第3卷 第5期 半 导 体 学 报 Vol. 3, No. 5
1982 年 9 月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTOR Sept., 1982

低压化学汽相淀积氮化硅膜的成份和抗氧化能力的测定

曹 友 珩
(中国科学院半导体研究所)

1981 年 8 月 27 日收到

提 要

本文介绍用低压化学汽相淀积(LPCVD)技术生长的氮化硅膜的组份及其抗氧化能力的测定. 我们研究了 $SiCl_4$-NH_3 体系淀积的氮化硅膜. 采用俄歇电子能谱仪(AES)和二次离子质谱仪(SIMS)测定膜的组份比和膜中的氧含量,特别是用(AES)法详细分析了氮化硅膜的抗氧化能力.

一、引 言

十几年来,半导体微电子工业中生产氮化硅都是采用标准的常压冷壁化学汽相淀积技术. 近年来热壁扩散系统的低压化学汽相淀积(LPCVD)技术获得了巨大的发展[1—10]. 绝缘介质氮化硅膜在大规模集成电路制作工艺中极为重要. 在氧化物隔离工艺中(例如等平面氧化、局部氧化等等)可以作为氧化掩膜. 由于氮化硅膜的化学性能稳定,对碱金属离子具有强烈的阻挡能力,且对很多杂质能起扩散掩蔽作用,因此它是高可靠性器件不可缺少的钝化膜. 氮化硅还可以作为 GaAs 离子注入后高温退火的密封膜[11]. 近年来又有很多人应用氮化硅膜作硅太阳电池的抗反射膜.

热壁系统的 LPCVD 淀积氮化硅膜在国外已经成为大规模集成电路制造技术中的一个关键性工艺. 我们系统地研究了 $SiCl_4$-NH_3 体系淀积的氮化硅膜,并对其物理、化学性能作了系统的测量. 本文目的是着重介绍氮化硅膜的化学组份比、氧含量及其抗氧化能力的测定. 测量是通过俄歇电子能谱仪(AES)和二次离子质谱仪(SIMS)进行的.

二、系统的描述

淀积氮化硅膜采用威海无线电三厂生产的 LPCVD 设备. 扩散炉口径 ϕ70mm,恒温区 300mm,控温精度和重复性(动态) ± 0.25℃,硅片直径 ϕ40mm,间距 3mm,背靠背垂直放置,有效装片量每炉 150 片. 气路控制系统由不锈钢截止阀、针形阀和转子流量计等硬接组成,密封良好,真空系统采用两个并联的高速直联机械泵,全机极限真空度达 7×10^{-3} 托. 气流稳定度 ± (1—1.5)%. 氮化硅膜组份测定用美国 Φ 公司的 550/590 俄歇电子能谱仪(AES)和国产的 LT-1 型二次离子质谱仪(SIMS). 由 LPCVD 多晶硅的 AES 测量

表明，设备引进的氧含量低于其测量灵敏度.

三、实验结果与分析

1. 氮化硅膜的组份及氧含量

$SiCl_4$ 在室温下与 NH_3 发生化学反应生成氯化铵，在高温下形成氮化硅：

$$3SiCl_4 + 18NH_3 \longrightarrow 12NH_4Cl + Si_3N_4 + N_2 + 3H_2 \quad (1)$$

或

$$3SiCl_4 + 12NH_3 \longrightarrow 8NH_4Cl + Si_3N_4 + 4HCl \quad (2)$$

氮化硅膜是在 804℃ 下淀积的. 图 1 是氮化硅膜的俄歇电子能谱图. 由图可知，样品表面经 Ar^+ 轰击后除 N_{KLL}(381eV) 峰和 Si_{LMM}(89eV) 峰外，只有微量的 O_{KLL}(510eV) 峰. 根据各元素的峰高(峰-峰)可以计算出各元素的相对浓度.

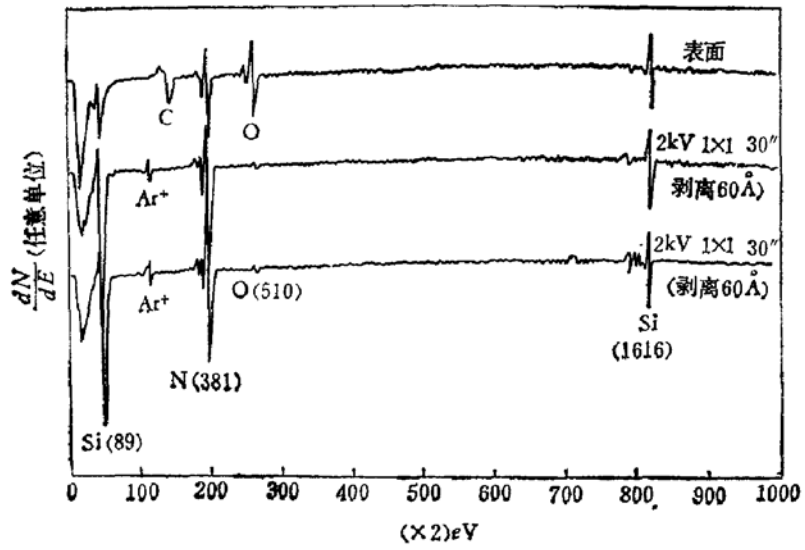

图 1 LPCVD-($SiCl_4$-NH_3)-Si_3N_4 膜的俄歇电子能谱图

组份相对浓度

$$C_i = \frac{I_i}{S_i} \Big/ \sum_i \frac{I_i}{S_i} \quad (3)$$

其中 I_i——谱中第 i 元素的相对峰值强度 $\frac{dN}{dE}$.

S_i——第 i 元素的相对灵敏度因子（此处借用元素的数值 $S_{Si} = 0.39$*, $S_O = 0.50$, $S_N = 0.32$).

按(3)式计算的氮化硅的相对组份是 $Si_{3.37}O_{0.07}N_4$. 相应的氧含量为 0.94%，各元素的原子百分比如表 1 所示. 氮化硅膜的折射率 1.98—2.00.

表 1 氮化硅膜中各元素的原子百分比

元 素	Si	O	N
原子%	45.3	0.94	53.8

* 元素硅的 $S = 0.35$，我们参考Φ公司的氮化硅的 Auger 谱线，S_{Si} 修正为 0.39 更为合理.

为了确证氮化硅中的氧含量，我们对 804℃ 温度下淀积的氮化硅膜作了二次离子质谱分析. 数据表明，膜中氧原子与硅原子浓度比 $\frac{N_O}{N_{Si}} = 0.33\%$，若借用 AES 分析硅原子/氮原子 = 3.37/4,那么质谱分析的组份比应是 $Si_{3.37}O_{0.04}N_4$，氧含量占 0.54 原子%. (SIMS)测定的氧含量大体上与(AES)测定的结果相同. 图 2 为氮化硅膜的(SIMS)测量结果.

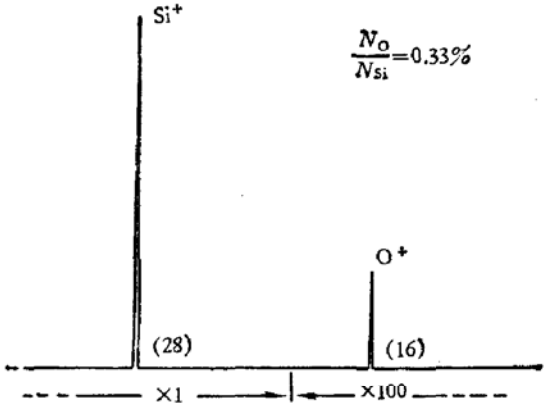

图 2　$SiCl_4$-NH_3 淀积的 Si_3N_4 中的氧含量(SIMS)
一次流强 1×10^{-8}A，二次离子 Ar^-，V_{PM} = 700V

AES测量表明，元素 Si 的 LMM 峰在能量 91eV 位置上，SiO_2 中的 Si_{LMM} 峰位于 78eV，而 Si_3N_4 中的 Si_{LMM} 峰则位于 89eV，如图 3 所示. 众所周知，元素 Si 和氮化硅的微观结构都是四面体键合结构. 元素 Si 中，中心 Si 原子与四面体顶的四个 Si 原子以共价键结合；而 Si_3N_4 中，中心硅原子与四面体顶角的四个N原子以离子键结合. 由四个(Si–Si)共价键转换成四个 (Si–N) 离子键，反映在俄歇电子能谱图上由元素 Si_{LMM} 峰 91eV 漂移到 Si_3N_4 中的 Si_{LMM} 峰 89eV，电子动能化学位移 2eV. Si_3N_4 中随着 Si 元素组份的增大，将导致 (Si–Si) 共价键增多，(Si–N) 离子键减少，从而引起 Si_{LMM} 峰向高能方向位移，如图 4 所示. 图 4 为氮化硅的俄歇微分谱，从 Si_3N_4 的 Si Auger 峰的形状和能量可知，Si_{LMM} 峰已由 89eV 向元素 Si 91eV 方向位移 ΔE，位移量的大小决定于氮化硅偏离化学配比的程度. 显然，我们的样品是富硅的. 从上述测试分析可以证明，用 $SiCl_4$–NH_3 淀积的薄膜基本上是氮化硅.

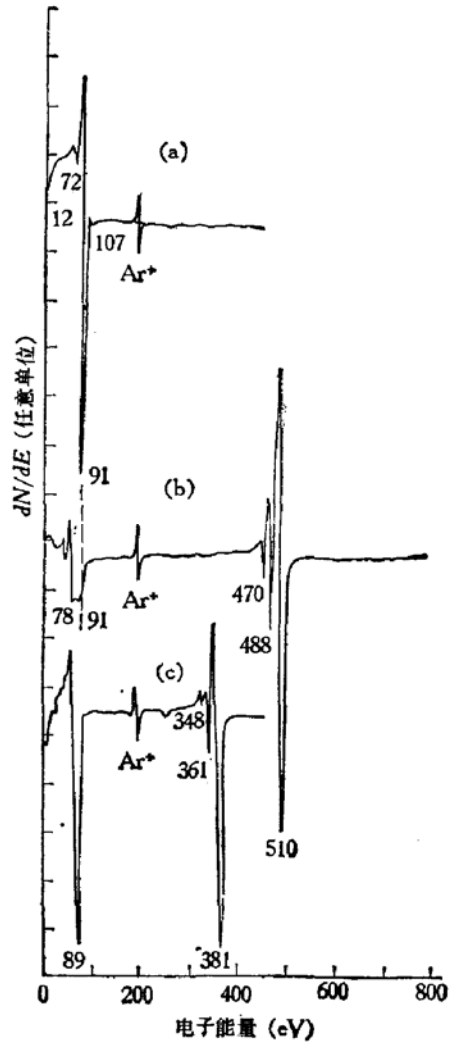

图 3　元素 Si(a)、SiO_2(b) 和 Si_3N_4(c) 的 Auger 线形状和能量

图 5 为 $SiCl_4$ 淀积的 Si_3N_4 膜的 AES 深度分布. Ar^+ 轰击电压 2kV，已知氮化硅厚 1074 Å，从样品表面开始约 8.8′ 后到达 Si_3N_4/Si 界面，由此测得 2kV 下氮化硅的溅射速率约 120 Å/min. 同时由计算机算出整个氮化硅薄层内N和 Si 的平均原子浓度百分比，分别为 53.14%和 44.57%，组份比为 $Si_{3.36}N_4$，与按公式(3)计算的结果相符. 由图可见，整个 Si_3N_4 薄膜内组份比是极稳定均匀的.

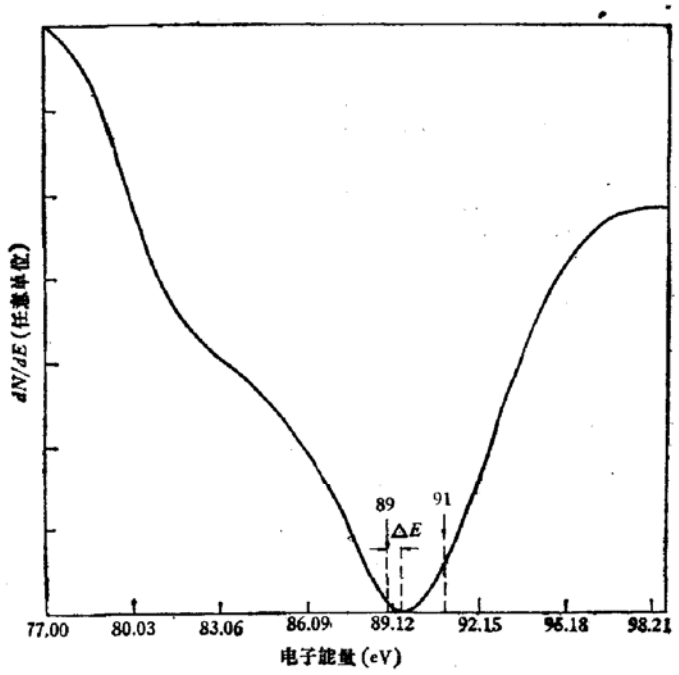

图 4 $SiCl_4$ 淀积的氮化硅的 Auger 微分谱

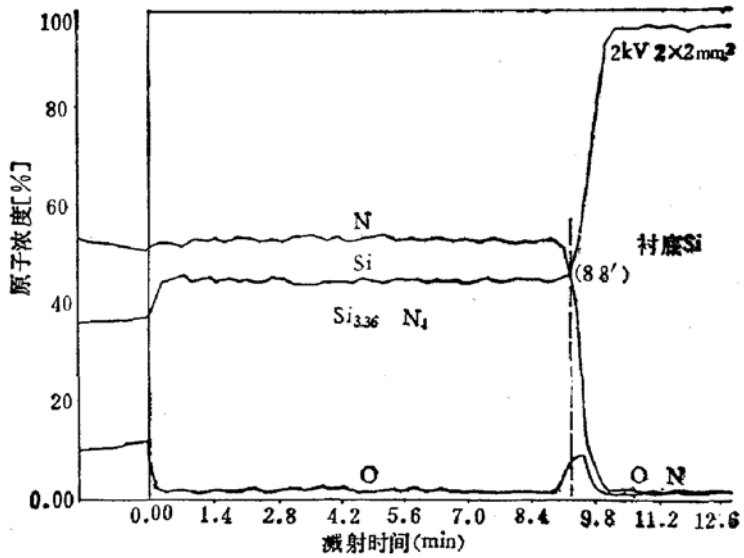

图 5 LPCVD-($SiCl_4$-NH_3)-Si_3N_4 膜的 AES 原子浓度[%]的深度分布
T = 784-804-844℃±0.2℃, NH_3 = 1.25 l/min, $SiCl_4$ = 1.8 l/min, P_D = 0.35torr, t = 29′, d = 1074 Å, n = 1.98

2. 氮化硅膜的抗氧化能力

氮化硅是化学性能极为稳定的绝缘介质膜，除能掩蔽 B、P、As 的扩散外，还能掩蔽 SiO_2 所不能掩蔽的 Ga、Zn、O 的扩散以及对湿气的抵抗作用. 在大规模集成电路制造过程中，常常需要借用氮化硅来进行选择性氧化，例如 4K 动态 n-沟 RAM 的芯片制作过程中，采用等平面氧化工艺，在 1150℃ 下对场区进行长时间的湿氧氧化. 为了防止晶体管区的硅表面被氧化，就要求起掩蔽作用的氮化硅膜有足够的厚度，且膜的质量要高，具有相当的抗氧抗湿能力. 然而为了便于作细线条的光刻，希望氮化硅膜又要足够的薄. 为

了确定合适的厚度，我们研究了 LPCVD $SiCl_4$ 淀积的氮化硅膜的热氧化速率及其对硅的氧化的掩蔽能力.

下面按目前常用的三种实际氧化工艺分别对氮化硅膜的抗氧化能力进行测试分析.

A. 高温常压湿氧氧化

早期为了获得较厚的场氧化层，人们常采用 1150℃的常压湿氧氧化，水温 95℃，氧化时间 2.5 小时. 在此条件下，单晶硅的氧化层厚 1.17μm，平均氧化速率 $v_c = 78$ Å/min.

在高温下 Si_3N_4 与 O_2，H_2O 反应，表面部分 Si_3N_4 转化成 SiO_2，同时放出 NH_3 和 N_2[12].

$$Si_3N_4 + 3O_2 \xrightarrow{\triangle} 3SiO_2 + 2N_2 \tag{4}$$

$$Si_3N_4 + 6H_2O \xrightarrow{\triangle} 3SiO_2 + 4NH_3 \tag{5}$$

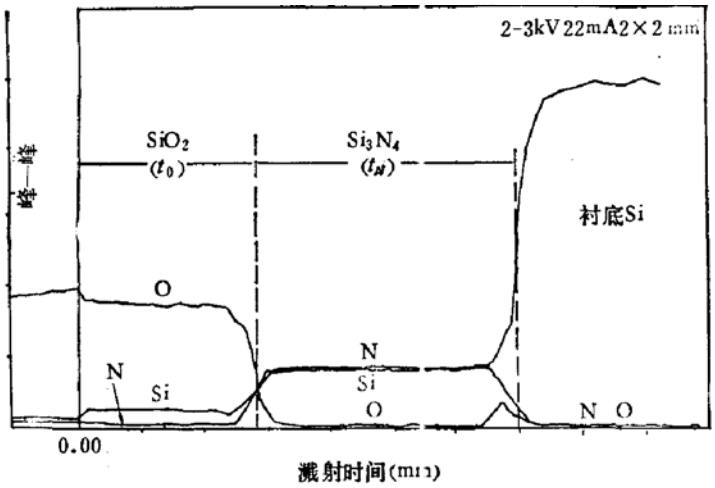

图 6　LPCVD-($SiCl_4$-NH_3)-Si_3N_4 膜场氧化后的 AES 深度分布

Si_3N_4 场氧化条件：(i) 1150℃ 常压湿氧氧化 2.5 小时，(ii) 1050℃ 常压湿氧氧化 7 小时，(iii) 950℃ 5atm. 高压湿氧氧化 110 分钟.

图 6 是氮化硅场氧化后的 AES 深度分布. 氮化硅的原始厚度 $T_0 = 1060$ Å. 已知在 2kV 的 Ar^+ 轰击下，SiO_2 的溅射速率～80 Å/min，Si_3N_4 为～120 Å/min. 氧化后由氮化硅转化成的 SiO_2 厚 $t_0 = 540$ Å，剩余氮化硅厚 $t_N = 515$ Å. 我们定义氮化硅的转化比 η：

$$\eta = \frac{\text{氮化硅转化成的 } SiO_2 \text{ 厚 } (t_0)}{\text{被消耗的氮化硅厚 } (T_0 - t_N)} \tag{6}$$

所以在 1150℃ 下氧化，Si_3N_4 的转化比 $\eta \approx 1$，比 Tatsuya 报道的 1.62 要小[13].

氮化硅的平均消耗速率为 3.6 Å/min，而单晶硅的平均氧化速率为 78 Å/min. 定义 ζ 为 Si_3N_4 氧化的优质因素：

$$\zeta = \frac{\text{单晶硅的平均氧化速率 } v_c}{\text{氮化硅的平均消耗速率 } v_N} \tag{7}$$

显然 ζ 越大，表明氮化硅的抗氧能力越强. 1150℃ 下氮化硅场氧化的 $\zeta = 21.6$. 可见 $SiCl_4$ 法淀积的 Si_3N_4 膜仅需 1000 Å 厚就足以抗住高温长时间的湿氧氧化.

B. 中温常压湿氧氧化

随着 LSI 和 VLSI 的迅速发展，硅片尺寸日趋增大，亚微米线宽的微形器件和电路制造对半导体工艺提出了更高的要求，其中低温加工技术尤为突出. 目前广泛采用 1000—

1050℃ 温度范围内的中温常压湿氧氧化来获得厚氧化层. 图 7 为 1050℃ 下单晶硅的氧化层厚度、Si_3N_4 氧化后的剩余 Si_3N_4 厚度、折射率及氧含量（原子%）与氧化时间的关系. 氮化硅原始厚度 1000 Å，折射率 2.05，含氧量 0.94%. 图中虚线所示为相应时间内 Si_3N_4 的消耗量. 由图可见，随着氧化时间的增加，剩余 Si_3N_4 的厚度逐渐减小，一部分 Si_3N_4 转化成 SiO_2. 同时发现，氧化后的剩余 Si_3N_4 折射率随氧化时间而下降，AES 测量氧含量增高，可以相信，这是由于高温下氧向 Si_3N_4 内扩散的缘故.

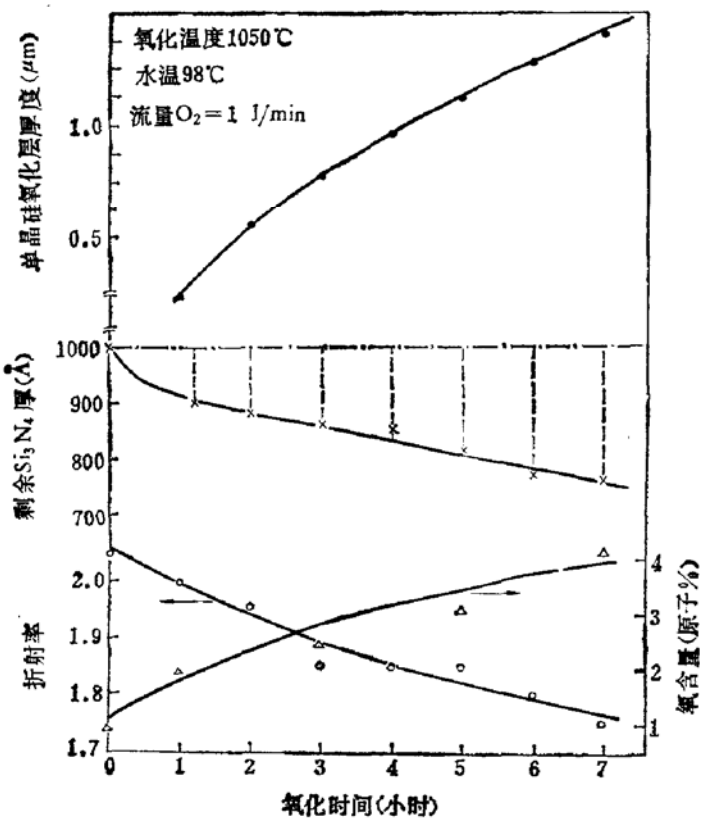

图 7 1050℃ 单晶硅氧化层厚度、剩余Si_3N_4厚度、折射率、氧含量与氧化时间的关系

实验测定 3kVAr^+ 轰击下，SiO_2 的剥离速率～130 Å/min，Si_3N_4～145 Å/min. 原始厚度 1060 Å 的 Si_3N_4 膜经 1050℃ 常压湿氧氧化 7 小时后的 AES 深度分布表明，从 Si_3N_4 转化来的表面 SiO_2 近似厚 t_0 = 450 Å（溅射 3.5′），残余 Si_3N_4 厚 $t_N \cong$ 730 Å（溅射时间 5.08′），氮化硅因热氧化约消耗了 320 Å（$T_0 - t_N$），所以氮化硅平均消耗率为 v_N = 0.77 Å/min. 在同一条件下，电阻率 8—10Ω-cm 的〈100〉取向的 P 型硅单晶氧化后的氧化层厚 1.30μm，平均氧化速率 v_c = 31 Å/min. 根据定义，则 1050℃常压湿氧氧化 Si_3N_4 的转化比 η = 1.41，优质因素 ζ = 40.3. 显然 1050℃ 的场氧化要比 1150℃氧化更有效. 例如要获得 8000 Å 厚的场氧化层，那么在 1050℃ 下只要湿氧氧化 2 小时就可以，而 Si_3N_4 膜本身只消耗掉～130 Å，仍有 870 Å 的 Si_3N_4 保存下来，所以对于 1000 Å 的氮化硅膜足以抗住 1050℃ 的场氧化.

C. 低温高压湿氧氧化（HPO_x）

为了进一步降低硅片加工温度，减少衬底内应力和缺陷密度，目前广泛应用“低温高压氧化（HPO_x）”技术. 我们对 LPCVD 淀积的 Si_3N_4 膜作了常规的场区高压氧化试验. 氧

化条件如下：原始氮化硅厚 1070 Å，氧化温度 950℃，压力 5 大气压，氧化时间 110 分钟．在此条件下，〈100〉取向的单晶硅的氧化层厚 1.70μm，因此单晶硅的平均氧化速率 $v_c = 154.6$ Å/min.

高压氧化后的样品进行 AES 深度分布测量（溅射电压 3kV）．数据表明，从样品表面到 SiO_2/Si_3N_4 界面溅射时间为 3.1′，因而氧化层厚 $t_1 \cong 400$ Å，未被氧化的 Si_3N_4 溅射时间 4.6′，故厚 $t_N = 660$ Å，氮化硅损失近 400 Å（$T_0 - t_N$），因此氮化硅的消耗速率 $v_N = 3.68$ Å/min，根据定义，则得 950℃ 5 atm 下氮化硅高压湿氧氧化的转化比 $\eta \cong 1$，优质因素 $\zeta = 42.1$．HPO_x 的优质因素是高温常压氧化的两倍，与中温常压氧化值接近，然 HPO_x 的温度和氧化时间大为减少，大大有利于硅片的加工制作．

为便于比较，表 2 列出了 LPCVD-Si_3N_4 膜和常压 CVD 膜的各种场氧化特性．

表 2　LPCVD 和 APCVD 氮化硅膜的氧化特性

介质膜	特　性	低压 CVD-Si_3N_4 膜			常压 CVD-Si_3N_4 膜		
		AP1150℃ 2.5h	AP1050℃ 7h	HPO_x 5atm 1.8h	AP1150℃ 2.5h	AP1050℃ 7h	HPO_x 5atm 1.8h
Si_3N_4 ($SiCl_4$-NH_3)	氮化硅转化速率，Å/min	3.6	0.77	3.68			
	转化比 η	1.0	1.41	1.0			
	优质因素 ζ	21.6	40.3	42.1			
Si_3N_4 (SiH_4-NH_3)	氮化硅转化速率，Å/min	3.02	1.15	3.8		1.17	5.05
	转化比 η	2.26	1.16	1.34		0.84	0.90
	优质因素 ζ	25.8	27.0	40.7		26.5	30.6
单晶硅 〈100〉	氧化层厚度，μm	1.17	1.30	1.70			
	氧化速率，Å/min	78.0	31.0	154.6			

四、结　论

本文通过俄歇电子能谱仪和二次离子质谱仪对 LPCVD-($SiCl_4$-NH_3) 淀积的氮化硅膜进行了组份及氧含量的测定．所制备的薄膜是富 Si 含微量氧的氮化硅，氧含量为 1 原子%，“自由硅”占 4.5 原子%．由 Auger 微分谱证明，所淀积的薄膜基本上是氮化硅．

LPCVD-$SiCl_4$ 淀积的 Si_3N_4 膜在高温下具有相当强的抗氧抗湿能力．测得 1150℃、1050℃ 下常压氧化和 950℃ 5 atm 下高压氧化的优质因素分别为 21.6、40.3 和 42.1．用于场氧化来说，1000 Å 厚的 Si_3N_4 膜足以抗住各种条件下的氧化．

从其它参数（介电强度、可动离子密度、钠离子渗透度、HF 中腐蚀速率、折射率、针孔密度、红外吸收等等）的测量表明，用 $SiCl_4$ 低压 CVD 淀积的 Si_3N_4 膜完全适用于电子器件作钝化膜和场氧化掩膜，对大规模集成电路提高器件和电路的可靠性、稳定性，低压 CVD Si_3N_4 是一个重要技术．

本工作承俄歇电子组和王维明同志测量分析样品，谨此致谢．

参 考 文 献

[1] R. S. Rosler, *Solid State Tech.*, **20**, 63 (1977).
[2] K. Seaward et al., *Electrochem. Soc.*, Meeting, Geergia, 9 Oct. (1977).
[3] M. Ogirima et al., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 903 (1977).
[4] W. Kern and R. S. Rosler, *J. Vac. Sci. Tech.*, **14**, 1082 (1977).
[5] W. A. Brown and T. I. Kamins, *Solid State Tech.*, **22**, 51 (1979).
[6] W. Kern et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, **26**, 647 (1979).
[7] M. L. Hammond, *Tempress Microelectronics Technical Note*, 501 (1976).
[8] T. I. Kamins, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 927 (1978).
[9] 黑河治重，电子材料，**12**，95 (1976).
[10] 前田和夫，电子材料，**17**，70 (1978).
[11] Taroh Inada, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1525 (1978).
[12] D. W. Ormond et al., *Electrochem. Soc.* extended abstracts, (1979)—1, 231.
[13] Tatsuya Enomoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 1049 (1978).

Determination of Composition and Oxidation Resistance for the Silicon Nitride Films Prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition Technique

Cao Youqi

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

Abstract

The composition and oxidation resistance of silicon nitride films prepared by low pressure chemical vapor deposition technique (LPCVD) are determined. The Si_3N_4 films deposited in the $SiCl_4$-NH_3 system are studied. The composition ratio and oxygen content in the films are measured by Auger Electron Spectroscopy (AES) and Secondary Ion Mass-Spectroscopy (SIMS). The oxidation resistance of the Si_3N_4 films is especially analyzed by AES in detail.