

研究简报

掺氧多晶硅薄膜的组分分析

王云珍 陈心和 李月珍

(华东师范大学) (中国科学院上海冶金研究所)

1984年1月16日收到

本文用红外吸收谱和统计理论分析低压 CVD 生长的半绝缘多晶硅 (SIPOS) 薄膜的组分。SIPOS 薄膜包含 SiO 和 SiO₂ 以及它们之间的硅氧化物。而且随着膜中氧浓度的增加, 其 SiO₂ 的比例也增加。

用化学汽相淀积方法制备的掺氧多晶硅, 由于它具有半绝缘性(电阻率在 $10^8 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) 和接近电中性, 因此应用于高压晶体管和 CMOS 场隔离层, 具有比二氧化硅绝缘膜较大的优越性^[1]。为此有必要探讨膜的组分和性质。本文主要用红外光谱和统计理论来分析低压 CVD 的掺氧多晶硅薄膜的组分。从掺氧多晶硅薄膜的红外吸收光谱中看到, 由 Si-O 伸展键而产生的红外强吸收峰随氧浓度的增加向高频区移动^[2]。应用 Si-O 键合的统计模型来说明掺氧多晶硅膜包含 SiO 和 SiO₂, 以及它们之间的硅氧化物。

一、样品的制备

掺氧多晶硅薄膜是用硅烷 (SiH₄) 和笑气 (N₂O) 由 N₂ 气携带进入反应器内, 在温度为 650°C, 压力为 10⁻¹ 托条件下进行热分解反应。分解后的 Si 原子淀积在衬底上, 在此条件生长为多晶, 而氧原子部份地替代硅原子以 Si-O 键形式存在, 从而获得掺氧多晶硅薄膜。

薄膜中的含氧量是由分解反应器中 N₂O 和 SiH₄ 的流量比控制的。N₂O/SiH₄ 比值大, 那末, 膜中含氧量就高。

二、实验数据及结果

用光栅红外分光光度计对样品进行测量, 得到一组红外谱线如图 1。并用轮廓测试仪测得 SIPOS 膜的厚度。从红外吸收谱, 根据兰柏-比耳定律算出吸收系数 α 。并算出不同生长条件下膜中氧的浓度。实验及计算结果列于表 1。

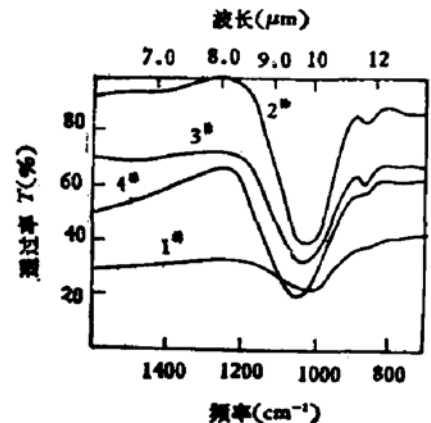


图1 SIPOS 膜的红外吸收谱线

表 1 SIPOS 膜中氧浓度与 N_2O/SiH_4 比值的关系

样品编号	N_2O/SiH_4	氧 浓 度		强吸收峰位置 (cm^{-1})
		at*%	x^{**}	
1	0.5	8	0.09	1010
2	0.6	12	0.13	1015
3	0.7	12	0.13	1020
4	1.0	13	0.15	1030

* at% 表示原子百分比含量, ** x 表示 O 原子与 Si 原子的比值

从表 1 可以得出如下的结论:

1. SIPOS 膜中氧浓度完全由生长反应系统中 N_2O/SiH_4 的比值决定, 比值增加, 就使膜中含氧量增加。

2. 测量低压 CVD 生长的 SIPOS 膜的红外吸收谱, 发现存在二个吸收峰^[3]。一个强吸收峰, 其位置在 1030 到 $1010cm^{-1}$ 之间。它是由 Si-O 伸展键形成的, 并随着膜中含氧量的增加而向高频方向(即短波区)移动。当氧浓度从 8% 到 13% 范围变化时, 强吸收峰位置从 $1010cm^{-1}$ 移动到 $1030cm^{-1}$ 。因此我们可以认为 SIPOS 膜中氧原子是以 Si-O 键形式出现。也就是形成 SiO_x 膜 ($1 \leq x \leq 2$)。另一个为弱吸收峰, 其位置在 $870cm^{-1}$, 它的强度随含氧量增加而减小。

三、低压 CVD 生长的 SIPOS 薄膜的组分分析

Philipp^[4] 从光学数据分析得出结论: 对于 SiO_x 膜, 它是一种按统计分布组成的 $Si(Si_yO_{4-y})$ 形式的 Si 四面体结构。当膜的淀积不很慢时, 膜中 Si-Si、Si-O 键合是混乱、无序的, 因此就可应用统计理论来进行分析。

若是以 SiO 化学计量淀积的 SIPOS 膜, 一个 O 原子, 它与膜中一个 Si 原子键合的几率是 0.5, 也就是 O 原子可能与 Si 原子键合, 也可能不与 Si 原子键合, 因此几率是 $\frac{1}{2}$ 。所以若是以 SiO_x 计量的膜中, 一个 O 原子与 Si 原子键合的几率就是 $0.5x$ 。显然 O 原子不与 Si 原子键合的时候, 那末, Si 原子就一定与 Si 原子键合, 在 SiO_x 膜中, 这种几率应是 $1-0.5x$ 。所以对于 SiO_x 膜中 $Si(SiO_3)$ 四面体的几率是 $4 \cdot (1-0.5x) \cdot (0.5x) \cdot (0.5x) \cdot (0.5x)$ 。系数 4 的出现是由于在 SIPOS 膜中, 一个硅原子与三个氧原子围绕中心 Si 原子的排列有四种可能的方法。至于另外形式的 Si 四面体的几率也可用同样的方法进行计算: 对 $Si(O_4)$ 四面体的几率是 $1 \cdot (0.5x) \cdot (0.5x) \cdot (0.5x) \cdot (0.5x)$;

对 $Si(Si_2O_2)$ 四面体的几率是 $6 \cdot (1-0.5x) \cdot (1-0.5x) \cdot (0.5x) \cdot (0.5x)$;

对 $Si(Si_3O)$ 四面体的几率是 $4 \cdot (1-0.5x) \cdot (1-0.5x) \cdot (1-0.5x)$;

对 $Si(Si_4)$ 四面体的几率是 $1 \cdot (1-0.5x) \cdot (1-0.5x) \cdot (1-0.5x) \cdot (1-0.5x)$ 。

根据这个结论, 我们对四种不同 SIPOS 膜的样品进行计算, 其结果如表 2。

表中每一列的数值总和为 1。这表明所有 Si 原子若不与其他 Si 原子, 那必定与 O 原子形成四

表 2 对于不同氧含量的 SIPOS 膜的 Si 四面体结构几率

Si 四面体	S I P O S		
	SiO _{0.09}	SiO _{0.13}	SiO _{0.15}
Si(O ₄)	0.000004(0.00002)	0.00002(0.00008)	0.000032(0.00012)
Si(SiO ₃)	0.000348(0.00207)	0.00103(0.00437)	0.001561(0.00583)
Si(Si ₂ O ₂)	0.011081(0.06588)	0.02216(0.09401)	0.028877(0.10778)
Si(Si ₃ O)	0.156777(0.93203)	0.21252(0.90154)	0.237436(0.88627)
Si(Si ₄)	0.831790	0.76427	0.732094

四面体键合,总几率为 1。由于 Si(Si₄)四面体结构对红外吸收没有贡献,故括号中数字表示膜中各种组分的比例。

从表 2,还可以看出,在膜中氧浓度增加时, Si(Si₄)四面体形式的比例减少,而 Si(O₄)四面体形式即 SiO₂的比例增加。在我们样品范围内, SIPOS 膜中 SiO₂的比例是比较小的。因此红外强吸收峰的位置移动也就比较小。

四、结 论

1. SIPOS 薄膜中的氧浓度由反应系统中 N₂O 和 SiH₄ 二种气体的流量比的大小决定, N₂O/SiH₄ 比值大,那末膜中的氧浓度就高。

2. 从 SIPOS 膜的红外吸收谱测量,当膜中氧浓度增加时,强吸收峰向高频方向移动,表明薄膜中 O 原子是以 Si—O 伸展键形式出现,也即形成了 SiO_r 膜。

3. 掺氧多晶硅薄膜包含 SiO 和 SiO₂ 以及它们之间的硅氧化物,且随着膜中氧浓度增加, SiO₂ 的比例就相应增加。

参 考 文 献

- [1] T. Matsushita *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15 (1976), Suppl., 15—1, p. 35.
- [2] H. Mochizuki *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15 (1976), Suppl., 15—1, p. 41.
- [3] W. R. Knolle *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2254 (1980).
- [4] H. R. Philipp, *J. Phys. Chem. Solid*, 32, 1935 (1971).

Analysis of the Composition of Oxygen-Doped Polycrystalline Silicon

Wang Yunzhen, Chen Xinhe

(East China Normal University)

and Li Yuezhen

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract

The composition of oxygen doped semi-insulating polycrystalline silicon films grown by LPCVD method are analyzed with the infrared absorption spectra and the statistical theory. These films consist of SiO , SiO_2 , and an oxide intermediate between the two. The SiO_2 composition in SIPOS films increases as the oxygen concentration in the films increases.