

用 Raman 光谱研究掺氧多晶硅的微结构

王云珍 潘尧令*

(华东师范大学电子科学技术系, 上海)

1988年3月23日收到

本文用 Raman 谱特征和 Raman 峰强度的变化, 揭示掺氧多晶硅 (SIPOS) 的微结构: 对于各种氧含量(从 8% 到 38%) 的 SIPOS 生长膜是一种无序结构, 其中元素 Si 呈无定形相. 高温 ($T > 900^\circ\text{C}$) 热退火后, 薄膜经历了一个再结晶过程, 并出现了微晶区, Si 微晶尺寸随退火温度的提高而增大. 膜中氧浓度增加对微晶生长有抑制作用, 故膜中氧含量增加将使 Si 晶粒度减小, 或者相应的使薄膜再结晶的温度提高.

主题词: 喇曼光谱, 掺氧多晶硅微结构, 硅晶粒度

一、前言

掺氧多晶硅 (SIPOS) 是一种半绝缘多晶硅. 电阻率在 10^8 — $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间. 它作为半导体器件的钝化膜和制作挥发性存贮器件^[1] 获得成功, 因而越来越受到人们的重视.

经 AES 和 XPS 研究^[2], SIPOS 薄膜是由元素 Si 和 SiO_2 的混合相构成的. 但对于膜中元素 Si 是无定形态的, 还是晶态的, 以及退火后的晶态变化, 结晶成核温度, 微晶尺寸等问题尚待进一步讨论. 本文就是用 Raman 光谱的测量分析, 结合 X 射线衍射实验给出的数据来研究上述问题以深化对 SIPOS 薄膜微结构的认识.

二、Raman 谱测试的实验条件和方法

Raman 光谱的测试是采用 Datachroom-7000 YAG 泵浦染料激光系统. 具体光路为图 1 所示. 所用激光波长为 6100 \AA . 扫描单色仪型号: 44w, 光栅 1200 条/mm.

测试用的样品是在石英衬底上淀积不同含氧量的 SIPOS 薄膜, 并进行各种条件的退火处理而获得.

实验时先测出石英衬底的对不同频移扫描的 Raman 散射光强谱, 并取其中的最强峰值为标准值, 然后对不同样品的散射光强扫描谱按上述标准值归一化, 得到图 2 和图 3 的两组 Raman 图谱.

* 现在地址: 上海科学技术专科学校.

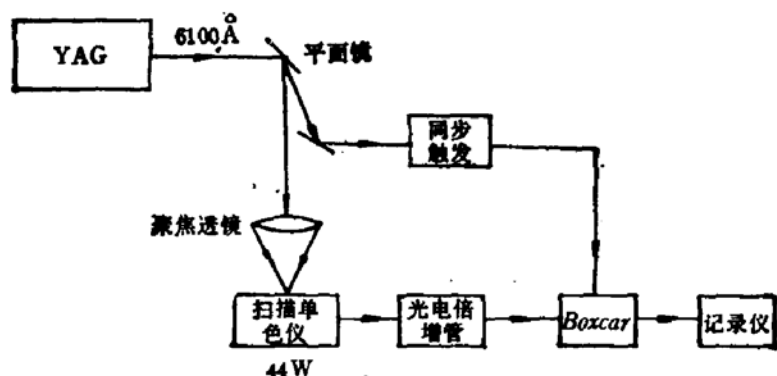


图 1 Raman 谱测试方法光路图

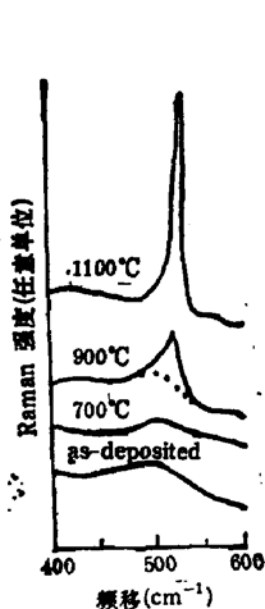


图 2 含氧量 8% 的 SIPOS 薄膜不同退火温度的 Raman 谱

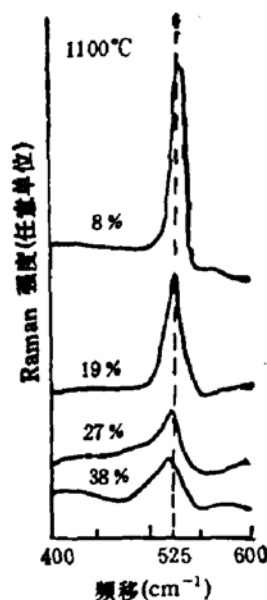


图 3 不同含氧量的 SIPOS 薄膜经 1100°C 热退火的 Raman 谱

三、实验结果的分析

晶态和无定形态硅的 Raman 谱是有明显不同的^[3]。晶态 Raman 谱是由于硅中光学声子在 $K = 0$ 布里渊中心处非弹性散射的结果。反映在谱图上则是频移在 525cm^{-1} 处有一个很强的尖峰;无定形硅由于失去了晶态的平移对称性,使正常 Raman 选择规则发生弛豫,从而使尖峰逐渐衰退并向低频方向移动,在 480cm^{-1} 附近呈现了一个连续的波包。这是因为无定形 Si 的一级喇曼散射包含了各种振动模式的结果。

我们对含氧量在 8—38% 的 SIPOS 薄膜以及它们在 700°C 、 900°C 和 1100°C 温度的 N_2 气氛中退火的样品进行测量,得到两组 Raman 谱见图 2 和图 3。

图 2 是含氧量为 8% 的 SIPOS 薄膜经不同温度退火后的 Raman 谱。从中我们看到对于未经退火或退火温度低于 900°C 的样品,其 Raman 谱为在频移 480cm^{-1} 附近出现了一个较宽的不对称的波包,这与无定形硅的 Raman 散射特征相一致。实验进一步发

现,对于含氧量为 19%、27%、38% 的样品若没经过高温(900°C 以上)退火的话,它们的 Raman 谱也均呈无定形的特征。由此我们得出结论:由 LPCVD 制备的 SIPOS 薄膜中元素硅属无定形相。

从图 2 还可以看到,当样品经 900°C 以上的高温退火,其 Raman 谱线就有了变化,这时波包逐渐变窄在频移 525cm^{-1} 处出现了一个尖峰,这就是晶态硅的 Raman 峰。随着热退火温度的提高,在 525cm^{-1} 处 Raman 峰的强度越强。另外从 X 衍射方法测得含氧量为 8% 的样品经 700°C 热退火,其中硅(111)方向晶粒度 $D_{111} < 20 \text{ \AA}$,当退火温度升高到 900°C,1100°C 时, D_{111} 由 75 \AA 增大到 130 \AA 。这说明经高温处理的 SIPOS 薄膜经过了一个再结晶过程,元素 Si 由无定形相转变为结晶相,在薄膜中出现了微晶区,微晶大小随退火温度的增加而增大。Raman 峰强度强则微晶颗粒度大。

图 3 是一组不同含氧量的样品经 1100°C 高温退火后的 Raman 谱。它们在频移为 525cm^{-1} 附近各有一个尖峰,但样品的含氧量越高,相应的 Raman 峰强度越弱。从 Raman 峰的强弱可以知道在含氧量高的样品中硅微晶尺寸变小,与 X 衍射方法测得的结果相符。如 $D_{111} = 130 \text{ \AA}$ (8%); $D_{111} = 112 \text{ \AA}$ (19%); $D_{111} = 84 \text{ \AA}$ (27%); $D_{111} = 59 \text{ \AA}$ (38%)。这说明 SIPOS 薄膜经高温处理,膜中元素 Si 逐渐成核晶化,其晶粒度不仅与退火温度有关还与膜中氧含量有关。由于氧在再结晶过程中对微晶生长有抑制作用,使硅晶粒度随膜中氧含量的增加而减小,或者使膜的再结晶温度提高。

在掺氧多晶硅的淀积过程中,氧原子是以 Si-O 键形式存在,它以间隙式杂质分布使膜中 Si-Si 之间键合形成无规网络,同时由于氧的掺入使 Si-Si 键形成几率减小,部分硅原子与氧原子键合形成 Si-O 键外,另外未被氧键合的硅,在 Si-Si 网络中以悬挂键方式存在,这形成了 SIPOS 薄膜的无序结构。

退火温度较高时,这种无序结构的薄膜经历了一个再结晶过程,一方面由于热运动使膜中 Si-Si 网络间的氧原子被排斥于网络之外而与网络周围的 Si-O 键形成更稳定的 O-Si-O 键,并使 Si-Si 网络从无序到有序,在内部结晶成核;再一方面在 Si-O 网络中已形成的 Si-O 键由于本身的不稳定性,使原来被补偿的硅悬挂键又被释放,氧原子作为负电中心与网络周围的 Si-O 键形成稳定的 O-Si-O 结构,而被释放的 Si 与其它未被氧键合的 Si 形成 Si-Si 网络。所以退火温度越高,薄膜中 Si 的氧化相更接近 SiO_2 ,这就要求有更多的氧以形成 O-Si-O 结构,也就使更多的硅键被释放形成 Si-Si 结合,从而使仔晶不断长大。而对含氧量高的薄膜,在再结晶过程中将会有更多的 Si 原子以形成 Si-O 键,并进而形成 O-Si-O 结构,这样就抑制了 Si-Si 之间的键合,从而使同样的再结晶过程中硅晶粒度变小。或者说含氧量高的薄膜相应的再结晶温度也较高。

四、几点结论

1. 氧含量在 8—38% 的 SIPOS 薄膜其 Raman 谱与无定形 Si 的 Raman 谱特征一致。即在频移 480cm^{-1} 附近有一个波包。说明 SIPOS 生长膜是一种无序结构,其中元素 Si 呈无定形相。
2. 经高温退火,SIPOS 薄膜的 Raman 谱发生变化,最终与晶态硅的 Raman 谱一

样,在频移为 525cm^{-1} 附近出现一个 Raman 强度峰。这表明高温退火后膜中元素 Si 由无定形转变成晶态 Si。Raman 峰的强弱表示硅晶粒度的大小。退火温度越高,膜中硅晶粒度越大,而 Raman 峰也越强。

3. 氧在 SIPOS 再结晶过程中有抑制硅微晶生长的作用。故含氧量高的薄膜中硅晶粒度小,其 Raman 峰强度弱。

可见, Raman 谱的变化反映出 SIPOS 薄膜的再结晶,而 Raman 峰强弱表示膜中硅晶粒度大小,因而还可以比较薄膜含氧量的高低。

文中喇曼谱测试由物理系丁良恩同志具体指导,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] D. J. Dimaria, *J. Appl. Phys.* **50**, 5826 (1979).
- [2] 王云珍等, *半导体学报* **6**, 596 (1986).
- [3] A. Hartstein, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 836 (1980).
- [4] Minoru Nakamura, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 482 (1985).

Raman Spectra Studies of the Microstructure of Oxygen-Doped Polysilicon

Wang Yunzhen and Pan Yaoling*

(Dept. of Electronic Science and Technology East China Normal University, Shanghai)

Abstract

A Study on Raman characteristic spectrum and the intensity of Raman peak is given to present the microstructure of SIPOS film: The as-deposited films are amorphous and have amorphous phase of si when its oxygen content changes from 8% to 38%. Annealing at high temperature $T > 900^\circ\text{C}$, films go through recrystallization and then silicon crystallites appear in the films. The sizes of the crystallites increase as the annealing temperature elevates. The increase of oxygen concentration suppresses the growth of crystallites. so the higher the oxygen content, the smaller the crystallites are, and the higher the re-structure temperature.

KEY WORDS: Raman spectra, Oxygen-doped poly silicon microstructure, si grain