

SIPOS 膜的结构组成*

谭 凌 雷沛云 梁骏吾

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 采用常压化学气相淀积(APCVD)方法,生长了不同氧含量的 SIPOS(半绝缘含氧多晶硅)膜,研究了 SIPOS 膜的结构组成. SIPOS 膜是微晶,多晶和非晶共存的结构,其晶态物中含有缺氧的 α -Cristobalite(方石英)结构. 膜中含氧量可变,以 SiO_x ($x < 2$) 表示. 随着氧含量的增加或减少,其结构向非晶或多晶方向移动. 膜中氧原子分布不均匀,局部有氧原子微区集中或缺少现象,使 $x = 0$ 或 1 或 2.

PACC: 7360H; **EEACC:** 2520M, 2550E

1 引言

SIPOS(半绝缘含氧多晶硅)是七十年代中期出现的新型钝化材料,并以其电中性和半绝缘性等特点已成功地应用于器件工艺中^[1-3].

大量实验表明,SIPOS 膜中的氧含量是一个重要的参数,它直接影响着 SIPOS 膜的生长,结构,各种物理化学性质以及在器件工艺中的应用等等.

关于 SIPOS 膜的结构组成,目前文献报道众说纷纭. 根据 W. R. Knolle^[4]的统计模型,它是 $\text{Si}(\text{Si}_x\text{O}_{4-y})$ 形式的四面体结构,在各种氧化物形式中 SiO_2 的几率最小;M. Hamasaki^[5]的“镶嵌”模型则认为在 SIPOS 膜中包含了硅的微晶粒和硅的各种氧化物,它们“镶嵌”在非晶硅中. 但这一模型被 James Ni 的实验否定了,他的理由是在实验中未观察到渗透或值;而 James Ni^[6]提出的“壳”模型,即 SIPOS 膜中每一个硅粒都被一层薄的 SiO_2 所包围着,彼此是隔离的. 氧主要以 SiO_2 的形式存在. 这一模型很好地解释了 SIPOS 膜的电子输运机制;此外还有 B. Greenberg^[7]的 c-Si/a-Si/ SiO_2 结构和 J. H. Thomas^[8]所认为的其中至少有硅以及硅的氧化物两个分离的相等等. 这些观点,由于分析问题的出发点和角度以及手段不同,往往各有疏漏,无法统一. 关于 SIPOS 膜的 Raman 谱的报道更是很少,目前见到的观

* 国家自然科学基金资助项目

谭 凌 女,1968 年生,助理工程师,从事半导体硅材料研究和分析工作,现在工作单位为北京有色金属研究总院半导体工程中心(100088)

雷沛云 男,1937 年生,高级工程师,从事集成电路工艺和半导体材料理化分析工作

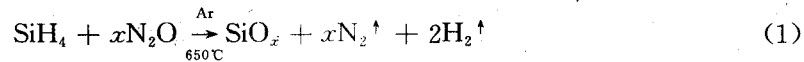
梁骏吾 男,1933 年生,研究员,从事半导体材料研究
1994 年 7 月 22 日收到初稿,1994 年 10 月 6 日收到修改稿

点^[9]认为它反映了膜中晶态硅与非晶态硅的体积比. 本文采用 X 射线衍射分析, TED 与 TEM 分析及 Raman 谱分析等测试方法, 从不同侧面全面分析了 650℃ 下, APCVD 生长的各种氧含量的 SIPOS 膜的结构组成, 得到了比较可靠的与实验相符的结论.

2 实验结果

2.1 SIPOS 膜的生长(样品制备)

目前 SIPOS 膜的生长主要有三种方式: APCVD, LPCVD 和 PECVD. 本文采用 APCVD 法, 在硅单晶衬底上生长不同氧含量的 SIPOS 膜, 其化学气相反应可概括为:



实验表明, N_2O 和 SiH_4 的流量比 η 是一个很重要的参数, 调节它可以严格控制 SIPOS 膜中的氧含量. 生长条件见文献^[12-14].

SIPOS 膜中氧含量的测定采用称重-红外法, 利用下式^[10]得到氧的原子百分比

$$\text{at}\%(\text{O}) = 2.63 \times 10^{-5}\alpha + 0.099 \quad (2)$$

其中, α 为红外吸收系数.

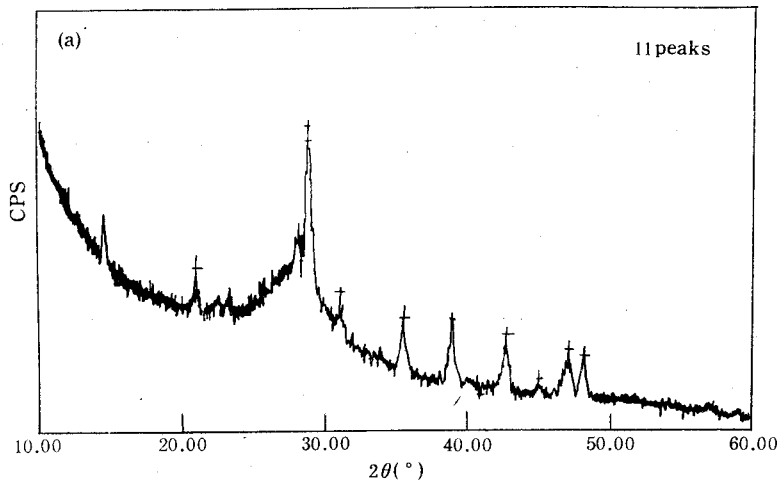
2.2 SIPOS 膜的结构组成

2.2.1 X 射线衍射分析结果

图 1 给出了氧含量为 30at% 和 45at% 的 SIPOS 膜的 X 射线衍射图谱. 可以看到, 二者衍射峰位置略偏移, 相对强度有变化.

下面我们考虑衍射角的偏移与 SIPOS 膜组分的关系. 通过 SIPOS 膜的 X 射线衍射谱无法检测到相应于 SIPOS 膜面间距的物质, 说明在测量的 SIPOS 膜中不存在定态的 Si, SiO 或 SiO_2 . 可假定 SIPOS 膜样品是成分和结构都介于 Si 和 α -Cristobalite 之间, 晶体结构

相同, 如果在 —Si—Si— 结构中加入氧原子成为 —Si—O—Si— , 则由硅晶体转化为 α -Cristobalite. 这样, 我们得到的将是一种面间距为 d_{Si} 和 d_{SiO_2} 的线性组合结果的物质, 即是



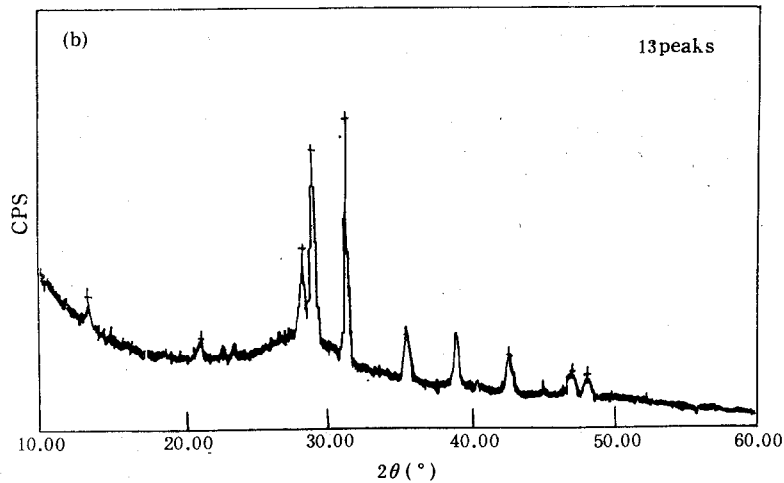


图1 SIPOS膜X射线衍射谱

(a)氧含量 30at% (b)氧含量 45at%

一种缺氧的 α -Cristobalite 结构. 假定 SIPOS 膜成分为 SiO_x ($x < 2$), 其面间距 d_{SIPOS} 与 SiO_2 和 Si 的面间距服从 Vigard 定理, 那么对于 30at% (O) 和 45at% (O) 的 SIPOS 膜, 实验得到的 d_{SIPOS} 与按照 Vigard 定理用 d_{Si} 和 d_{SiO_2} 数据计算的理论数值 d'_{SIPOS} 列于表 1. 可以看到, 理论值与实验值十分接近, 可以认为上述线性组合的假定是符合实际的. 说明 SIPOS 膜含有类 α -Cristobalite 结构, 但结构中缺氧.

表1 SIPOS膜各衍射峰对应的晶面指数

晶面指数	晶面间距 d(Å)					
	Si	SiO ₂ *	30at%		45at%	
			理论	实验	理论	实验
001	5.44	6.90	6.08	6.01	6.40	6.63
101	3.84	4.04	3.94	4.19	3.96	4.19
011	3.84	4.02	3.92		3.95	3.92
110	3.84	3.53	3.71		3.64	3.77
111	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.15
002	2.72	3.45	3.07	3.07	3.22	
012	2.43	3.43	2.85	2.86	3.08	3.08
020	2.72	2.44	2.52	2.51	2.50	2.52
102	2.43	2.82	2.62		2.72	2.86
210	2.43	2.23	2.30	2.31	2.26	2.30
121	2.22	2.11	2.17	2.11	2.15	2.12
211	2.22	2.12	2.16	2.01	2.14	2.01
122	1.81	1.86	1.89	1.93	1.87	1.92
212	1.81	1.87	1.86	1.88	1.86	1.89

*注:数据取自 ASTM(11-695)卡片, SiO₂/Cristobalite syl

2.2.2 TED 与 TEM 分析结果

图 2(见图版 I)给出了 SIPOS 膜的 TED 图象,其中(a)(b)(c)分别对应着氧含量为 23at%, 33at% 和 45at% 的 SIPOS 膜. 由图可见, SIPOS 膜的 TED 图象明显为多晶的衍射环状, 同时其衍射环的形态又明显随着氧含量的不同而不同: 氧含量越低, 衍射环数目越多, 衍射环越锐; 随着氧含量的增加, 衍射环数目减少, 并变得弥散. 当氧含量增至 45at% 时, 衍射环弥散为三个亮带, 说明此时样品更接近于非晶态了. 图 3 为 SIPOS 膜的 TEM 图象(见图版 I)亦有很好的说明: 氧含量较低时, 形貌具有很清晰的晶粒间界, 呈明显的多晶形貌; 随着氧含量的增加, 晶粒间界逐渐模糊, 当氧含量达到 45at% 时, 晶粒间界逐渐消失, 已经很接近于非晶形貌了. 表 2 是图 2 之衍射环的数值计算结果.

表 2 图 2 之 TED 衍射环的数值计算结果

衍射环半径 r (cm)	0.83	0.94	0.99	1.02	1.44	1.50	1.63	1.69	1.77	2.04	2.17	2.50	2.65	3.05
晶面间距 d (Å)	2.49	2.18	2.08	2.01	1.43	1.37	1.26	1.22	1.16	1.01	0.95	0.82	0.78	0.67
ASTM 卡片晶面间距	2.50	2.17	2.114	2.01	1.43	1.36	1.25	1.21	1.17	1.04	0.96	0.83	0.79	0.68
ASTM 卡片物质	SiO ₂ (<110>)	SiO ₂ (<200>)	SiO ₂ (<004>)	SiO ₂ (<201>)	SiO ₂ (<300>)	SiO	Si (<331>)	SiO ₂ (<213>)	SiO ₂ (<303>)	Si (<511>)	Si (<440>)	Si (<533>)	SiO	SiO
氧含量	23at%	+		+	+			+	+	+	+	+	+	+
	33at%	+	+		+	+		+						
	45at%	+		+				+						

注: “+”表示该衍射环出现

由以上可以得到, SIPOS 膜是含氧硅的微晶、多晶和非晶共存的膜, 它的组成随氧含量的不同而不同: 随着膜中氧含量的提高, Si 晶粒逐渐被氧化, 并且氧化物向高氧转化, 结构则转向非晶.

我们注意到, 在 45at% O 的 SIPOS 膜中有许多一团团的大颗粒. 分析结果表明, 它是许多颗粒的团聚, 嵌在几乎是非晶的背底上. TED 数值分析表明, 大颗粒是膜中大量 SiO₂ 团聚的结果. 电子束轰击后颗粒明显晶化, 即电子束轰击 SIPOS 膜, 使 SiO_x 发生再结晶.

2.2.3 Raman 光谱分析结果

图 4 是不同氧含量的 SIPOS 膜的 Raman 光谱, 并对光谱的数值分析结果列于表 3.

表 3 SIPOS 膜的 Raman 光谱数值分析结果

氧含量(at%)	频移(cm ⁻¹)				
45	464	474	480	—	—
33	466	474	480	502	520
20	466	—	482	500	520
物质	SiO ₂		无定形硅	SiO	单晶硅
峰位 ^[11]	467		480	498	520

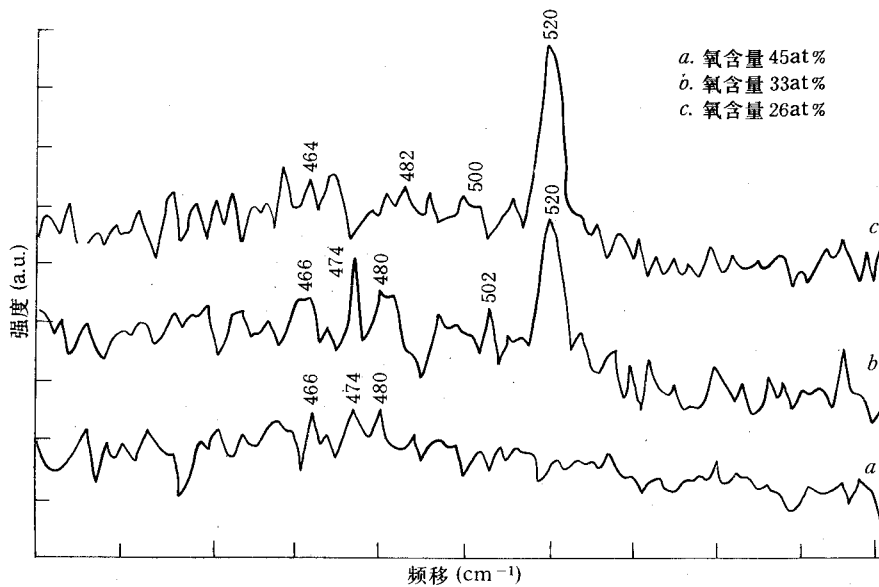


图4 SIPOS膜的Raman散射光谱

由图4及表3可以看到,对于氧含量为20at%的样品,出现了对应于c-Si的 520cm^{-1} 的峰,当氧含量增大时,该峰逐渐减弱,到了含氧45at%时,c-Si峰消失;对所有的样品均有Si的 480cm^{-1} 的峰,表明SIPOS膜中无定形硅的存在;与SiO(498cm^{-1})及SiO₂(467cm^{-1})相比,SIPOS膜略有偏移,分别位于 $500\text{--}502\text{cm}^{-1}$ 和 $444\text{--}446\text{cm}^{-1}$ 处;在含氧量为33at%和45at%的样品中,均出现了 474cm^{-1} 的峰,目前尚未查找到能够与之很好对应的谱峰,但可以推断它是介于SiO和SiO₂之间的某种硅的氧化物,即2.2.1节中得到的缺氧的 α -Cristobalite结构。

由Raman谱分析得知,SIPOS膜由SiO_x代表,由 x 不同可得到所含物质种类有SiO、SiO₂、Si、c-Si和SiO_y($1 < y < 2$),这比文献[9]所认定的种类要多。它认为SIPOS膜的Raman谱只有 520cm^{-1} 的峰和 480cm^{-1} 的波包,而把它等同于晶化非晶硅的谱,将膜中氧化物的振动归并到非晶硅的振动中,并以此计算膜中晶态硅与非晶态硅的体积比。

2.2.4 X射线衍射分析与TED分析讨论

综合以上对SIPOS膜结构及组成的分析,可以看到,X射线衍射分析与TED分析可相互补充。X射线衍射分析得到SIPOS含有缺氧的 α -Cristobalite结构,其面间距是 d_{Si} 和 d_{SiO_2} 的线性组合。对于电子衍射来说,由于其波长短,测量的是微区(本实验可以看到 $10^{-2}\mu\text{m}$ 数量级的质点),所以它得到的是某一微区的成份,如Si、SiO和SiO₂等等。我们可以得到如下结论:SIPOS膜微晶,非晶和多晶共存的结构,它随着膜中氧含量的不同而略有差异,即随着氧含量的增加,结构向非晶方向转化。SIPOS膜是由硅及硅的氧化物组成,晶态物质中含有缺氧的 α -Cristobalite结构,以SiO_x表示($x < 2$),局部氧分布均匀,可以有小颗粒。SIPOS中硅有晶态和无定形态两种存在形式,并且随氧含量的提高,晶态硅的成份逐渐减少以至消失。以上讨论弥补了文献中关于SIPOS膜结构与组成讨论中的含混。

2.3 SIPOS膜中微晶粒大小的计算

由X射线多晶衍射谱测定微晶粒的大小是根据衍射线变宽的效应来进行的。当晶粒小于 1000\AA 时,晶体的X射线衍射峰开始弥散,随晶粒的减小,衍射峰越来越宽。因此由X射

线衍射谱的半宽度,利用 Deby-Scherrer 公式: $L = K\lambda/\beta \cdot \cos\theta$, 即可对样品晶粒大小进行计算. 其中, L 为晶粒直径, K 为 0.9 附近的固定常数, β 为弧度表示的半宽度, λ 为 X 射线波长, θ 为衍射角. 本实验采用铜靶, 根据图 1 的计算结果列于表 4.

表 4 SIPOS 微晶粒计算结果

氧含量 (at%)	〈111〉晶向			〈020〉晶向			〈122〉晶向		
	β 弧度 $\times 10^{-3}$	20°	L (Å)	β 弧度 $\times 10^{-3}$	20°	L (Å)	β 弧度 $\times 10^{-3}$	20°	L (Å)
30	3.06	28.39	467.21	9.18	35.67	158.60	19.85	47.13	75.80
45	2.45	28.26	583.36	7.34	35.52	198.28	25.93	47.19	58.33

可见, 在我们的实验范围内, 不同氧含量的微晶粒大小略有差别, 而同一样品中, 不同晶向的微晶粒大小相差较大, 并且从晶粒大小可以看出, SIPOS 膜是微晶、多晶和非晶共存的结构.

目前文献中多以 SIPOS 膜的 TEM 形貌直接观测晶粒的大小. 但实验中发现, 这只是膜中颗粒的大小, 它一般由几个甚至很多微晶粒团聚而成的, 因此所得到的并不是微晶粒的真正尺寸. 本文上述方法才真正计算了膜中微晶粒的大小, 这在文献中很少涉及到.

3 结论

SIPOS 膜是微晶、多晶和非晶共存的结构, 是由含氧量可变的 SiO_x ($x < 2$) 组成. 随着膜中氧的增多或减少, 其结构向非晶或多晶方向转化. 膜中含有缺氧的 α -Cristobalite 结构. 膜中氧原子分布不均匀, 存在局部氧原子微区集中或缺少现象, 使得 $x = 0$ 或 1 或 2. 随膜中氧含量的提高, 氧化物向高氧方向转化. 用电子束轰击后, 发生再结晶现象.

参 考 文 献

- [1] Takeshi Motsushita *et al.*, Jpn J. Appl. Phys., 1976, **15**:35.
- [2] Yablonvitch and T. Gmitter, IEEE Electron Device Lett., 1985, **EDL-6**:597.
- [3] R. M. Swanson and Y. H. Kwark, Solid State Electron., 1987, **30**:1121.
- [4] W. R. Knolle and H. R. Maxwell, Jr., J. Electrochem. Soc.:Solid-State Science and Technology, 1980, **127**(8):2254.
- [5] M. Hamasaki *et al.*, J. Appl. Phys., 1978, **49**:3987.
- [6] James Ni. *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1981, **39**(7):5.
- [7] B. Greenberg *et al.*, J. Electrochem. Soc.:Solid-State Science and Technology, 1988, **135**(9):2295.
- [8] J. H. Thomas III. *et al.*, J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology, 1979, **126**(10):1766.
- [9] 王云珍, 等, 半导体学取, 1989, **10**(7):534.
- [10] 郑红军, 等, 全国固体薄膜学术会议论文集, 河北承德, 1990年9月.
- [11] 硅的氧化物 Raman 散射图谱(清华大学).
- [12] 雷沛云, 等, 第三届全国固体薄膜学术会议论文集, 1992年, 11月, 桂林.
- [13] 谭凌, 等, 1994年硅材料学术会议论文集, P124.
- [14] 谭凌, 等, 第八届全国半导体与集成技术会议论文集, 1993年10月, 杭州, P196.

Structure and Composition of SIPOS Film

Tan Ling, Lei Peiyun and Liang Junwu

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 22 July 1994, revised manuscript received 6 October 1994

Abstract SIPOS (Semi-Insulating Polycrystalline Silicon) films with different oxygen concentration were grown by using APCVD. Their composition and structure were studied by means of X-ray diffractometry, TED, TEM and Raman Scattering Spectrometry. It was found that the film grown at 650°C was a coexistent structure of microcrystallite, polycrystals and amorphous, and oxygen deficient α -Cristobalite exists in it. The structure of the SIPOS film SiO_x ($x < 2$) will change into amorphous or polycrystalline, with the increasing or decreasing of oxygen content respectively. The distribution of oxygen atoms in the film was not uniform. Oxygen content varied with x value from 2 to 0.

PACC: 7360H; **EEACC:** 2520M, 2550E