

PECVD 法氮化硅薄膜的研究

吴大维 范湘军 郭怀喜 张志宏 李世宁
武汉大学 武汉 430072

【摘要】 本文采用射频等离子体增强化学气相生长法(PECVD),在单晶硅衬底上生长氮化硅薄膜,经X射线衍射测试发现,在(100)晶向硅片上生长的氮化硅薄膜为(101)晶向的外延生长膜。还用红外吸收光谱拉曼光谱和X射线光电子能谱测试了 β -Si₃N₄的特性,讨论了它在微电子学中的应用。

【关键词】 β -Si₃N₄, PECVD, 外延生长。

The Studies of the Silicon Nitride Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)

Wu Dawei, Fan Xiangjun, Guo Huaxi, Zhang Zhihong, Li Shining
Wuhan University, Wuhan 430072

【Abstract】 The silicon nitride films were deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition. The result obtained by X-ray diffraction indicated that the nitride silicon grew along (101) orientation on Si(100). In addition, the FTIR, Raman scattering and X-ray photoelectron spectra were used to characterize silicon nitride. Its applications in microelectronics are also discussed.

【Key Words】 β -Si₃N₄ Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD), epitaxial growth

一、前言

氮化硅薄膜是一种物理、化学性能十分优良的介质膜,它具有很好的化学稳定性、热稳定性和介电特性,因此,它广泛用于微电子学领域^[1-4]。在半导体器件和集成电路中,氮化硅薄膜用作钝化膜,在MOS电路中,Si₃N₄和SiO₂组成复合栅绝缘层^[2],对于提高电路的击穿电压起了很大作用,是MOS电路中最重要工艺之一。它和SiO₂一起,成为半导体工艺不可缺少的介质膜。

氮化硅薄膜还具有很好的机械性能,利用它的高硬度和优良的化学稳定性,用作耐磨抗蚀涂层,有非常广阔的应用前景。它的主要性能列于表1和表2。

制备氮化硅薄膜,通常采用低压化学气相淀积(LPCVD)法、等离子体增强化学气相淀积(PECVD)法和射频磁控溅射(RF-MSP)法。从表2看出,Si₃N₄和常见的薄膜材料相比较,氮化硅具有较低的生成自由能。从化学热力学的观点来看,Si₃N₄是一种很容易生成的、稳定的化合物。它的生成化学反应如下:

表1 氮化硅的主要性能^[5]

密度 d	3.19g/cm ³
熔点 M. P.	1900
硬度 H _v	1000-2500 Kg _f /mm
电阻率 ρ	10 ¹⁸ μΩcm
结晶晶系	六角晶系 P6 ₃ /m
晶格常数	a= 0.76nm c= 0.291nm
介电常数 ε	5~ 6
击穿场强 E	1 × 10 ⁷ V/cm

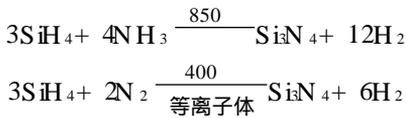


表 2 Si_3N_4 和其他常见薄膜材料的生成自由能^[5]

	ΔF_{298}	Si_3N_4	金刚石	h-BN	TN
	Kcal/mol	-156.0	0.69	-27.2	-73.6

硅片上 Si_3N_4 单晶薄膜的生长,是氮化硅薄膜研究的崭新课题。

二、实验方法

1 硅片的清洗

抛光硅片经乙醇和丙酮超声清洗除去油污后,用 1:1 稀释的氢氟酸浸泡二分钟。除去硅表面氧化层。再依次用 1[#] 溶液($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 8$)和 2[#] 溶液($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 8$)煮沸,大量热、冷去离子水冲洗干净、烘干备用。

2 氮化硅薄膜生长

将干净硅片放入 RF-PECVD 炉中,精心调控气源流量、淀积压力、淀积温度和射频电源功率等工艺参数,控制薄膜生长厚度为 0.5~1.0 μm 。

3 氮化硅薄膜样品的性能测量

采用 KRA TO XSAM -800 型多功能电子能谱仪测量氮化硅薄膜的 X 射线光电子能谱(XPS),采用 D max/r-A X 射线旋转阳极衍射仪测量氮化硅薄膜的 X 射线衍射谱(XRD),采用 N icolet 170x 型付里叶变换红外吸收光谱仪测量氮化硅薄膜的红外吸收光谱(FT IR),采用 U -1000 型激光拉曼光谱仪测量氮化硅薄膜的分子振动特征频率,从而推断它的分子结构。

三、结果与讨论

1 氮化硅薄膜的 XPS 谱

图 1(a)和(b)分别是氮化硅薄膜中 N (1s) 和 Si(2p) 电子结合能谱。N (1s) 和 Si(2p) 电子的结合能由 N_2 单质的 399.0eV 降为 397.6eV,峰形为对称分布,说明氮化硅中是以化合态存在。Si(2p) 电子的结合能为 102.1eV,与它元素态的结合能 99eV 相比较,有 3.1eV 的化学位移,这是由于 Si 原子和 N 原子结合形成了 Si_3N_4 ,计算结果表明: Si : N = 54.9 : 45.1。

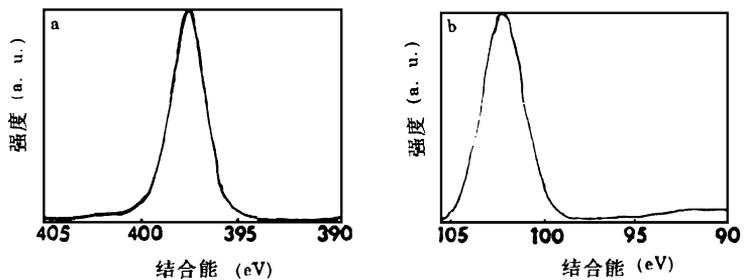


图 1 氮化硅的 XPS 谱。(a)N (1s) 电子的结合能谱(b)Si(2p) 电子的结合能谱

2 氮化硅薄膜的 XRD 谱

图 2 为(111)晶向单晶 Si 片上生长氮化硅薄膜的 X 射线衍射谱。出现了三个衍射峰,对应的 2θ 角分别为 25.6, 58.9 和 94.8 度,相对应的晶面距为 $d = 0.348\text{nm}, 0.157\text{nm}, 0.105\text{nm}$ 。ICDD 国际衍射数据中心的标准粉末衍射卡 33-1160 号上的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的三个最强衍射峰见表 3。因为硅和氮化硅的结晶晶系分别为 Si(立方晶系, $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群), $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (六角晶系, $\text{P}6_3/\text{m}$ 空间群),它们的结晶学参数相差甚远。在(111)晶向硅片上生长 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 薄膜,其结晶学参数不同

于标准的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 而是一种新相, 这是由于 Si 和 Si_3N_4 的结晶学参数相差太大, Si 的晶格对 Si_3N_4 生长时产生强迫晶化引起的。

图 3 为 (100) 晶向硅片上生长 Si_3N_4 薄膜的 X 射线衍射谱, 只出现了一个衍射峰, 位于 $2\theta = 33.6^\circ$ 。该衍射峰对应于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的 (101) 晶面, 晶面间距 d 为 0.266nm。实测衍射角与标准 $2\theta = 33.6^\circ$, 尚有 0.6° 的偏差, 这是由于生产中切割硅片时, 硅片的晶向有一定的偏差, 这在允许的范围内。该样品 Si_3N_4 薄膜厚度约为 450nm, 对于 XRD 实验来说, 厚度偏薄, 但从衍射峰的形状来说, 峰形尖锐, 说明膜层结晶状况良好。在 (100) 晶向的硅片上生长的 Si_3N_4 , 获得了 (101) 晶向的单晶膜, 实现了 Si_3N_4 在硅片上的异质结外延生长。

图 2 Si(111) 上氮化硅的 XPS 谱

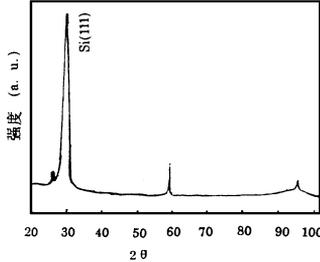


图 2 Si(111) 上氮化硅的 XPS 谱

表 3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的最强衍射峰

$2\theta / ^\circ$	$d(\text{nm})$	Int	hkl
27.1	0.329	100	200
33.6	0.266	99	101
36.0	0.249	93	210

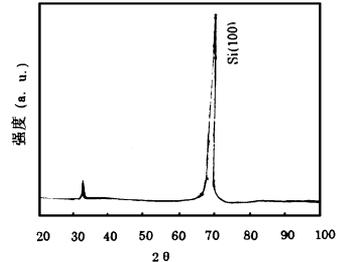


图 3 Si(100) 上氮化硅的 XRD 谱

况良好。在 (100) 晶向的硅片上生长的 Si_3N_4 , 获得了 (101) 晶向的单晶膜, 实现了 Si_3N_4 在硅片上的异质结外延生长。

3 Si_3N_4 薄膜的红外吸收光谱和激光拉曼光谱

图 4 为 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 样品的红外吸收光谱, 出现了三个吸收峰, 波数分别为 1103, 868 和 612cm^{-1} 。其中 1103cm^{-1} 峰是衬底 Si 和 Si_3N_4 薄膜界面上的自然氧化层 SiO_2 中 Si-O 键的伸缩振动的吸收峰。 612cm^{-1} 为硅晶格振动 LO + TA 声子能量。 868cm^{-1} 强吸收带为 Si_3N_4 中 Si-N 键的伸缩振动吸收峰。在高波数区未见常见的 Si-H 键和 N-H 键, 说明反应体系中, 化学反应进行得较彻底, Si_3N_4 膜层中不含氢。

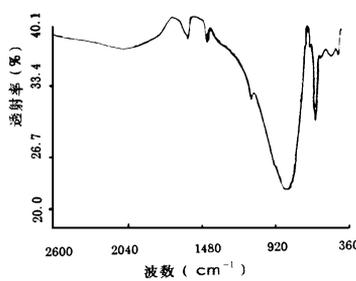


图 4 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 样品的红外吸收谱

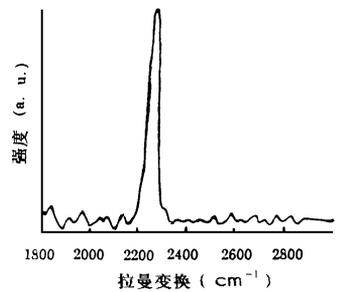


图 5 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 样品的激光拉曼谱

图 5 为 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 样品的激光拉曼光谱, 它的峰值波数为 2253cm^{-1} , 峰形尖锐有较好的信噪比。

四 Si_3N_4 在微电子学中的应用展望

1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 异质结外延生长应用

Si_3N_4 是半导体硅集成电路工艺中最常用的介质膜, 在硅上外延生长 Si_3N_4 单晶膜的技术, 可以广泛应用于三维集成电路。在硅片上外延生长 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 后, 再外延生长六角晶系的化合物半导体层, 如 SiC、AlN、GaN、InGaN、AlGaN、h-BN 等, 这样可以把技术非常成熟的半导体硅集成电路和化合物半导体集成在一起, 设计一些具有特殊功能的半导体集成电路。

2 将 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 作为强迫晶化的材料

许多性能优良的薄膜功能材料, 例如金刚石、c-BN、SiC 等, 属于亚稳态材料, 在生长过程

中,成核十分困难,因而生长速率很慢,且只能得到非晶态的薄膜。如果采用 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 作为基础层,就可大大提高这些材料的生长速率,并可获得这些材料的晶体膜。

3 开发 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合膜的技术

复合膜可以发挥各膜的优点而克服各自的缺点。例如使用非常广泛的硬质材料 TiN , 其缺点是抗氧化性差。涂有 TiN 的刀具,局部温度达到 500 以上, TiN 薄膜就会烧坏。如能制备成 $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 多层交替膜,既能提高膜层的硬度和耐磨性,又能提高它的抗氧化性,从而提高硬质涂层的使用寿命。

五 结束语

本工作通过硅片上生长 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜的研究,发现 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 是一种非常容易晶化的稳定的薄膜材料。通过衬底材料的选择和调控它的生长条件,可以获得 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 异质结构外延生长。深入开发 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜的应用,具有十分重要的意义。本文提出的 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜的三方面的应用,在现代薄膜材料学中,有重大的实用价值。

参 考 文 献

- 1 B. Gorowitz T. B. Gorczyca R. J. Saia Solid State Technol 1985; 28(6): 197.
- 2 D. W. Hess J. Vac Sci Technol 1984; A 2(2): 244
- 3 Y. Ishii, T. Aoki and S. Miyazawa, J. Vac Sci Technol, 1984; B 2(1): 4953
- 4 上杉勉,真空, (日文). 1986; 29(6): 266
- 5 田民波,刘铸金编译,薄膜科学技术与手册,机械工业出版社,1991.

上海纳腾仪器有限公司

专业氮化硅薄膜窗口供应商

联系电话: 021-64283335

联系邮箱: admin@shnti.com