杂而引起的^[6]. 同时还可以看到, 淀积了薄膜的 GaAs 的 LO 声子的光谱有明显的展宽, 我们认为它可能来源于激光有一定的穿透深度, 不同深度的应力不同, 而喇曼光谱与一种平均效应有关.

我们根据实验光谱中观测到的 GaAs 的 LO 声子频率的移动计算了薄膜与 GaAs 衬底界面的平均应力. 应力 X 与 LO 声子频率移动 $\Delta\omega_{\text{LO}}$ 的关系式^[7]为:

$$\Delta\omega_{\text{LO}} = 2\Delta\omega_{\text{H}} - (2/3)\Delta\omega$$

其中:

$$\Delta Q_H = \frac{X}{6\omega_0} (p + 2q)(S_{11} + 2S_{12})$$

$$\Delta Q = \frac{X}{2\omega_0} (p - q)(S_{11} - S_{12})$$

表 1 列出了计算中所用的各种弹性常数, 这些参数都取自文献[8]。根据以上公式, 应力 X 与 LO 声子频率的移动 ΔQ_{LO} 成正比, 即 $X = (3.79 \times 10^8) \Delta Q_{LO} \text{N/m}^2$ 。通过计算得到, SiO_xN_y 薄膜与 GaAs 衬底之间的界面应力约为 $4.6 \times 10^8 \text{N/m}^2$, 而 AlN 薄膜与 GaAs 衬底间的界面应力为 $1.5 \times 10^8 \text{N/m}^2$ 。

表 1 计算中所用 GaAs 材料的各种弹性参数, 其中 $r = -(p + 2q)/6\omega_0^2$

ω_0 (cm ⁻¹)	$S_{11} + 2S_{12}$ (10 ⁻¹³ N/m ²)	$S_{11} - S_{12}$ (10 ⁻¹³ N/m ²)	$(p - q)/2\omega_0^2$	r
292	0.445	1.54	0.1	0.9

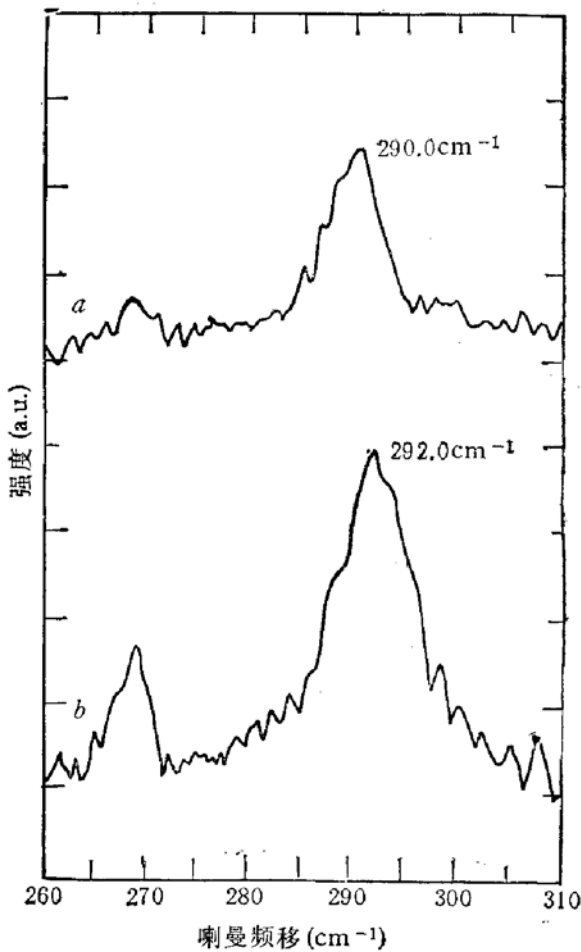


图 2 淀积了 SiO_xN_y 薄膜的 GaAs 衬底退火前(光谱 *a*) 和在 N₂ 中退火后(光谱 *b*) 的喇曼光谱

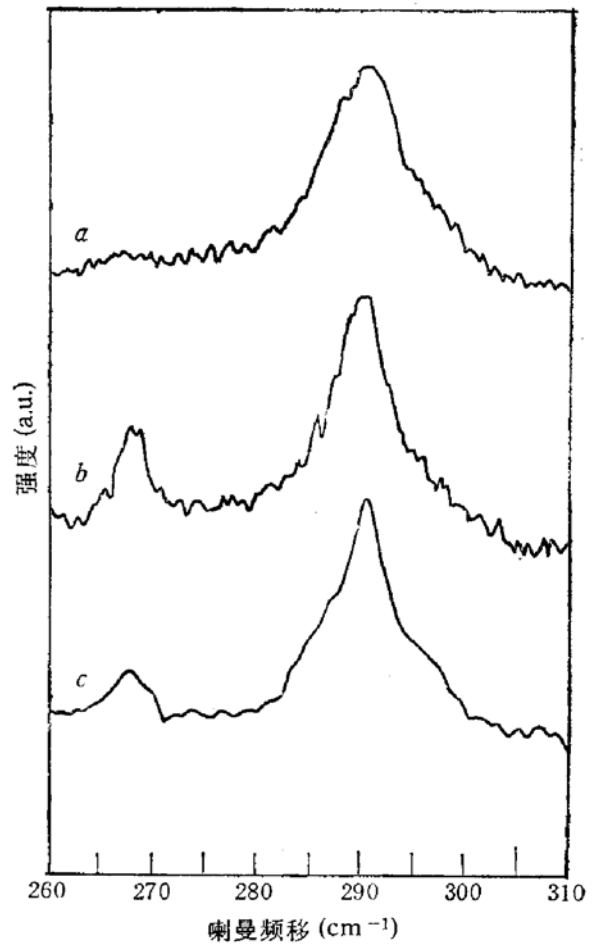


图 3 溅射了 AlN 薄膜的 GaAs 单晶片退火前(光谱 *a*) 和分别在 N₂ (光谱 *b*) 和 Ar 气中(光谱 *c*) 退火后的喇曼光谱

此外,我们还研究了经快速热退火后 SiO_xN_y/GaAs 和 AlN/GaAs 的喇曼光谱。图 2 是在 N₂ 中 800°C 高温下经 20 秒快速热退火前后 SiO_xN_y/GaAs 的喇曼光谱图。由图

中可以看出,衬底 GaAs 的 LO 声子的频率由退火前的 290cm^{-1} 蓝移到退火后的 292cm^{-1} ,发生了 2cm^{-1} 的较大移动,表明 SiO_2N_x 薄膜的热处理稳定性较差. 因此, SiO_2N_x 薄膜不能满足高温热退火工艺所要求的稳定性,从而使 SiO_2N_x 薄膜作为 GaAs 的介质钝化层在 GaAs 工艺中的应用受到了很大局限.

图 3 是 AlN 薄膜分别在 N_2 和 Ar 中 800°C 20 秒快速热退火后与退火前的喇曼光谱图. 由图中可以看出, GaAs LO 声子光谱, 在实验精度范围内没有观测到频率的变化,从而证明 AlN 薄膜对于 N_2 和 Ar 气氛下的退火都有较好的稳定性,这些性质有利于 AlN 薄膜作为 GaAs 的介质钝化层的应用. 此外,在某些光谱中,在 LO 声子喇曼谱的高频侧出现了一个较弱的肩膀,我们认为这个光谱结构可能与界面附近应力的不均匀性分布有关,

此外,在以上的光谱中,在 267cm^{-1} 左右还观测到了一个强度较弱的光谱结构,我们认为它来自于 GaAs 横光学 (TO) 声子模的散射. 对于闪锌矿结构的半导体单晶材料,在严格背散射条件下 TO 模的散射是喇曼禁戒的,在本实验中观测到的 TO 模散射一方面来源于实验配置为不严格的背散射,但更主要的是由于晶体掺杂或者杂质等缺陷以及可能的薄膜和衬底之间原子的互扩散造成的晶格对称性的破坏,从而导致喇曼散射选择定则的破坏^[6]而引起的,而且多晶薄膜的晶粒间界的散射也可能导致入射到衬底 GaAs 上的激发光偏离背散射方向,从而引起 TO 模散射的增强. 因此, TO 模散射的相对强度也反映了晶体的质量. 溅射了 AlN 薄膜的 GaAs 单晶片的光谱中,退火前 TO 模散射很弱,而退火以后其强度明显增强,说明退火后在界面附近产生了位错缺陷等无序结构,薄膜质量遭到了一定程度的破坏. 其次,根据在 Ar 气中退火后样品的 TO 模散射强度比在 N_2 气中退火的样品的弱,也可以定性地得出 Ar 气是一种比 N_2 更好的退火气氛. 而在溅射了 SiO_2N_x 薄膜的 GaAs 单晶片的光谱中,即使在退火前也观测到了较强的 TO 模散射,更进一步说明,PECVD 制备的 SiO_2N_x 薄膜比溅射制备的 AlN 薄膜的晶体质量要差.

综上所述,我们用喇曼光谱研究了 GaAs 衬底上用 S-枪磁控溅射制备的 AlN 和 PECVD 淀积的 SiO_2N_x 薄膜的界面应力. 实验结果表明,制备的 AlN 薄膜与衬底之间的应力很小和晶体质量较好,而 SiO_2N_x 薄膜与衬底之间却存在着较大的应力且晶体质量也较差. 同时,快速热退火实验的喇曼测量还表明,与 SiO_2N_x 薄膜不同,AlN 薄膜在 N_2 和 Ar 气氛中退火都具有较好的稳定性. 上述结果说明,AlN 是一种很有前途的可以在 GaAs 集成电路工艺中得到重要应用的 GaAs 介质钝化层材料.

参 考 文 献

- [1] S. Okamura, H. Nishi, T. Inada and H. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **40**: 689.
- [2] F. Hasegawa, T. Takahashi, K. Kubo, S. Ohnari, Y. Nannichi and T. Arai, *Japanese J. Appl. Phys.*, 1987, **26**: L1448.
- [3] B. Jusserand, M. Cardona, in "Light Scattering in Solids V", edited by M. Cardona and G. Guntherodt, Springer, Berlin, 1989.
- [4] D.J. Olego, K. Shahzad, J. Petruzzello and D. Cammack, *Phys. Rev.*, 1987, **B36** 7674.
- [5] 高玉芝,尹红坤,宁宝俊,李婷,张利春,侯永田,张树霖,第七届全国离子束电子束光子束学术年会论文集 (1993).

- [6] K.K. Tiong, P.M. Amirtharaj, F.H. Pollak and D.E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **44**:122.
[7] B. Jusserand, P. Voisin, M. Voos, L.L. Chang, E.E. Mendez and L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**:678.
[8] F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev.*, 1972, **B5**: 580.

Raman Scattering Studies on Interface Stresses in AlN and SiO_xN_y Films on GaAs Substrates

Hou Yongtian and Zhang Shulin

(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

Gao Yuzhi, Yin Hongkun, Ning Baojun, Li Ting and Zhang Lichun

(*Peking University Institute for Microelectronics, Beijing 100871*)

Abstract The interface stresses in AlN and SiO_xN_y films on GaAs wafers have been studied with Raman spectroscopy technique. The effect of heat treatment in N_2 and Ar atmosphere on the interface stress is also examined. The results show that, contrary to deposited SiO_xN_y film, the AlN film sputtered on GaAs wafers has much less interface stress and remains stable for annealing both in N_2 and Ar atmosphere. All these demonstrate that AlN film is a suitable passivation or insulating film for GaAs device technique.

PACC: 7830, 6860, 6220