

以雷射輔助化學氣相沉積成長具相分離矽奈米團簇之氧化矽薄膜

李清庭^{1*}, 林駿宏²

1. 國立成功大學, 微電子工程研究所

2. 國立中央大學, 光電工程研究所

ctlee@ee.ncku.edu.tw

Nanotechnology, 2009, 20, 025702.

矽

在微電子元件中為一個基本且重要的材料，但由於其為非直接能隙之特性，以致在矽材料上製作光電積體電路有其極大的限制。為使矽在光電積體電路有良好的應用，因此有關矽奈米結構的特性研究受到注目。在我們過去的研究中，我們成功利用雷射輔助化學氣相沉積系統(LACVD)於低溫製程中成長不需再經後續熱處理之嵌入矽奈米團簇的氧化矽和氮化矽膜。在本研究中，我們提出雙相混合模型分析此沉積系統所成長的氧化矽膜之組成機制與相關特性。

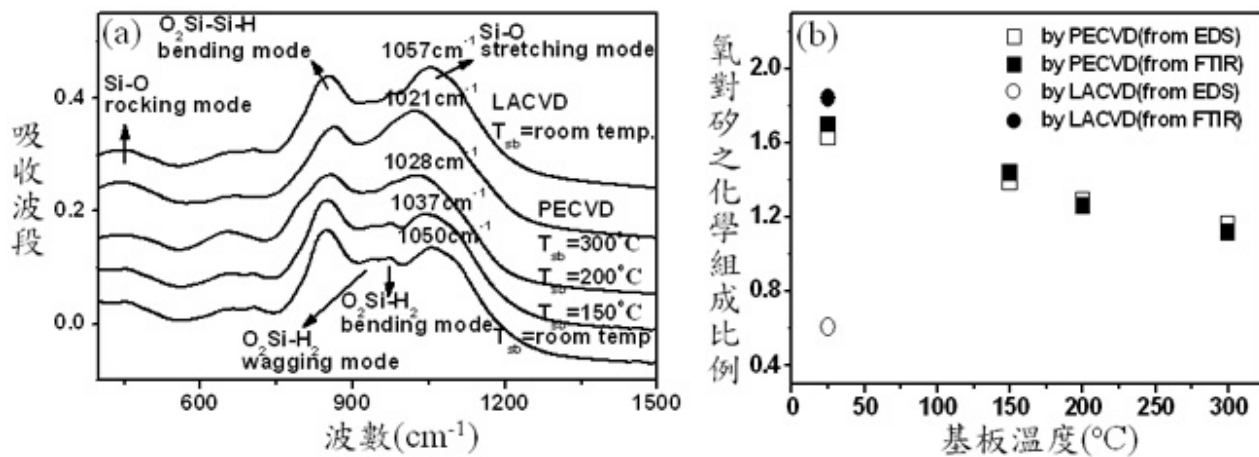


雷射輔助化學氣相沉積系統包含一個外部的二氧化碳雷射及傳統式電漿增強式化學氣相沉積系統(PECVD)，二氧化碳雷射光束經由硒化鋅(ZnSe)視窗以88度的入射角進入到腔體中通過成長基板上方。並以氧化亞氮(N₂O)及氬氣(Ar)稀釋的矽烷(4% SiH₄)之混合氣體做為反應物成長氧化矽膜。由於矽烷對於波長10.6 μm之二氧化碳雷射有很高的吸收率，因此矽烷將因雷射作用而更有效地分解，此結果有利於矽奈米團簇之形成。

圖一(a)顯示利用在室溫下的LACVD和傳統式PECVD在不同溫度下所成長之氧化矽膜所量測到的傅利葉轉換紅外光譜(FTIR spectrum)，矽氧鍵結之搖動(rocking)和伸縮(stretching)振動模式的吸收峰值分別為450cm⁻¹和1000~1100cm⁻¹，O₂Si-Si-H的彎曲(bending)振動、O₂-Si-H₂的搖動(wagging)及彎曲振動模式的吸收峰值則分別對應於850, 935及975cm⁻¹。從光譜量測結果而言，經由LACVD在室溫成長的氧化矽薄膜之Si-O伸縮振動模式峰值位於1057cm⁻¹，而經由傳統式PECVD在室溫、150、200和300 °C下成長溫度之薄膜峰值則分別位於1050、1037、1028和1021cm⁻¹。不同峰值意味著薄膜含有不同化學成分與結構，為了分析以上之量測結果，我們提出一個相分離的混合模型：純Si相與純SiO_x相。在SiO_x相的FTIR光譜中，Si-O伸縮振動模式的峰值位置(f_{si-o})與氧對於矽原子比例(O/Si)或氧化矽的化學計量值有著線性的變化關係。這個關係式可表示如下：

$$x = 0.02 \times f_{\text{si-o}} - 19.3 \quad (1)$$

其中f_{si-o}的單位為波數。我們將可利用此方程式可估計SiO_x相之O/Si比值。

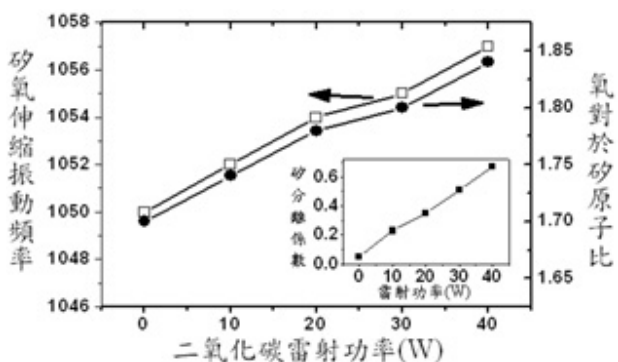


圖一、(a)分別以室溫LACVD及PECVD在不同溫度下成長氧化矽薄膜之傅利葉轉換紅外線光譜及(b)EDS量測及理論計算之O/Si原子組成比例與基板溫度關係圖。

圖一(b)分別為在室溫下以二氧化碳雷射功率40W的LACVD及在不同基板溫度下的PECVD所進行成長之氧化矽薄膜利用能量散射光譜儀(EDS)量測以及由FTIR光譜之Si-O伸縮振動峰值位置所估計之O/Si原子組成比例關係圖。PECVD系統所成長之氧化矽薄膜，經由EDS量測所得的O/Si原子組成比例與以FTIR量測結果估計的 SiO_x 原子比例 x 值幾乎相同。這個結果可顯示由PECVD在不同基板溫度下成長的氧化矽薄膜都是 SiO_x 相的組成狀態。隨著基板溫度增加導致O/Si比值下降的情形意味著在較高的基板溫度下所成長薄膜之矽含量比例因矽烷的分解較佳而增加。對於LACVD系統所成長的氧化矽薄膜而言，其經EDS量測所得的O/Si原子組成比例與以FTIR量測結果估計的 SiO_x 原子比例 x 值有明顯的不同值。比較可由實際量得薄膜原子比例的EDS量測結果和只可在單一相的薄膜中進行估計化學計量的FTIR量測結果，我們能推斷出經由LACVD系統所成長的氧化矽並非單一相的薄膜，其結構應是由純矽相位和氧化矽相位的雙相混合模式所組成。由LACVD系統所成長的氧化矽結構在這種模式下可被描述如下：



a 和 b 分別為矽分離係數和氧化矽基體係數。其中薄膜的化學組成($\text{SiO}_{0.61}$)是經由EDS量測結果所獲得，而氧化矽相位($\text{SiO}_{1.84}$)的O/Si比值可由FTIR光譜的Si-O伸縮振動模式頻率估計決定。根據前述的量測結果，我們可能推論矽奈米團簇相位及具有較多氧成分的氧化矽($\text{SiO}_{1.84}$)相位將因二氧化碳雷射輔助而存於薄膜中。

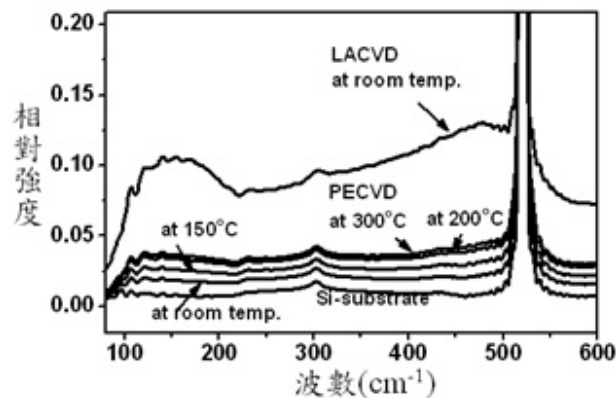


圖二、於不同雷射功率所成長氧化矽薄膜之矽氧伸縮振動頻率與所估計的氧對矽的原子組成比例分佈，及矽的分離係數關係圖。

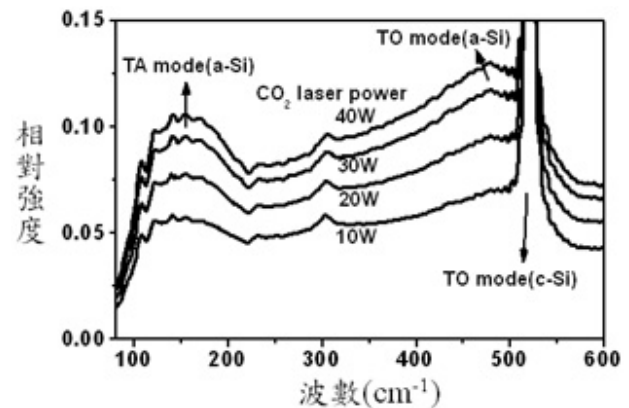
圖二為由LACVD系統在不同雷射功率下所成長之氧化矽薄膜的紅外線光譜矽氧伸縮吸收峰值與所推算的O/Si原子比例化學計量值之關係圖。表一為整理出藉由EDS測量出之氧與矽的實際比例及由FTIR理論計算所得知的O/Si原子比例關係，其中 a 為矽的相位分離係數， b 為氧化矽基體係數。藉由量測結果可看出矽在薄膜內的比例隨著雷射輔助功率上升而增加，此原因是由於 SiH_4 的分解速率增加所造成。圖二也顯示出矽的分離係數亦隨雷射功率而改變，所以可推論藉由二氧化碳雷射輔助成長不只可提升 SiH_4 分解比例，也可增進於薄膜中形成矽奈米團簇。

圖三分別為由室溫LACVD在雷射功率40W時及PECVD在不同溫度下所成長氧化矽薄膜之拉曼光譜量測結果。其中位於150及480 cm^{-1} 的非晶矽橫向聲學聲子(transverse acoustic phonon mode, TA mode)及橫向光學聲子(transverse optical phonon mode, TO mode)模式的訊號僅於LACVD所成長之薄膜中被明顯地量得，藉此可確定矽奈米團簇存在於LACVD成長的氧化矽薄膜內。

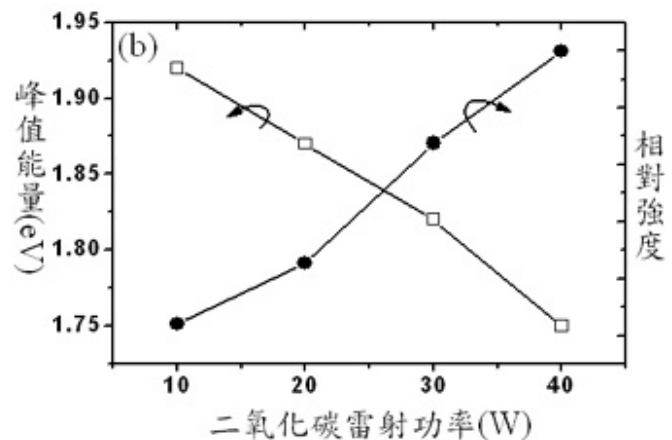
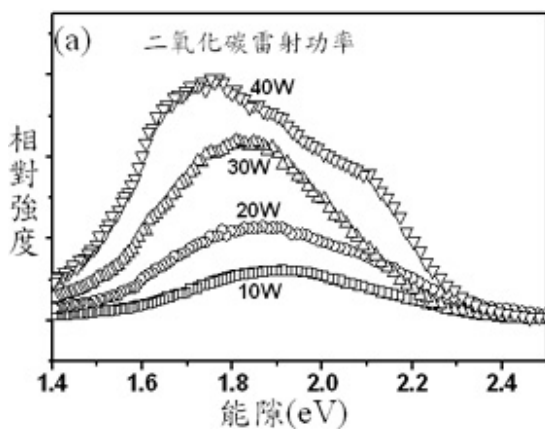
圖四為以LACVD在不同雷射功率下成長之氧化矽薄膜拉曼光譜量測圖。其中位於 150 cm^{-1} 的TA模式峰值隨著雷射功率增加而增強，此代表隨著雷射功率增加，其矽奈米團簇的數量也會隨之增多，此結果與FTIR所得知結果一致。



圖三、分別以室溫LACVD及PECVD在不同溫度下成長氧化矽薄膜之拉曼光譜。



圖四、以LACVD在不同雷射功率成長氧化矽薄膜之拉曼光譜。



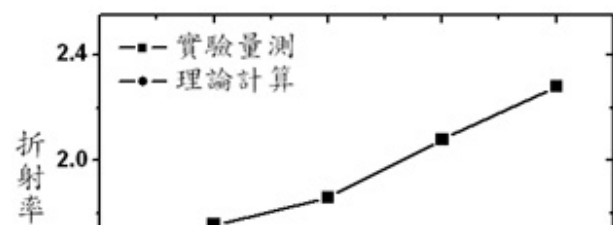
圖五、(a)在室溫下以LACVD成長之氧化矽光激發光光譜及(b)在不同二氧化碳雷射功率下之峰值能量位置和相對強度分佈。

由LACVD所成長之具有奈米尺寸矽奈米團簇嵌入之氧化矽薄膜特性亦可利用光激發光光譜量測來確認。圖五(a)為LACVD在不同二氧化碳雷射功率下所成長的薄膜之光激發光光譜，其量測結果具有強的光譜訊號。圖五(b)表示出與其對應的光激發光光譜峰值能量位置和相對強度分佈，其中可看出其光子發光能隙隨著雷射功率增強而往較低能量偏移，且峰值訊號強度亦隨著增加。根據量子侷限效應原理，光激發光峰值能量增加代表其矽奈米團簇尺寸會減小。因此藉由光激發光峰值紅移的現象可得知隨著雷射功率增強其矽奈米團簇尺寸也隨之增大，此外由訊號之增強可得知隨著雷射功率之增加其矽奈米團簇數量亦會增加。

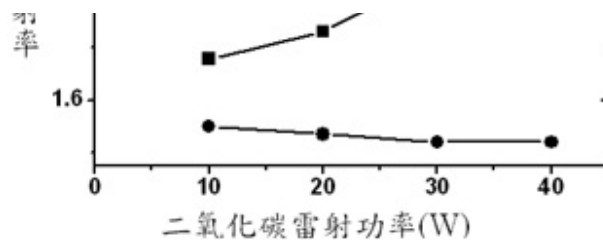
藉由EDS以及FTIR的分析，LACVD所成長之具矽奈米團簇及氧化矽基體混合物折射係數關係式可表示如下：

$$N_{eq} = V_{Si} \times N_{Si} + V_{matrix} \times N_{matrix} \quad (3)$$

其中 N_{Si} 和 N_{matrix} 分別為矽奈米團簇與氧化矽基體的折射率，而 V_{Si} 和 V_{matrix} 為矽奈米團簇與氧化矽基體所佔體積比，為要計算此薄膜的光學性質，利用下列參數：(1)矽的折射率為3.4；(2)矽和二氧化矽原子密度分別為 5×10^{22} 和 $6.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 。其中氧化矽基體的原子密



度可藉由內差法計算出，而薄膜的矽奈米團簇與氧化矽基體的體積比可藉由相分離係數 a 與 b 求得。圖六為在不同雷射功率下成長的氧化矽薄膜實際測量之折射率與經理論計算所得之氧化矽基體折射率。藉由方程式(3)與上述參數加以計算，計算所得之氧化矽基體折射率與以氧化矽(SiO_x)比例理論計算之折射率值相符合。藉由此結果可得知，我們所提出的以LACVD成長氧化矽薄膜之雙相混合模型可被實驗結果所支持的。



圖六、在不同雷射功率下成長的氧化矽薄膜實際測量之折射率，及經理論計算所得之氧化矽基體之折射率。

在此研究中，氧化矽薄膜藉由傳統PECVD在不同成長溫度及在室溫下LACVD在不同雷射功率下進行成長。藉由EDS和FTIR量測分析得知在室溫下LACVD所成長之薄膜內含有具相分離之矽奈米團簇相存在，其結果亦可藉由拉曼光譜量測結果加以證實。此外，藉由光激發光譜的量測可得知其薄膜內之矽奈米團簇尺寸及數量可隨二氧化碳雷射功率增強而增加。藉由以上的實驗結果，我們可以預期藉由在室溫下以LACVD成長具矽奈米團簇嵌入之氧化矽薄膜未來將可適用於光電元件的應用上。

表一、雷射功率與氧化矽之組成比例分離係數關係。

二氧化碳雷射功率 (W)	實際化學組成比例 (從EDS)	氧化矽的氧矽組成比例 (從FTIR)	係數a	係數b
0	1.63	1.7	0.05	0.95
10	1.38	1.74	0.23	0.77
20	1.15	1.78	0.35	0.65
30	0.83	1.8	0.51	0.49
40	0.61	1.84	0.67	0.33