

低压化学汽相淀积含氢氮化硼薄膜

王玉玲 陈梦真 江 红

(中国科学院微电子中心,北京)

1988年1月15日收到

本实验采用二硼烷(B_2H_6)和氨气(NH_3)，在 $388\sim700^{\circ}C$ 下进行低压化学汽相淀积生成含有硼、氮、氢的膜($B_{1-x}NH_x$)，用于X光曝光掩模的基底。已测得膜的各种特性如淀积速率、电阻率、元素成份比、晶型、折射率、红外吸收光谱、应力变化、对光的透射率、化学不活泼性及等离子腐蚀速率等。

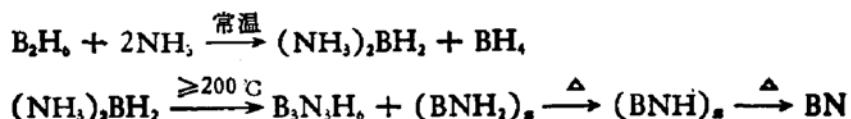
主题词：低压化学汽相淀积，含氢氮化硼薄膜，X光，光刻，掩模

一、前 言

氮化硼可用作扩散源、保护层、电容器介质、分子束外延中的坩埚，也可用来作光、电器件等^[1-2]。我们制备氮化硼薄膜主要是用作X光曝光掩模的基底^[3-11]，对X光吸收率低的基底材料有Be、Si、 Si_3N_4 、SiC、BN等膜。 Si 膜及 Si_3N_4 膜国内已有人在做，所以我们选BN膜。

二、原理与化学式

据文献记述^[1]，二硼烷(B_2H_6)和氨气(NH_3)在室温下能生成一种白色的硼氢化物。高于 $200^{\circ}C$ 能转化成氮化硼。



对总的反应： $B_2H_6 + 2NH_3 \xrightarrow{\Delta} 2BN + 6H_2$

自由能： $\Delta F^\circ(900\text{ K}) = -165\text{ Kcal/mole}$

$\Delta F^\circ(1100\text{ K}) = -177\text{ Kcal/mole}$

三、实验装置及膜的淀积

采用北京建中机器厂出的L41950-A/ZM型 $\phi 75$ 双管LPCVD设备。恒温区 60 cm ，误差 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 衬底为 $\langle 100 \rangle P$ 型 $\sim 10\Omega\text{cm}$ 硅片，双面抛光，样片垂直于气流放在恒温区。机械泵和增压泵抽真空至 3×10^{-3} 托后，5% B_2H_6 (充高纯 N_2)及纯 NH_3 分别通

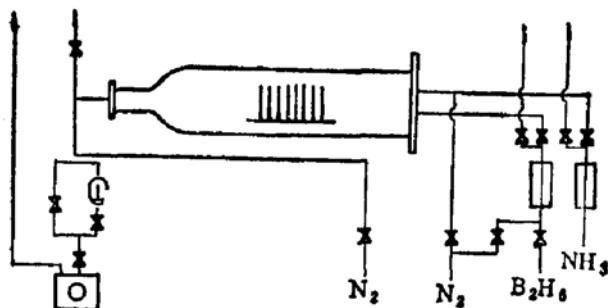


图1 实验装置简图

过质量流量计进入反应管。

实验范围：温度 388~700°C；反应压力 0.7~1.2 托；B₂H₆ 流量选定 400 SCCM；NH₃/B₂H₆ 气流比 0.125~0.475

四、实验结果

薄膜的折射率及厚度用椭偏仪测定，微机算出，数据用每炉四片的平均值。

图2表明，淀积速率随温度升高而线性下降。因为温度越高，B₂H₆ 和 NH₃ 在到达恒温区前消耗掉越多，使到达样片上的反应气体浓度越低。改变放片位置后，测得淀积速率为 100~200 Å/分，折射率随温度升高而稍有下降，为~1.90。每炉样片随着气流方向，近进气口的片子折射率稍高于后面的。

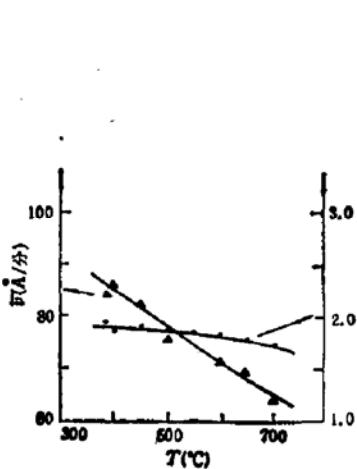


图2 淀积速率 v 、折射率 n 和温度 T 的关系
(NH₃/B₂H₆ = 0.375)

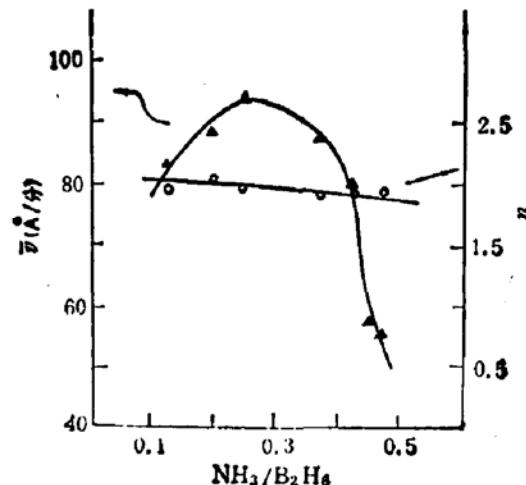


图3 淀积速率 v 、折射率 n 和 NH₃/B₂H₆ 气流比的关系 (400°C)

图3表明，淀积速率随 NH₃/B₂H₆ 气流比增大而变化，在 NH₃/B₂H₆ = 0.275 时，淀积速率有一极大值。折射率随 NH₃/B₂H₆ 气流比的增大而稍有下降，为~1.95。

透射电镜分析表明，氮化硼薄膜是无定形结构。电容电压法测定其电阻率为~5 × 10⁷ Ω cm。所以它是一种非晶半导体材料。新的用途有待于开发。

抽样进行红外吸收光谱分析 (388°C、450°C、550°C、650°C、700°C 下淀积的样品)，结果如图4所示。在波数 1310~1400 cm⁻¹ 处各样片都有强吸收峰，对应有 B-N 键，温

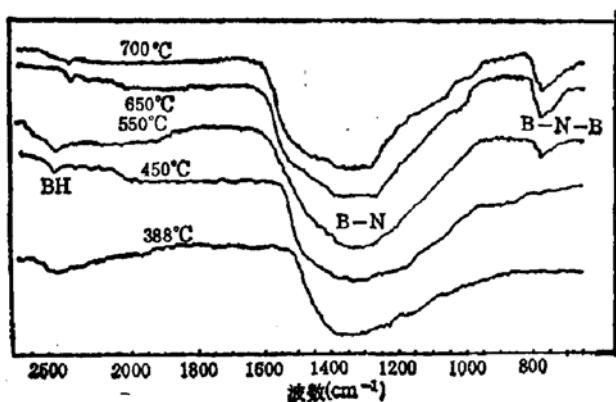


图 4 红外吸收光谱

度升高,吸收峰不位移。在 $2460\sim2510\text{ cm}^{-1}$ 处,吸收峰对应 B-H 键,淀积温度升高,吸收峰向波数小的方向稍有移动,650°C 以上淀积的样品,在波数 790 cm^{-1} 处有吸收峰,对应 B-N-B 键,而低于 550°C 淀积的样片,没有 790 cm^{-1} 吸收峰。

俄歇能谱分析及离子束分析表明氮化硼薄膜中 B/N 原子比和淀积温度、 $\text{NH}_3/\text{B}_2\text{H}_6$ 气流比都有关。图 5 为俄歇能谱所测结果。核反应分析结果表明 LPCVD 氮化硼膜中含有~33% 的氢 (H)。含 H 量和淀积条件有关。综合以上各项分析结果, LPCVD 氮化硼的组分比可写成 $\text{B}_{1\sim 3}\text{NH}$ 。含硼量高些,折射率就高些。

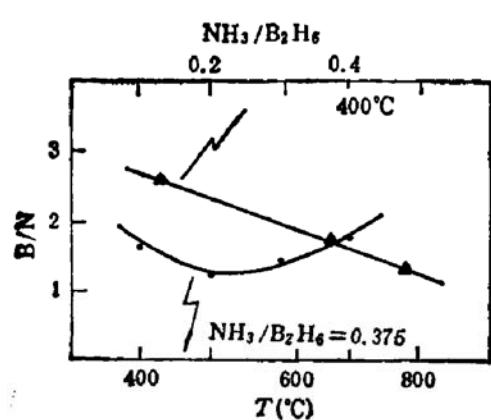
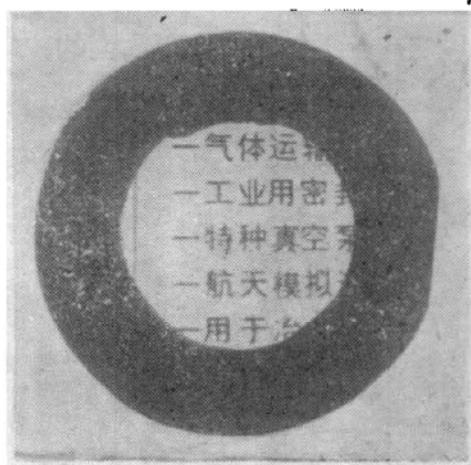
图 5 B/N 原子比和温度及 B/N 原子比和 $\text{NH}_3/\text{B}_2\text{H}_6$ 气流比的关系

图 6 φ38 硅片生长~2 μm 厚氮化硼膜作成 φ20 窗口

氮化硼薄膜的应力测定,用国产激光平整度检测仪测定淀积前后的硅片平整度之差,即弯曲高度 b 。利用经典公式^[3]计算出膜的应力 F 。

$$F = \left(\frac{E}{1 - V} \right) \frac{d_f^2 b}{3d_f R^2}$$

对 $\langle 100 \rangle$ Si 片,引用文献值^[2] $\left(\frac{E}{1 - V} \right) = 1.86 \times 10^{12}$ 达因/ cm^2 , 硅片厚度 $d_f = 0.055$ cm, 半径 $R = 1.90$ cm, d_f 为测得的膜厚。结果表明,应力大小和淀积温度及 $\text{NH}_3/\text{B}_2\text{H}_6$ 气流比有关,也和硅片在反应管的位置,退火条件有关。经过生长后真空退火,可使膜的应力控制在所需的 $(1\sim 5) \times 10^8$ 达因/ cm^2 内,从而使背面挖去硅后,膜有足够的强度不破裂。

现已做到Φ38 硅片上，生长~2 μm 厚氮化硼膜，作成Φ20 窗口，膜平整不破裂。如图6 所示。已能满足我国同步辐射X光曝光掩模基底的需要。

对此浅黄色~2 μm 氮化硼膜在200~800 nm 波长下作透光率测试，在600 nm 波长下，透光率为~70%。

抽样用 Ar⁺ 离子溅射分析71分钟，表明薄膜的深度方向均匀性较好。

实验表明，氮化硼在常温下不溶于下列试剂：浓 HF，浓 H₃PO₄，HF 缓冲溶液 (HF:HNO₃:AC = 1:1:1) 王水，20% KOH 溶液，它也不溶于沸水。但在 C₂F₆+O₂ 等离子体中腐蚀率可达~3 μm/分。放在大气中，易“风化”。放五个月后，显微镜下观察，膜表面析出小颗粒，600°C 以上淀积的尤甚。

五、讨 论

1. 由于本实验的 LPCVD 设备指标所限，恒温区最低只能到388°C，从图2看，得不到淀积速率和 $\frac{1}{T}$ (T 为绝对温度) 成反比的曲线，所以没有计算反应活化能。文献^[8]作者已测 300~340°C 间淀积率和 $\frac{1}{T}$ 反比关系曲线，从 Arrhenius 公式求得反应活化能为 20.4~25.6 Kcal/mole (和 B₂H₆ 分压有关)。

2. 实验制备的氮化硼含氢量较大，众所周知，氢键易断裂，造成材料不稳定。美国和联邦德国合作的同步辐射X光刻实验报告^[3]及其它文章已有评述。我们将掺些别的元素原子如 Si 以取代 H 原子使其应力及其它参数合适，而且耐辐射性好些。

3. 由于设备的泵组抽气量不够大，所以片间均匀性稍差，±5~10%。有待于改进。

这项研究工作得到马俊如教授的支持，还先后得到张连魁、刘惠泉、孙宝银、陈乐民、韩敬东等同志的帮助，建中机器厂张嘉禾、王学忠同志帮助改装设备，半导体所理化室，物理所离子束室帮助做了测量分析，在此表示深切的感谢。

参 考 文 献

- [1] Myron J. Rand and James F. Roberts, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 423(1968).
- [2] S. Larach and R. E. Shrader, *Phys. Rev.*, 104, 68(1956).
- [3] A. R. Shimkusas, *Solid State Technology*/September (1984) p. 192.
- [4] D. Maydan, G. A. Coquin, H. J. Levinstein, A. K. Sinha, and D. N. K. Wang, *J. Vac. Sci. and Tech.*, 16, 1959(1979).
- [5] 服部秀三，月刊 *Semiconductor World*, 1, 74(1986).
- [6] D. Maydan, *J. Vac. Sci. and Tech.*, 17, 1164(1980).
- [7] S. S. Dana and J. R. Maldonado, *J. Vac. Sci. Tech.*, B4(1), 235(1986).
- [8] A. C. Adams and C. D. Capio, *J. Electrochem. Soc.*, February 399(1980).
- [9] U. S. Patent, 4,522, 842.
- [10] U. S. Patent, 4,253,029.
- [11] U. S. Patent, 4, 171, 489.
- [12] E. I. Bromley, J. N. Randall, D. C. Flanders, and R. W. Mountain, *J. Vac. Sci. Tech.* B1(4), 1364(1983).
- [13] W. A. Johnson, R. A. Levy, D. J. Resnick, T. E. Saunders and A. W. Yanof, H. Betz, H. Huber and H. Oertel, 30th International Symposium on Electron, Ion and Photon Beams, May 27—30, (1986).

Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Boro-Hydro-Nitride Films

Wang Yuling, Chen Mengzhen and Jiang Hong

(Microelectronics Research & Development Center, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

Films containing boron, nitrogen and hydrogen have been deposited at 388—700°C by reacting diborane and ammonia at reduced pressure. The films are used as the transparent substrate of the mask for X-ray lithography. The films have been characterized by measuring deposition rates, resistivity, elemental composition, physical state, refractive index, optical transparency, infrared spectra, stress, chemical inertness and rates of plasma etching etc.

KEY WORDS: LPCVD, Film containing boron, Nitrogen and hydrogen, X-ray, Lithography, Mask