

硅刻蚀的现场拉曼光谱研究*

刘峰名 任 斌 汤 傲 田中群

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,
化学系,物理化学研究所 厦门 361005)

In Situ Raman Spectroscopic Study of Silicon Etching in HF Solutions

F. M. Liu, B. Ren, J. Tang, Z. Q. Tian

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005 China)

Abstract In situ Raman spectra of Si-H vibration modes for silicon electrodes in dilute aqueous HF solutions are reported for the first time using a highly sensitive confocal Raman microprobe system. It has been found that the intensity of Si-H vibration band increases while that of Si-Si vibration band decreases in the photo-etching process, which can be assigned to the laser-induced oxidation and the aggressive attack of HF at the silicon surface. Some possible explanations were considered for the enhanced background.

在硅工业和微电子加工中,硅表面的处理是十分重要的。目前最为广泛应用的方法是用 HF 溶液来除去表面的氧化膜,但至今其机理还很不清楚^[1]。表面振动光谱(IR, Raman, SFG)是一种重要的表面检测技术,但由于拉曼光谱检测灵敏度低,对硅表面键合物的研究一直局限于非现场。本文首次用先进的 Raman 系统现场研究了硅表面在 HF 溶液中随时间的变化情况。

硅材料为 n -Si(100, $3 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)。首先进行表面除油,然后进行循环氧化刻蚀^[2]处理,为增大表面积提高表面信号,先在开路电位下任其光腐蚀。实验在 $-1.4\text{V}(\text{SCE})$ 的偏压下进行,拉曼谱仪是法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼系统。

从图中可见:随着激光的照射,位于 $520 \sim 1000 \text{cm}^{-1}$ 的有关 Si-Si 振动峰的强度不断地减小,而于此同时,和 Si-H 的弯曲和伸缩振动有关的谱峰 $\sim 900 \text{cm}^{-1}$, $\sim 2117 \text{cm}^{-1}$ 以及位于 $\sim 400 \text{cm}^{-1}$ 有关硅氧振动的谱峰强度却不断地增强,各谱图所叠加的背景亦随着激光的照射越来越大。

* 国家自然科学基金委和国家教委资助项目

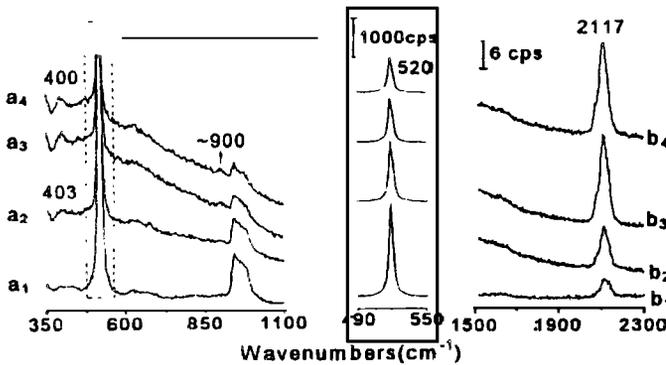


Fig. 1 *In situ* Raman spectra in 5% HF after specific period of laser radiation at the potential of -1.4V (SCE). a₁- 0 s, a₂- 120 s, a₃- 240 s, a₄- 360 s, b₁- 30 s, b₂- 150 s, b₃- 270 s, b₄- 330 s. Excitation line 632.8nm, acquisition time 30 s.

光腐蚀后的硅片由于 HF 的存在其氧化物膜很快被剥掉,同时在表面留下悬空键和大量的缺陷位。这些位置容易形成表面键合物 SiH_x、SiF_x。由于反应主要受动力学的驱使,表面键合物绝大部分为 SiH_x^[3]。随着光照的进行,表面不断地被光氧化, HF 又不断地使之取代形成 SiH_x。这样,在硅表面光照点区域内,一方面硅表面的粗糙度愈来愈大以致 SiH_x 的“浓度”不断地增大,另一方面由于 Si-Si 键的不断地被分解,其“表面浓度”势必在不停地减小,其结果导致了随着光照的进行,有关 Si-Si 振动的谱峰强度不断减小,而有关 SiH_x 振动的谱峰强度却不断增强。

光照过程中背景增大的现象,我们推测这是发光的结果,其机理涉及三种可能性(一)激光和 HF 不断地共同作用于表面,使硅表面粗糙而引起了颗粒细化。图 2 为图 1 中的 a₄ 位于 520cm⁻¹ 的谱峰放大到与 a₁ 中的一样大而后差减得到的谱图,其结果表明 a₄ 中的半峰宽比 a₁ 大。这说明了,随着光照的进行硅表面结构愈来愈无序,导致了部分量子化效应^[4]。背景的不断增大有可能起源于这种效应;(二)从位于~ 400cm⁻¹ 的谱峰强度随时间变化的现象,即光照越久谱峰强度越大,我们推测第二种可能性为:硅表面上某种含有硅氧键的发光物质(例如, Si₆O₃H₈ 的衍生物)不断积累的结果;(三)表面 SiH_x 的钝化作用的结果。已有实验^[4]表明, SiH_x 在多孔硅的光致发光中起了重要的作用,因为它的生成束缚了硅表面的悬空键,从而有利地减小了非辐射复合的中心。图 1 中硅氢峰的不断增强表明了硅表面发光的可能性愈来愈大,因而所叠加的背景逐渐增强。

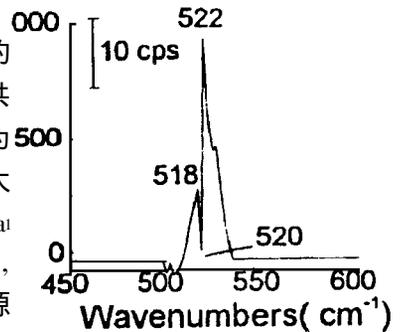


Fig. 2 The difference spectrum results from a₄- a₁ (in Fig. 1) before the intensities of a₄ and a₁ are normalized

以上是我们用拉曼光谱开展硅刻蚀得到的一些初步结果,其细节研究正在进行之中。

Reference

- 1 G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett. , 1990, 56, 656
- 2 P. M. M. C. Bressers, M. Plakman, and J. J. Killy, J. Electroanal. Chem. , 1996, 406, 137.
- 3 G. W. Trucks, Krishnan Raghavachari, G. S. Higashi, and Y. J. Chaba, Phys. Rev. Lett. , 1990, 65, 504
- 4 K. H. Junng, S. Shih and D. L. Kwong, J. Electrochem. Soc. , 1993, 140, 3046