

薄膜的光化学气相沉积

彭英才

(河北大学 电子系)

主题词: 化学气相沉积、薄膜、真空镀膜。

内容提要: 光化学气相沉积(光CVD)是一种继低压化学气相沉积(LPCVD)和等离子体化学气相沉积(PECVD)之后的又一项新的低温成膜工艺。首先介绍了光化学气相沉积的物理基础,然后重点介绍了光化学气相沉积的实验方法,最后简要介绍了光化学气相沉积在薄膜制备中的一些应用。

1979年,美国首次采用ArF激光和Ar⁺激光倍频研究有机金属化合物的紫外光分解,在固体表面上沉积金属膜以来,这个领域的研究日渐活跃与成熟。这种将光能引入化学气相沉积反应系统,依靠光的激发作用使源气体分子发生空间气相分解或基底表面分解,乃至基底表面加热分解,在足够低的基底温度(100~300℃)下,制备各类薄膜的方法被称之为光化学气相沉积。

十余年来,光CVD工艺的研究已取得了令人注目的显著进展。已从最初的金属膜沉积发展到包括半导体膜、介质膜、非晶态膜以及掺杂膜在内的各类薄膜的沉积;从微区膜的沉积发展到具有选择性的和大面积膜沉积;从单一膜的沉积发展到复合膜的沉积;从对沉积膜的生长规律与特性的研究发展到向器件实用化的研究;从常规的光CVD发展到光分子束外延、光有机金属化学气相沉积、光化学束外延以及光原子层外延等。可以说,光CVD已成为超大规模集成电路中的金属、绝缘物和半导体膜制备技术中最富有潜力和竞争力的低温工艺之一。

迄今的研究进展已经表明,与常规的热分解CVD、LPCVD和PECVD等成膜工艺相比,光CVD有着上述方法所不具有的一些明显特点:(1)有效地降低了基底加工温度,可在低至100℃的基底温度,甚至在室温条件下便可进行膜沉积。这就避免了因高温工艺带来的诸如杂质迁移、气相自掺杂、反应系统对样品的沾污、晶片翘曲以及因等离子体轰击而造成的晶格损伤等许多有害影响。(2)由于光的激发作用而使源气体分子的分解、吸附和反应等动力学过程加快,从而提高了膜层沉积速率。(3)所沉积的膜厚均匀一致,台阶复盖性好,膜结构及电学特性均有所改善。(4)由于激光具有单色性好、空间选择性强、时间分辨率高、易于聚焦和能量密度大等优点,因而十分适于微区膜沉积,这在集成电路的微区修补中具有重要的实际应用。如果再采用聚焦扫描方法,还可实现微电子器件上细线条膜层的直接书写,从而使工艺过程大为简化。(5)光CVD具有很好的工艺兼容性,与其它工艺相配合,可以恰到好处的解决MOS器件的绝缘栅层的制作以及多层布线等问题。(6)

1991年1月7日收到,作者邮编071002

已有研究迹像表明,某些器件(如非晶态薄膜晶体管)基本上可全部采用光CVD工艺进行制备,从而展示了光CVD所具有的诱人的应用前景。

一、基本原理

光CVD的物理基础是光与物质的相互作用。这是一个涉及到分子的光吸收激发、分子内部能量的转移、单光子和多光子离解、分子在固体表面的吸附与解吸、表面成核以及膜层形成等多步基元动力学过程。依据光照波长、辐照方式、源气体分子光吸收特性以及工艺条件的不同,光CVD的反应机制也不尽相同。图1是光CVD反应的基元过程示意图。由图可见,固体表面上薄膜的光CVD大体可分为光致气相分解与光致表面分解两种生长模式。光致气相分解反应包括光的激发、初期过程(解离)、二次过程(游离基反应)、粒子输运(扩散过程)等几个过程。光致表面分解反应包括反应剂的吸附、光致表面分解、表面扩散(表面迁移)和表面成核及生长等几个过程。自然,由可见光和红外光辐照而导致的基底表面加热分解反应也属于光CVD范畴。

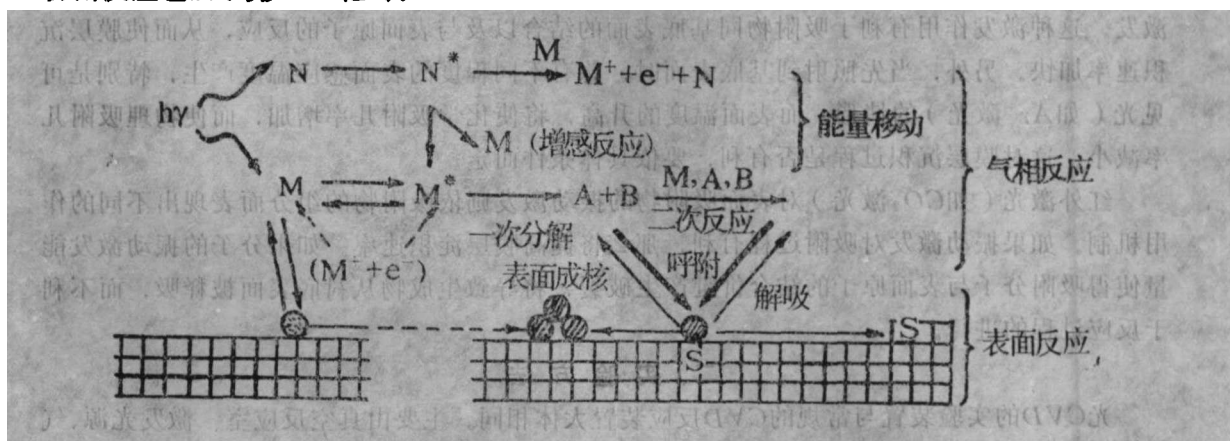


图1 光CVD的反应机理模型图

M.源气体分子; S.固体原子; N.能量移动剂; N*.激发态能量移动剂;
A,B.生成物; e-.激发电子

1. 光致气相分解反应

光致气相分解反应又可分为水银增感反应和直接激发反应两种。水银增感反应是一种间接激发过程。首先由共振线为254nm的远紫外光激发Hg原子,使其处于 $Hg(^3P_1)$ 态,或由共振线为185nm的真空紫外光激发Hg原子,使其处于 $Hg(^1P_1)$ 态。然后再由处于激发态的 $Hg(^3P_1)$ 或 $Hg(^1P_1)$ 激发源气体分子,使其产生离解。

直接激发反应是利用波长短于200nm的真空紫外光辐照源气体分子,以导致其电子态的直接激发,从而使分子发生离解。这种离解过程又可分为如下两种情况,即直接光离解和前期离解,如图2所示。

对于直接光离解过程,是分子直接被激发到离解组态而发生分解。前期离解则是分子吸收光能后,电子暂时被激发到稳

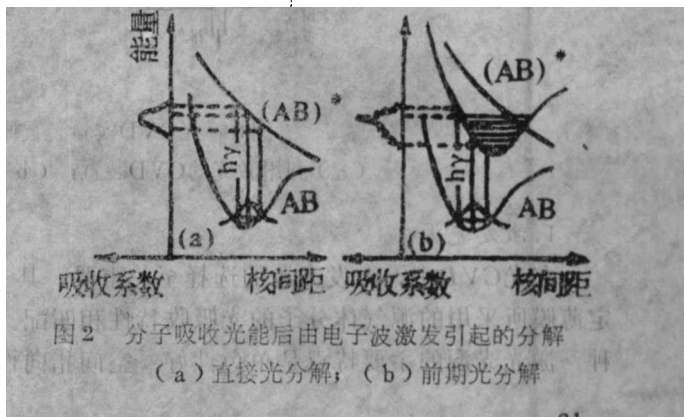


图2 分子吸收光能后由电子波激发引起的分解
(a) 直接光分解; (b) 前期光分解

定的结合组态，然后通过分子内部能量弛豫过程，再转移到离解组态发生分解。在这种直接激发过程中，反应进行的难易程度与反应剂分子的光吸收特性有着密切而复杂的依赖关系。

源气体分子的红外光振动激发与上述直接激发情形不同。红外光子的单光子吸收不足以引起分子发生分解，而只是使分子处于赋能状态。赋能的分子参与下一阶段的反应过程，会降低反应势垒的相对高度，从而提高反应速率或降低反应温度。

2. 光致表面分解反应

当光以某一方式投射到固体表面时，由气相分解的分子碎片和表面吸附物的吸附游移、解吸和成核等过程，都将变得可能与光照有关，从而直接影响膜层的形成规律和膜层的结构与特性。利用精确的表面分析检测手段，如激光光谱诊断等可以取得关于固体表面的原子状态，反应剂分子的吸附状态、吸附能的大小、复盖率以及解吸速率等有用信息。一般说来，光的波长不同，辐照方式不同，其光致表面反应的历程也相异。

研究结果指出，当紫外光或可见光照射到固体表面上时，将导致基底表面吸附物的电子激发。这种激发作用有利于吸附物同基底表面的结合以及与表面原子的反应，从而使膜层沉积速率加快。另外，当先照射到基底表面时，总有不同程度的表面感应温度产生，特别是可见光（如Ar⁺激光）的情形。而表面温度的升高，将使化学吸附几率增加，而使物理吸附几率减小。这对膜层沉积过程是否有利，要依具体条件而定。

红外激光（如CO₂激光）对表面吸附物的振动激发则依吸附物的组分而表现出不同的作用机制。如果振动激发对吸附过程有利，那么将提高膜层沉积速率。如果分子的振动激发能量使得吸附分子与表面原子的结合价键产生破裂，将导致生成物从衬底表面被释吸，而不利于反应过程的进行。

二、实验方法

光CVD的实验装置与常规的CVD反应装置大体相同。主要由真空反应室、激发光源、气体导入系统和排气系统组成。图3是典型的光CVD装置示意图。

光CVD沉积薄膜的成膜规律，生长速率以及结构与特性，直接有赖于具体的工艺条件。因此，依据不同膜层的沉积，应选取适宜的光源，源气体，并严格控制基底温度，光功率密度，气流分压以及反应室真空度等，以获得高质量的膜生长。

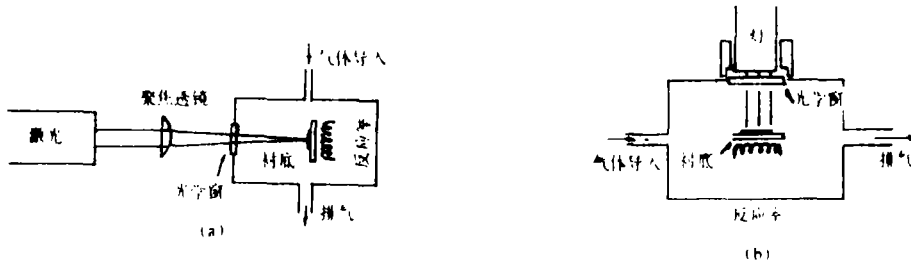


图3 光CVD实验装置原理图

(a) 利用激光的CVD装置；(b) 利用灯光源的CVD装置

1. 激发光源

在光CVD中，激发光源的选择至关重要。其主要依据是，光源的输出波长必须与沉积特定薄膜所采用的源气体分子的光吸收特性相匹配。激发光源又可分为激光光源与灯光源两种。激光光源的主要特点是单色性好、空间指向性高、能量密度大以及便于聚焦等，因此特

别适合于微区加工和扫描沉积。与此不同, 灯光源则适于大面积膜沉积, 而且装置简单, 所以特别适合于复合膜的制备, 易于向器件实用化方向发展。

对于利用水银增感反应的间接激发光CVD, 一般多采用共振线为 254nm 的低压汞灯。对于直接激发的情形, 应采用紫外及远紫外光源。目前多采用波长短于 200nm 的 D_2 灯($115\sim 160\text{nm}$), ArF 准分子激光器(193nm)以及共振线为 185nm 的低压汞灯等。对于利用振动激发的光CVD, 可采用具有大功率和高效率的连续 CO_2 激光器($10.59\mu\text{m}$)。如果是细线条薄膜的直接书写, 可采用可见光的 Ar^+ 激光器($488, 515\text{nm}$)。它的输出功率可达 10W , 而且具有高的稳定性与可靠性。

2. 光的辐照方式

根据膜层沉积工艺的要求和工作机理的不同, 光的辐照方式亦不相同, 大体可分为如图4所示的四种类型。(a)与(b)和(c)与(d)分别是平行于和垂直于基底表面辐照的方式。(a)与(c)和(b)与(d)分别是聚焦和非聚焦的辐照方式。(a)、(b)、(c)适用于大面积膜层的沉积。采用(a)与(b)的方式所形成的薄膜反应多系光致气相分解反应。利用光致气相反应, 原则上可以不对基底加热。但为了控制膜层质量, 一般使基底保持一定温度, 以增加载流子的助吸作用, 以利反应过程的进行。采用激光聚焦方式辐照, 可对固体表面的微区进行加工。为了实现细线条的薄膜直接书写, 不但要对光束进行聚焦, 而且还要设置扫描速率均匀的激光扫描装置。采用灯光源的光CVD, 一般是非聚焦且垂直辐照基底表面, 以实现大面积膜层制备。

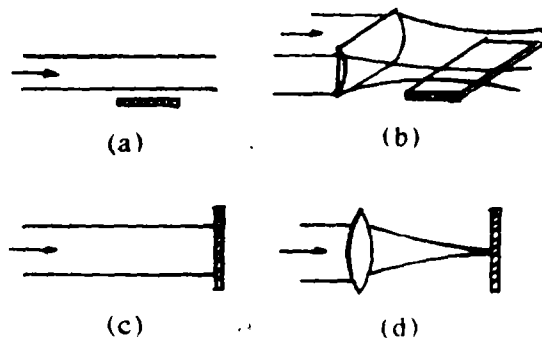


图4 不同的光辐照示意图

3. 光学窗

为了把从光源发出的光引入反应室, 需要在反应室容器壁上设置一光学窗。对此光学窗的要求有两点。一是采用的光学窗应具有良好的透光性。二是采用适当的方法, 尽量使光学窗在反应时不受到有害气体的沾污, 以免影响光学窗的光透过量。图5是各种光学窗的吸收系数。

当采用 254nm 的低压汞灯辐照时, 可使用合成石英窗。对于 D_2 灯以及氙灯辐照时, 可使用 MgF_2 窗等。而 NaCl 窗则适于 CO_2 激光辐照的情形。为了防止反应副产物对光学窗表面的复盖, 可在引入源气体的同时, 引入化学不活泼的惰性气体, 如 N_2 、 He 、 Ar 气等, 使之吹洗光学窗的背面。另外, 还可在光学窗附近设置一等离子体电极, 当沉积过程结束之后, 用等离子体对其进行干式清洗。对于采用灯光源的情形, 也可以将光学窗与反应室做在一起, 形成光源与反应室一体化的装置。在这种装置中, 光源与基底之间无光学窗。这样一方面可以

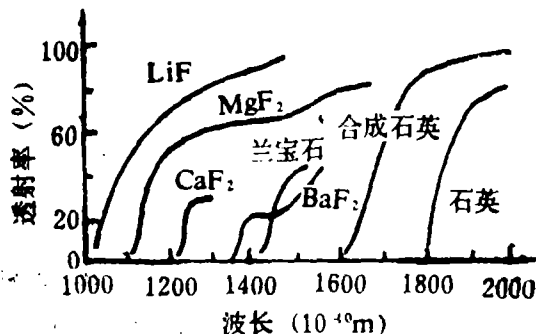


图5 光学窗的透射率

光源与基底之间无光学窗。这样一方面可以

避免光学窗被沾污，另一方面也可以有效地利用光能，以利于反应的充分进行。

4. 反应气体源

各类反应气体是利用光CVD进行各种膜层沉积的工作物质。对各类源气体的要求除了本身具有较高的纯度和适宜的蒸气压之外，还应对某一波长的光具有很好的光吸收特性。如果所选用的源气体的光吸收特性与激发光源的波长不匹配，则不能充分利用光能而达到预期的目的。表1给出了各类源气体的光吸收特性。

另外，所沉积膜层的类别不同、所采用的源气体也不一样。在沉积金属膜时多采用有机金属化合物。沉积半导体膜，尤其是化合物半导体膜时，一般是采用有机金属化合物与烷类气体的分解反应而形成。沉积介质膜时，应视膜组分，而采用两种或两种以上的源气体。

表1 各种源气体的光吸收特征

源 气 体	吸 收 波 长 (nm)		源 气 体	吸 收 波 长 (nm)	
	吸 收 端	吸 收 峰		吸 收 端	吸 收 峰
Cl_2	400	340	Si_3H_8	210	187
Br_2	510	400	GeH_4	170	149
H_2S	270	200	$Zn(CH_3)_2$	250	200
N_2O	210	180	$Cd(CH_3)_2$	260	218
O_2	300	250	$Hg(CH_3)_2$	250	200
NH_3	210	190	$Al(CH_3)_3$	260	<200
PH_3	220	<200	$Ga(CH_3)_3$	260	<200
P_2H_4	260	<220	$Sn(CH_3)_4$	225	
B_2H_6	200	180	$HgBr_2$	270	230
SiH_4	150	120	HgI_2	350	268
CH_3Cl	200	<180	$SnCl_2$	360	320
CH_3Br	250	200	$BrCCH$	280	210

5. 基底温度

具有低温沉积的能力是光CVD的一个主要优点。在金属膜和介质膜的光CVD中，一般采用200℃左右的基底温度。而制备具有原子级平滑程度的超薄层半导体结构时，要采用光外延工艺。此时所采用的基底温度略高一些，约为400℃以上。这是因为半导体薄层必须具有很好的晶格完整性，表面及界面平整性以及严格的组分配比，才能制备性能优异的电子器件。

光CVD的实验研究证实，膜层沉积速率与基底温度有一定依存关系。这种依赖关系大体可归纳为如下三种情况，如图6所示。其一是在某一温度范围内，沉积速率表现为与基底温度无关。例如，利用低压Hg灯（185nm）照射乙硅烷形成非晶硅的情形就属于这一种。这种情形多发生在光致气相分解中。因为此时源气体的光致间接或直接分解将起主导作用，而热致分解作用可以被忽略，如图6（a）所示。其二是与热CVD情形相类似，随着基底温度增加，膜层沉积速率上升。利用低压汞灯照射 SiH_4 和 O_2 混合体系形成 SiO_2 膜的实验就是一例。这可能被认为是，随着基底温度增加，表面热分解作用已变得不容忽视，如图6（b）所示。其三是随着基底温度增加，薄膜沉积速率反而下降。这种情形多发生在表面分解中。

此时随着基底温度增加, 吸附分子的表面复盖率将有效地减小或者吸附分子的解吸速率增加, 这都将导致膜沉积速率下降。实际上, 光CVD是一个比较复杂的动力学过程, 对每一种膜沉积速率与温度的依赖关系作出十分确切的解释尚比较困难。这就需要进一步利用表面检测和光谱分析手段, 揭示光CVD反应的生长机理。

6. 光功率密度

光功率密度的选择也是光CVD中慎重考虑的工艺条件之一。恰到好处的光功率密度不仅使膜层沉积速率均匀, 而且会改善膜层的质量。与沉积速率同基底温度的依赖性相似, 沉积速率与光功率密度也具有以下三种依赖关系, 如图7所示。其一是随着光功率密度增加, 膜层沉积速率线性增加。这一实验规律已由 Ar^+ 激光倍频光分解四乙基铅 $[Pb(C_2H_5)_4]$ 沉积Pb膜的结果所证实。在这种沉积中, 分解过程为空间光分解, 并且是具有一系列中间态 $[Pb(C_2H_5)_n, n < 4]$ 的多步单光子过程, 如图7(a)所示。其二是在一定光功率密度范围内, 膜层沉积速率基本不随光强而变化。如利用

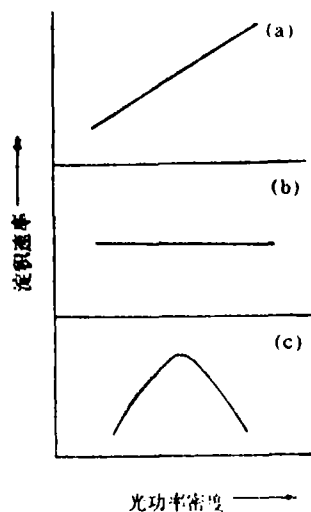


图7 沉积速率与光功率密度的关系

1. 半导体膜

目前, 采用光CVD已可以制备包括元素半导体、化合物半导体以及非晶态半导体在内的各类晶体膜层的制备。利用光外延工艺, 通过Si化物(如 $SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8, SiCl_4$)的分解, 已制备了Si半导体膜。通过有机金属化合物(如 $Ga(CH_3)_3, Al(CH_3)_3, In(CH_3)_3$,

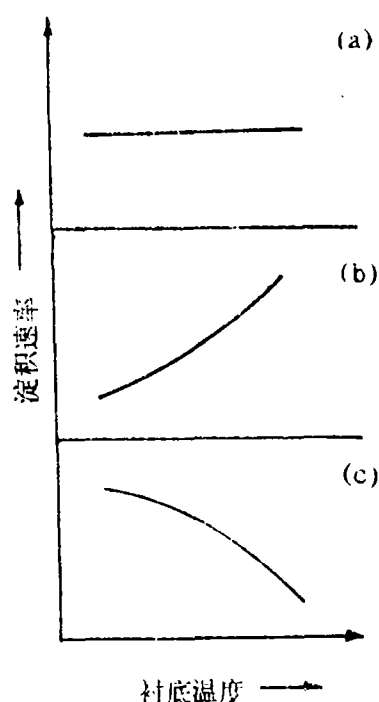


图6 沉积速率与基底温度的关系

D_2 灯辐照DMAIH源气体, 通过表面光分解在Si表面上沉积铝膜的情形就属于这一种。这或许是由于在某一光强范围内, 源气体分子的光分解量与光强大小无关, 如图7(b)所示。另一种情形则是如图7(c)所示的, 在某一光功率密度范围内, 开始沉积速率随光强而增加, 在一定光功率密度时达到最大值, 而后沉积速率下降。这可由在Si和TiN上利用 Ar^+ 激光沉积W膜的实验结果加以说明。因为 Ar^+ 激光为可见光, 对源气体 WF_6 不存在光分解过程。激光在化学反应过程中只在基底表面提供了一个热源。光功率密度增加, 基底表面温度上升, 对沉积过程有利。另一方面, 基底温度上升也必然引起表面吸附分子的减少, 对沉积起了延缓作用。光功率密度过大, 反而使沉积速率下降。

三、在薄膜制备中的应用

经过十年的努力, 以美、日为主的几个研究集体已在各类膜沉积中, 都显示出光CVD所具有的明显优点。关于这方面的研究工作已被大量发表, 本文只对光CVD的应用作一概要介绍。表2是部分光CVD沉积薄膜的应用实例。

表2 在薄膜制备应用中的若干实例

薄膜类型	生成物	源 气 体	光 源	反应类型①	文 献
半导体膜	Si	$\text{Si}_2\text{H}_6, \text{Si}_3\text{H}_8$	LPHg灯	P	[1]
	Ge	GeH_4	KrF, ArF激光	MP	[2]
	GaAs	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{AsH}_3$	Ar ⁺ 激光	P	[3]
	InP	TMIn/TMP	ArF激光		[4]
	HgTe	DETe	LPHg灯	PS	[5]
	$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$	DMCd/DETe	LPHg灯	PS	[6]
金属膜	W	WF_6/H_2	Ar ⁺ 激光	SH	[7]
	Pb	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	Ar ⁺ 激光倍频	P	[8]
	Al	DMAIH	ArF激光, D ₂ 灯	P	[9]
	Fe	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Ar ⁺ 激光	SH	[10]
	Cr	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	准分子激光	P	[11]
	Cu	CuHF	LPHg灯	P	[12]
	Mo	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	Ar ⁺ 激光	P	[13]
介质膜	SiO ₂	SiH_4/O_2	D ₂ 灯	P	[14]
	ZnO	DMZn/NO ₂ 或N ₂ O	ArF激光	P	[15]
	SiO _x	SiH_4/NO	CO ₂ 激光	SH	[16]
	SiN _x	SiH_4/NH_3	LPHg灯	PS	[17]
	TaO _x	TaCl ₅	LPHg灯	PS	[18]
非晶态膜	$\alpha\text{-Si:H}$	Si_2H_6	D ₂ 灯	P	[19]
	$\alpha\text{-SiC:H}$	$\text{Si}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$	LPHg灯	P	[20]
	$\mu\text{C-Si:H}$	$\text{PH}_3/\text{SiH}_4, \text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$	LPHg灯	PS	[21]

①P, 光分解; PS, 光增感; SH, 基底加热; MP, 多光子过程

与烷类气体(如 PH_3 , AsH_3 , B_2H_6)的分解反应, 已制备了以GaAs为主的各类化合物半导体薄膜。其膜层的结构, 组分与平整度等等均令人满意。采用 Si_2H_6 , Si_3H_8 , $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ 体系等, 已制备了非晶态硅和微晶硅等。

2. 介质膜

SiO_2 , Si_3N_4 等介质膜, 在超大模集成电路工艺中起着绝缘、钝化与隔离等重要作用。迄今, 采用光CVD可以制备性能良好的各类介质膜层, 其介电强度、界面应力、折射率、针孔密度、界面态、膜层致密度以及台阶复盖性均相当于或优于由其它工艺所实现的薄膜沉积。如采用 SiH_4/O_x , SiH_4/NO_2 , $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ 体系, 利用低压汞灯辐照下的光分解, 已制备了 SiO_2 层。利用 $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{H}_4$ 、 SiH_4/NH_3 等体系, 采用水银增感法已制备了 SiN_x 膜。利用 $\text{Td}(\text{OCH}_3)_5/\text{O}_2$ 和 $\text{TaCl}_5(6\text{N})/\text{O}_2$ 体系, 已制备了具有高介电强度的 TaO_x 膜等。

3. 金属膜

在金属膜的光CVD方面, 最富有吸引力的是具有低电阻率的Al膜和高熔点金属W、Cr、

Mo等的沉积。金属膜的形成,一般是采用有机金属化合物,在氙灯、 D_2 灯、ArF等准分子激光的辐照下,通过光致表面分解或气相光分解等实现。在金属膜的沉积中,最具有实用价值的是微细线条的直接书写。

4. 非晶硅太阳能电池

在非晶硅太阳能电池方面,光CVD也显示出了良好的沉积特性。目前,采用光CVD已制备了诸如 α -Si/ α -SiGe,玻璃/ SnO_2 /P-SiC/金属等结构的非晶Si太阳能电池,其最高转换效率可达11.70%。最近,整个工艺过程均采用光CVD已制成了 $n^+Si/TaO_x/SiN_x/\alpha$ -Si:H/ $n^+\alpha$ -Si:H/Al薄膜晶体管,并显示出良好的电流—电压特性。

可以预期,随着高效率、长寿命光源的开发、各类特种源气体的研制、工艺监控手段的完善,光CVD从基础研究到器件实用化研究的日子已为期不远了。

参 考 文 献

- [1] Nishide S. et al., Appl.Phys.Lett., 49 (1986) 79
- [2] Osmundsen J.F. et al., J.Appl.Phys., 57 (1985) 2921
- [3] 日黑 多加志等,应用物理(日), 57 (1988) 1729
- [4] Donnelly V.M. et al., J.Appl.Phys., 58 (1985) 2022
- [5] Irvine S.J.C. et al., J.Crystal.Growth, 68 (1984) 188
- [6] Morris B.J.Appl.Phys.Lett., 48 (1986) 867
- [7] 周一敏等,半导体学报, 11 (1990) 881
- [8] 邱明新等,中国科学(A辑), (1987) 1191
- [9] Hanabusa M. et al., J.Appl.Phys., 66 (1989) 3268
- [10] Jackman R.B. et al., J.Appl.Phys., 59 (1986) 2031
- [11] Solunki R. et al., Solid State Technol., (1985) 220
- [12] Jones C.R. et al., Appl.Phys.Lett., 46 (1985) 97
- [13] Flynn D.K.et al., Appl.Phys.Lett., 59 (1986) 3914
- [14] Nishino S. et al., Jpn.J.Appl.Phys., 25 (1986) 287
- [15] Solanki R.et al., Appl.Phys.Lett., 42 (1983) 662
- [16] Kubo M.et al., Appl.Opt., 29 (1990) 2755
- [17] 铃木 和彦 等,电子通信学会论文志(日), C—II, (1989) 927
- [18] Matsui M.et al., Jpn.J.Appl.Phys., 29 (1990) 62
- [19] 冈本真吾等,昭和60年秋季应用物理学术讲演会(日), 4P—2A—6
- [20] Kenne J.et al., Jpn.J.Appl.Phys., 24 (1985) 997
- [21] Suzuki K. et al., Appl.Phys. A, 50 (1990) 227