

SiO₂上InP薄膜的连续Ar⁺激光再结晶

林成鲁 朱青

(中国科学院上海冶金所)

提要: 在SiO₂绝缘层上用高频溅射法淀积一层InP薄膜, 经过连续Ar⁺激光再结晶以后, 晶粒尺寸明显增大。利用离子背散射分析了激光再结晶前后InP化学计量比的变化, 结果表明: 采用SiO₂保护膜后较好地抑制了InP组分的分解。对Ar⁺激光辐照引起的InP再结晶的机制进行了分析。

CW Ar⁺ laser recrystallization of InP films on SiO₂

Lin Chenglu, Zhu Qing

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract: Polycrystalline InP films are deposited on SiO₂ insulating substrate using a conventional RF sputtering equipment. The experimental results show a significant increase in grain size after Ar⁺ laser irradiation. Analysis of the stoichiometrical rate of InP by Rutherford backscattering spectrometry shows that the decomposition of InP is greatly suppressed by using a SiO₂ encapsulant. Theoretical discussion on the recrystallization mechanism under Ar⁺ laser irradiation is presented.

引 言

近几年, 在绝缘层上生长有器件应用价值的半导体材料的SOI(Semiconductor on Insulator)技术引起了国际上许多国家的密切注意, 以日本为例, 松下、夏普、富士通、三菱、东芝等公司都已利用SOI技术研制出三维结构的集成电路^[1]。对绝缘层上多晶硅激光再结晶的SOI材料与器件已进行了大

量的研究, 但是尚未看到对绝缘层上InP多晶进行激光再结晶的报道。

与多晶硅激光再结晶的情况不同, InP热稳定性差, 容易分解。对于InP单晶经离子注入以后的损伤退火, 不少学者研究了以Si₃N₄、SiO₂或磷硅玻璃保护下的退火行为^[2]。绝缘层上InP的激光再结晶, 如何保持In、P的化学计量比, 是一个必须解决的问题。

收稿日期: 1985年7月1日。

本文在 Si 与 GaAs 的 SOI 材料研究工作的基础上^[3,4], 研究了连续 Ar⁺ 激光辐照 InP 薄膜时所引起薄膜结构的变化, 分析了用与不用 SiO₂ 保护膜的 InP 化学计量比, 并从理论上分析了 InP 激光再结晶的机制。

实验方法

在<100>Si 单晶上热生长厚度为 1.2 μm 的 SiO₂, 然后利用射频溅射仪在基片上溅射一层厚度约为 200 nm 的 InP 多晶。部分样品再用低压化学气相淀积(LPCVD)一层约 600 nm 的 SiO₂ 保护膜。

将有 SiO₂ 保护和无 SiO₂ 保护的样品置于 *x*、*y* 二维可动的样品台上, *x* 方向的移动速度为 5 cm/s, *y* 方向每次步进 20 μm。样品台按需要可以从室温加热至 600°C。以南京电子管厂生产的 362 型 Ar⁺ 激光器进行再结晶实验, 经聚焦后激光束斑为 φ50 μm, 激光功率为 4~10 W。

经过不同条件激光再结晶后的 InP 薄膜, 以透射电子显微镜和电子衍射分析晶体结构的变化, 用离子背散射分析 In、P 组分比的变化, 以及 In、P 的扩散情况。

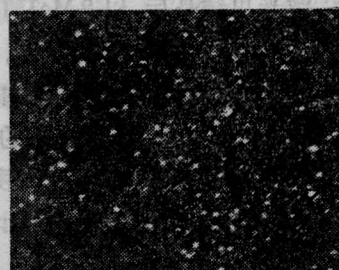
结果与分析

1. 晶体结构的变化

原始 InP 薄膜及连续 Ar⁺ 激光再结晶以后(衬底温度 300°C, 激光功率 6 W)的透射电子显微镜与电子衍射照片如图 1 所示。原始 InP 薄膜的晶粒度为 20~50 nm, 电子衍射呈多晶环, 经 Ar⁺ 激光扫描再结晶区域的 InP 晶粒尺寸明显增大到 1 μm 以上, 从照片上可以看到激光扫描线边缘尚存的小晶粒。激光再结晶以后的 InP 薄膜电子衍射出现清晰的单晶衍射斑点。

2. In、P 化学计量比的分析

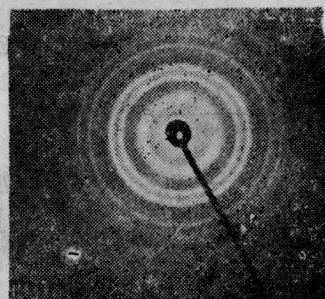
对有 SiO₂ 保护膜的 InP 薄膜经不同功



(a)



(b)



(c)



(d)

图 1 InP 薄膜的透射电子显微镜照片(a), (b)(放大 15000 倍)和电子衍射照片(c), (d)
(a)、(c)为原始样品; (b)、(d)为 Ar⁺ 激光再结晶后的样品

率的 Ar^+ 激光再结晶后,以 $2MeV He^+$ 进行背散射分析, 所得结果如图 2 所示。作为比较, 图中同时还标出了 InP 单晶和金属 In 的背散射能谱。图 2 中单晶 InP 的 In 峰与再结晶后 InP 薄膜的 In 峰相对高度基本相同, 说明再结晶后 InP 薄膜的化学计量比与 InP 单晶是相同的。

假定 P 和 In 的化学计量关系为 $In_{1-x}P_x$, InP 中 P 峰和 In 峰的能谱高度 H_P^{InP} 与 H_{In}^{InP} 由下面公式计算^[6]:

$$\frac{H_P^{InP}}{H_{In}^{InP}} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{\sigma_P}{\sigma_{In}} \cdot \frac{[\epsilon]_{In}^{InP}}{[\epsilon]_P^{InP}} \quad (1)$$

式中 σ_P 、 σ_{In} 分别是 P、In 的微分散射截面, $[\epsilon]_P^{InP}$ 、 $[\epsilon]_{In}^{InP}$ 分别是 InP 中 P 和 In 的阻止截面。利用表面能量近似, $[\epsilon]_P^{InP}$ 、 $[\epsilon]_{In}^{InP}$ 满足关系式:

$$\left\{ \begin{aligned} [\epsilon]_P^{InP} &= \frac{\bar{K}_P}{\cos \theta_1} \epsilon^{InP}(E_0) \\ &+ \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon^{InP}(\bar{K}_P \cdot E_0) \\ [\epsilon]_{In}^{InP} &= \frac{\bar{K}_{In}}{\cos \theta_1} \epsilon^{InP}(E_0) \\ &+ \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon^{InP}(\bar{K}_{In} \cdot E_0) \end{aligned} \right. \quad (2)$$

根据 Bragg 线性迭加原则, 阻止截面 $\epsilon^{InP}(E)$ 为:

$$\epsilon^{InP}(E) = \frac{1}{2} [\epsilon^{In}(E) + \epsilon^P(E)] \quad (3)$$

E_0 为分析束 He^+ 的能量, P 和 In 的平均运动学因子 \bar{K}_P 、 \bar{K}_{In} 以及 σ_P 、 σ_{In} 、 $\epsilon^P(E)$ 、 $\epsilon^{In}(E)$ 均可以从文献中^[6] 查到, 本实验中, He^+ 入射角 $\theta_1=0^\circ$, 散射角 $\theta_2=45^\circ$ 。经计算 InP 中 In、P 的化学计量比随激光功率的变化如表 1 所示。

上述实验结果表明: 采用 SiO_2 保护膜以后, Ar^+ 激光再结晶过程中, In、P 的化学计量比变化不大。但是在激光功率很大(图 2 中 6.4 W) 时, 则引起 InP 较严重的组分改变。

图 3 是在不同 Ar^+ 激光功率再结晶后, 无 SiO_2 保护膜的 InP 样品的背散射能谱。

表 1 有 SiO_2 保护的 InP 薄膜经 Ar^+ 激光再结晶后化学计量比的变化

计算结果	处 理 条 件				
	原始样品	Ar^+ 激光再结晶			
		4.6W	5.0W	5.5W	6.0W
In	0.45	0.46	0.47	0.47	0.48
P	0.55	0.54	0.53	0.53	0.52

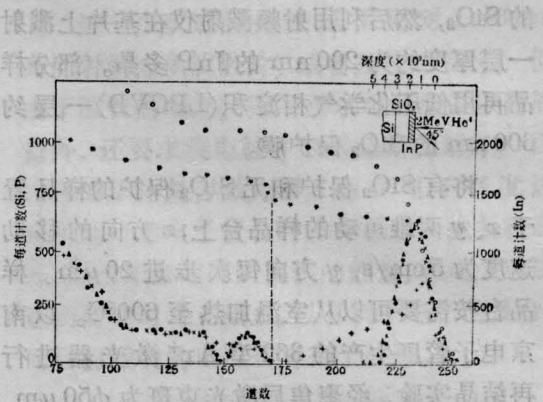


图 2 有 SiO_2 保护的 InP 薄膜经不同功率 Ar^+ 激光再结晶后再除去 SiO_2 保护膜的背散射能谱

●——InP/ SiO_2 /Si 原始薄膜; ×、▲、+——分别为 InP/ SiO_2 /Si 薄膜经 5.0W、6.0W、6.4W Ar^+ 激光再结晶(衬底 $300^\circ C$); *——InP 单晶; ○——金属 In

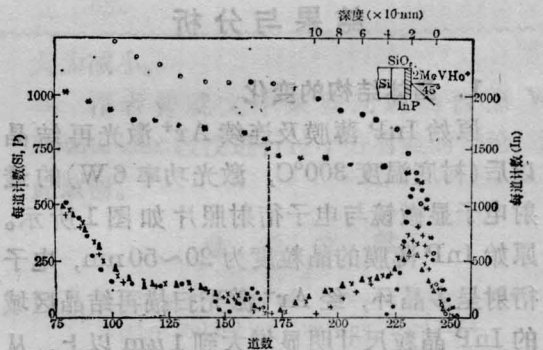


图 3 无 SiO_2 保护的 InP 薄膜经不同功率 Ar^+ 激光再结晶后的背散射能谱

●——InP/ SiO_2 /Si 原始薄膜; +、×、▲——分别为 InP/ SiO_2 /Si 薄膜经 4.6W、5.5W、6.4W Ar^+ 激光再结晶(衬底 $300^\circ C$); *——InP 单晶; ○——金属 In

结果表明: InP 中 In、P 组分变化很严重, In、P 元素向 SiO₂ 衬底的扩散在激光功率较低时就非常明显。与有 SiO₂ 保护膜的情况相比(图 2), 表面 SiO₂ 保护膜在很大程度上抑制了 InP 的分解, 改善了 Ar⁺ 激光再结晶 InP 的质量。

3. 再结晶速度的估算

InP 薄膜的连续 Ar⁺ 激光再结晶是液相熔化再结晶的过程。用光学显微镜观察不同激光功率下再结晶样品的表面形貌可见: 在 300°C 的预热温度和有 SiO₂ 表面保护的情况下, 当激光功率小于 4.5 W 时, 样品表面没有出现熔化痕迹; 功率大于 6.4 W 时样品表面凹凸不平; 功率在 4.5~6.5 W 之间, 样品表面出现可见的熔化痕迹, 但是仍然比较平整, 用干涉显微镜测得样品表面局部不平整度小于 50 nm。透射电子显微镜分析也表明, 这个功率范围的 InP 晶粒度长得较大。

实验中还观察到, 再结晶时样品衬底预热温度的高低对再结晶效果有明显影响。样品不预热, 再结晶所需的激光功率比较大, 得到的样品表面质量较差; 预热温度太高又会引起样品组分的变化。所以, 温度取 300~400°C 较为合适。为了解释实验结果, 我们对 InP 薄膜激光再结晶速度进行了如下估算。

Ar⁺ 激光再结晶过程中, 连续激光扫描就是热源在样品表面移动, 在 InP 薄膜中形成一个移动的局部熔化区域, 激光扫描过去以后, 熔化层过冷而开始凝固。因为 InP 液相层在 SiO₂ 无定形衬底上, 所以 InP 在固-液界面成核开始再结晶。因此, 再结晶 InP 的晶粒大小与固-液界面的移动速度有很大的关系。从微观角度分析, 再结晶固-液界面移动速度 v 满足下列关系^[6]:

$$v = f k_i \lambda [1 - \exp(\Delta G_o / RT_i)] \quad (4)$$

式中 f 为再结晶时成核位置的比例系数

(0.2~0.4), λ 为再结晶原子的平均位移(近似为原子间距), k_i 为再结晶分子的重组频率, ΔG_o 为再结晶的摩尔吉布斯自由能, R 为克分子气体常数, T_i 为固-液界面温度。 $k_i \leq v_s / \lambda$, v_s 是 InP 中声波传播速率, $v_s \approx 3.5 \times 10^5 \text{ cm/s}$ ^[7], $T_i \approx T_m$, T_m 为熔点。

考虑近平衡区域, $|\Delta G_o| \ll RT_i$, (4) 式可简化为:

$$v \approx f k_i \lambda (-\Delta G_o / RT_i) \\ \approx -f v_s \frac{\Delta s (T_m - T_i)}{RT_i} \quad (5)$$

式中 Δs 为摩尔结晶熵, $T_m - T_i \approx 0.1 \text{ K}$, 对绝大多数固体有 $\Delta s / R \approx 1$ 。由(5)式可得出固-液界面速度为 cm/s 的数量级, 这与前文^[8]从宏观角度估算 SiO₂ 上多晶硅的 Ar⁺ 激光再结晶时固-液界面速度是接近的。由(5)式还可以看出, 当升高衬底温度时, 界面移动速度就减小, 就是说, 固-液界面相变过程偏离平衡情况较小, 因而有利于再结晶生长, 这与实验结果是一致的。

本工作中 InP 薄膜的制备、背散射分析得到黎锡强、周祖尧同志的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 石原宏;《电子材料》, 1985, 24, 74.
- [2] J. D. Oberstar, B. G. Streetman; *Thin Solid Films*, 1983, 103, 17.
- [3] Fang Fang *et al.*; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1985, B7/8, 348.
- [4] Li Xiqiang *et al.*; *Energy Beam-Solid Interactions and Transient Thermal Processing* (J. C. Fan and N. M. Johnson, editors), North-Holland, 1984. p. 621.
- [5] W. K. Chu *et al.*; *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, 1978.
- [6] J. M. Poate, J. W. Mayer; *Laser Annealing of Semiconductors*, Academic Press, 1982.
- [7] M. Neuberger; *Handbook of Electronic Material*, 2, New York, 1971.
- [8] 林成鲁等;《中国激光》, 1985, 12, 722.