

# 光-CVD 技术的最新进展及其应用

何宇亮

(南京大学物理系)

## 摘 要

采用光诱导激励化学反应气氛淀积成固态薄膜,是近些年来在国际上发展极为迅速的一种薄膜生长新技术。本文介绍了光-CVD 技术的基本原理及特性,以及用该技术淀积各种类型金属薄膜、半导体薄膜、绝缘性薄膜以及 III-V 族化合物半导体薄膜。介绍了光-CVD 技术在大规模集成电路、硅器件微加工过程中的重要应用,用光-CVD 技术在低到 $\sim 200^\circ\text{C}$  温度下已成功地制备出 $\sim 100\text{nm}$  厚的薄层外延单晶硅膜。

在过去的十多年里,激光技术用于加工半导体器件有了一定的发展。随着新型半导体器件的出现以及中大规模集成电路微型化、超小型化,微加工工艺不断地取得进步。八十年代出现了光-CVD (即 photo-CVD),这是以激光诱导化学气相淀积薄膜的一项新技术,发展很快,很有生命力。

光-CVD 薄膜淀积技术的优点在于,它不具有热生长 CVD 中的热辐射作用,可使薄膜淀积温度降到更低的范围,同时又避免了在 PECVD 工艺中对淀积膜造成的高能粒子辐射损伤,以及由于等离子体本身的不稳定带来的各种有害作用。此外,由于光-CVD 法是利用激光束或低压汞灯的能量对反应气氛进行光致分解,淀积所需要的薄膜,因此可以按不同反应气氛分解能量的需要来选择具有适当波长及功率的激光器和光源。这就使薄膜淀积的类型很多,如耐高温金属膜 Fe, Ni, W, Au, Mo; 半导体薄膜 Ge, Si; 绝缘膜  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 III-V 族化合物材料。根据对光源的控制,可以进行大面积的薄膜淀积 ( $\sim 20\text{cm}^2$ ) 以及直径仅在微米范围内的微区局部淀积。

表 1 列出薄膜淀积 CVD 技术的发展情况。从表 1 可见, CVD 薄膜淀积技术的发展特点是: 淀积气压越来越低,淀积温度也由  $1000^\circ\text{C}$  的高温降低到接近于室温,与此同时,能淀积的薄膜类型却大大地增加了。

表 1

类型	淀积压力 (Torr)	淀积温度( $^\circ\text{C}$ )	淀积材料
常压 CVD	760	900~1100	c-Si
有机金属 CVD (MOCVD)	10~760	550~800	GaAs $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$
低压 CVD (LPCVD)	0.1~1.0	550~750 400~600 600~700	$\text{Si}_3\text{N}_4$ $\text{SiO}_2$ pc-Si
等离子体增加 CVD (PECVD)	0.1~2	100~350 250~400 250~500 400~600	a-Si:H $\text{Si}_3\text{N}_4$ $\text{SiO}_2$ $\mu\text{c-Si:H}$
光-CVD (photo-CVD)	0.1~2	25~300	a-Si:H $\mu\text{c-Si:H}$ c-Si GaAs 各种金属薄膜及绝缘体

## 一、光-CVD 技术的特点

激光光源的特点是具有单色性,由激光器及低压汞灯发出的光子具有很窄的能量分布,这是光-CVD 与 PECVD 极大不同之处。对光-CVD,例如使用 ArF 准分子激光器,它所发出的光的主波长  $\lambda = 193\text{nm}$ ,光子的能量分布集中于 $\sim 6.9\text{eV}$  的一个很窄的范围(见图 1)。因而,反应物气体分子吸收了这种窄能量的光子引起光致分解,被分解的生成物也只能

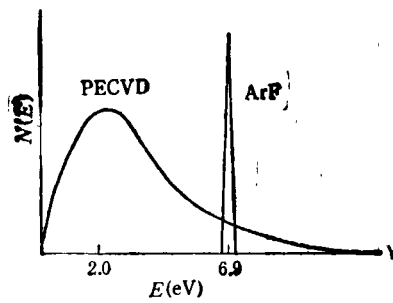


图 1

是吸收这一窄能量的光子后生成某一种单一的分解物,而不象 PECVD 那样生成多种类型分解物。

在光-CVD 淀积薄膜的技术中不存在高能量的等离子体,从而避免了辐射损伤作用,使生成膜中的缺陷态降低,提高了淀积膜的质量。

在光-CVD 淀积薄膜过程中,需要按反应气氛的分解能来选择相应波长的单色光源。进入反应室的光子必须充分地被反应气氛吸收,造成高速率的光致分解。例如常用的  $\text{SiH}_4$  气,它对  $\lambda > 150\text{nm}$  的光只有非常小的吸收能力,它对  $\text{H}^+$  灯发出的  $\lambda = 125\text{nm}$  光子具有非常强的吸收能力。然而,高硅烷( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  等),对  $\lambda < 220\text{nm}$  的光子就具有较好的吸收能力了(见图 2)。可见,当使用低压汞灯或准分子激光器为激励光源时,选用高硅烷为反应

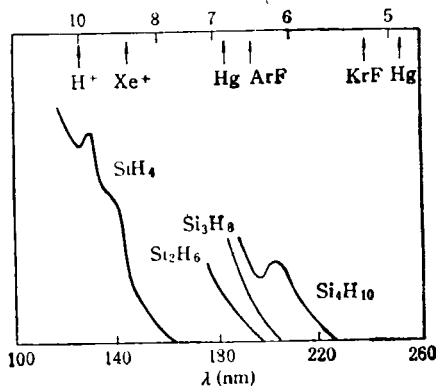


图 2 各种硅烷分解能

气氛要比甲硅烷的分解效率高。把激励光源和反应气氛结合起来考虑,能扩大光-CVD 的使用范围,扩大能淀积的薄膜类型。

光-CVD 技术的最大特点是能利用激励光

源在时间及空间范围的可调性,扩大辐照面积以利于大面积的薄膜淀积 ( $\sim 20\text{cm}^2$ ); 利用激光束的聚焦,可在微米量级范围内进行微区淀积。后者在大规模集成电路及硅器件的局部微加工工艺中有重要用途。

## 二、光-CVD 技术的实验装置

如图 3 所示,气源平行且紧贴衬底表面流过。放在反应室上方的低压汞灯发出  $253.7\text{nm}$  主波长的光,透过石英窗口进入反应室。石英窗口同衬底的间距、反应气氛流量以及光源强度是影响淀积膜生长速率及质量的重要因素。

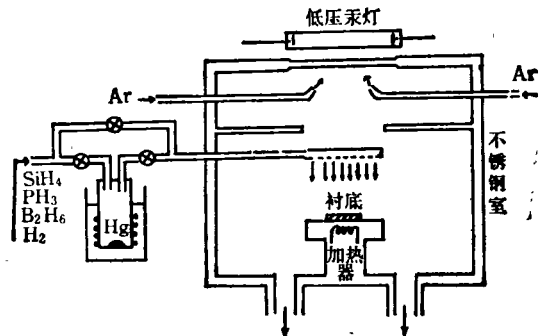


图 3 光-CVD 反应室简图

图 3 装置存在一个缺点,即在光-CVD 过程中在石英窗口的内壁上也能淀积上预生成的薄膜。这样,随着淀积膜的增厚会直接影响石英窗口的透光率,甚至能使反应中断。因此,如何避免在窗口内壁上淀积生成膜成了光-CVD 技术中一项急待解决的问题。

## 三、光-CVD 技术的应用<sup>[1]</sup>

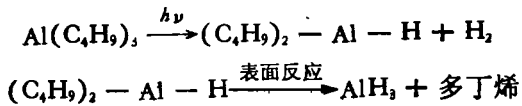
由于光-CVD 技术的上述特点,最近几年在国际上的进展是相当迅速的。它已被使用到固体薄膜材料的各个方面。

### 1. 淀积各种金属膜

1972 年, M. S. Hess 曾用激光蒸发技术把 Pt 淀积在衬底材料上<sup>[2]</sup>。八十年代,由于有机金属气体的出现以及激光器的发展,所以能在室温下大面积、高效率地淀积如 Al, Cd, Cr, W, Ti, Mo, Pt, Au, Fe, Cu 金属性薄膜<sup>[3-5]</sup>,淀积速率可达  $250\text{nm}/\text{min}$ 。

### (1) Al 膜的淀积

用准分子激光器 KrF( $\lambda = 248\text{nm}$ ), ArF( $\lambda = 193\text{nm}$ ) 以及低压汞灯为激励光源, 分解 Triisobutyl-aluminum (TIBA), 其反应式为



在低压下  $\text{AlH}_3 \longrightarrow \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$

若把激光束聚焦, 能进行微区淀积铝引线, 线度可在  $2\mu\text{m}$  以内。这在大规模集成电路及硅器件中的微加工技术中大有用处。

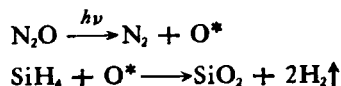
### (2) 耐高温金属膜的淀积

使用准分子紫外激光器, 对六碳酰族金属化合物  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  以及  $\text{W}(\text{CO})_6$  气氛进行光致分解, 能淀积出耐高温的 Cr, Mo 及 W 金属膜。若使用  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  或  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ , Cr 进行多光子分解也能生成 Cr 薄膜。

## 2. 淀积绝缘性薄膜

在半导体技术中常用的绝缘膜为  $\text{SiO}_2$ <sup>[6]</sup>,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[7]</sup> 及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup> 薄膜。现简单介绍  $\text{SiO}_2$  膜的生成。

由 ArF 或低压汞灯发出的光子先从  $\text{N}_2\text{O}$  气氛中分解出受激氧原子, 受激氧原子同硅烷反应生成  $\text{SiO}_2$  膜:

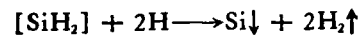
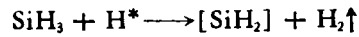
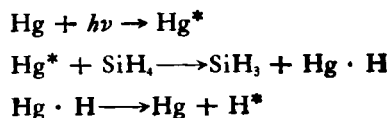


## 3. 淀积硅薄膜

有人预言, 用 a-Si:H 膜研制的太阳能电池要想进一步改善性能提高其转换效率, 今后要依靠光-CVD 技术。

### (1) 水银敏化作用<sup>[9]</sup>

在反应气氛  $\text{SiH}_4$  管道中加入一定量的汞蒸气, 随反应气氛带入反应室中 (见图 3)。由低压汞灯发出的  $\lambda = 253.7\text{nm}$  光子先激励水银原子, 再由受激水银原子去撞击  $\text{SiH}_4$  气氛。反应过程是



### (2) 淀积 a-Si:H 薄膜<sup>[10,11]</sup>

用光-CVD 技术淀积成的 a-Si:H 膜, 其基本性质类似于用 PECVD 法生成的 a-Si:H 膜, 并可同最佳的 PECVD 膜相比。图 4 为用光-CVD 法淀积的 a-Si:H 膜的红外吸收谱

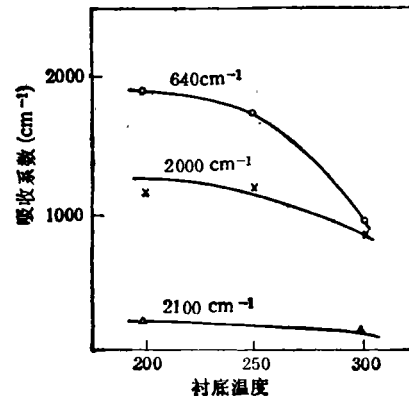


图 4

中三个主峰随衬底温度  $T_s$  的变化。很明显看出, 位于  $2000\text{cm}^{-1}$  处的 Si-H 键强度远高于位于  $2100\text{cm}^{-1}$  处的 Si-H<sub>3</sub> 键, 且其强度随  $T_s$  升高而降低。这说明在光-CVD 膜中 Si-H 键合是主要形式, 膜中氢含量随  $T_s$  的升高而减少。

用光-CVD 法淀积的 a-Si:H 膜的光稳定性要比 PECVD 膜好, 薄膜的光感生效应很弱。

### (3) 淀积 $\mu\text{C-Si:H}$ 膜<sup>[12]</sup>

用光-CVD 法淀积 a-Si:H 膜, 在一定的工艺条件下同样能造成细微晶粒形成微晶硅薄膜。同用 PECVD 法淀积的  $\mu\text{C-Si:H}$  膜相比, 二者基本性质类似, 但前者具有更高一些的光能隙。例如, 当掺硼浓度比高达  $2 \times 10^4\text{ppm}$  时, 其能隙仍有  $2.05\text{eV}$ , 电导率可达  $1.5\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。据报道, 用光-CVD 法淀积的  $\mu\text{C-Si:H}$  膜的晶粒结晶情况要比用 PECVD 法的好, 能反映出具有较大的压阻效应, 适用于制作压敏传感器及功率传感器<sup>[13]</sup>。

### (4) 外延生长 C-Si 薄膜<sup>[14,15]</sup>

近些年来, 由于大规模集成电路技术的发

展,对器件结构的线度要求越来越细小。为了实现亚微米级器件和三维立体集成电路,要求硅外延薄膜在更低的温度下进行。由于用光辐照方法可以通过增强表面反应和反应剂在衬底表面的迁移,有效地降低硅膜的外延生长激活能,因而光-CVD 技术在降低薄膜淀积温度方面仍然存在潜力。

1986年日本的 Shoji Nishida 等人首先用水银敏化光-CVD 技术分解用氢稀释的  $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_2\text{F}_2$  气氛,大大地降低了硅外延薄膜生长温度,实现了在很低温度下(150~300°C)外延生长硅薄层的愿望。该实验指出,外延硅膜的结晶度十分敏感于  $\text{SiH}_2\text{F}_2$  气氛的流速。当不通入  $\text{SiH}_2\text{F}_2$  时,薄膜是典型的微晶结构;当  $\text{SiH}_2\text{F}_2$  气氛流量超过 20sccm 时,薄膜开始转变成外延层;当流量超过 35sccm 时外延膜呈现光滑的镜面形貌。这使人们认为,在此外延过程中氟化物起着重要的作用。然而,在红外光谱分析中未发现 H 或 F 的迹象,氟原子仅是起了助长薄膜生长时的表面反应,使结晶度变得更完整。

#### (5) 淀积非晶硅超晶格薄膜<sup>[46]</sup>

用 PECVD 法制备的非晶超晶格薄膜,由于存在等离子体辐射损伤,会造成多层膜界面性质的退化。用光-CVD 法淀积的非晶硅超晶格薄膜能改善界面性质,能使薄膜具有更高的电导率及更宽的光能隙。

图 5 为一种 a-Si:H/a-SiC:H 超晶格薄膜的结构及能带示意图。a-SiC:H 层为势垒层,而 a-Si:H 层为势阱层。与 PECVD 法相比,用光-CVD 法制备的超晶格薄膜有两个特点:

i. 势阱层和势垒层的光学带隙都大。

ii. 光-CVD 超晶格的光致发光强度比同类型 PECVD 超晶格约大六倍。这是因为薄层内及界面上的缺陷态都比 PECVD 法的小,所以降低了复合,增大了发光强度。

#### 4. 光-CVD 技术在大规模集成电路中的应用

近几年来,光-CVD 技术在 VLSI 及硅器件微加工中的技术应用大致有下列几方面。

(1) 采用激光束扫描在 VLSI 芯片上进行直接描绘及加工光刻图形,能淀积出线条仅~1

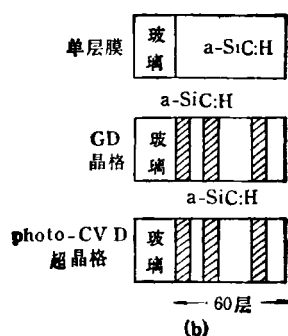
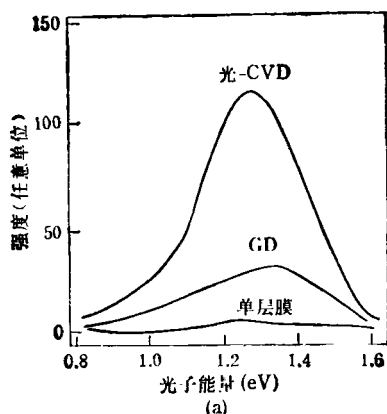


图 5

$\mu\text{m}$  宽的铝金属内引线。现已成为切实可行的微加工新技术。

(2) 利用光-CVD 技术在集成电路 (IC) 基片上刻蚀微型构槽和金属膜。1986年 M. Hirose 等人及 G. L. Lopen 等人使用 ArF 激光器的 193nm 射线分解  $\text{NF}_3$  或  $\text{CoF}_2$  反应剂,受激氟原子能对淀积在  $\text{SiO}_2$  层上的 pc-Si 及  $\text{Si}_3\text{N}_4$  进行选择性的腐蚀,还能选择性腐蚀难熔金属 W, Mo, Ti, Ta 及 Nb 等。能在电路表面刻出~0.20 $\mu\text{m}$  宽的细微线条。

(3) 1986年,美国 Columbia 大学的 G. V. Treyg 等人用  $\text{Ar}^+$  离子激光器发出的 514 nm 射线激励  $\text{Cl}_2$  以在大面积的硅片上刻蚀图案。刻出的槽宽 1 $\mu\text{m}$ ,深 5 $\mu\text{m}$ ,其线性扫描速率超过每秒 1000 $\mu\text{m}$ 。他们已成功地把这一光刻蚀工艺应用到集成电路制造中去。

(4) 用非晶硅做硅器件的发射区是提高载流子注入效率的有效途径。使用激光束进行微区淀积能达到此目的。

(下转第 461 页)