

ECR 等离子体对单晶硅的低温 大面积表面处理^{*}

孙 剑¹ 吴嘉达¹ 钟晓霞² 来 冰³ 丁训民³ 李富铭¹

(1 复旦大学三束材料改性国家重点联合实验室, 上海 200433)

(2 上海交通大学应用物理系, 上海 200030)

(3 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 利用电子回旋共振(ECR)微波放电等离子体对单晶硅表面进行了低温大面积氮化和氧化处理的探索, 在低于 80°C 的温度下得到了均匀的厚度约为 7 nm 氮化硅和二氧化硅薄层。结合等离子体光学诊断和成分探测, 分析讨论了 ECR 等离子处理机理。结果表明, 利用这种方法可以在低温条件下在硅表面获得均匀的大面积氮化硅和二氧化硅表层。

关键词: 硅; 表面处理; ECR 等离子体

PACC: 5275R; 8160C; 8230

中图分类号: TN 305.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)10-1019-05

Large-Area Surface Treatment of Monocrystalline Silicon by ECR Plasmas at Low Temperature^{*}

SUN Jian¹, WU Jia-da¹, ZHONG Xiao-xia², LAI Bing³, DING Xun-min³ and LI Fu-ming¹

(1 State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser,
Ion and Electron Beams, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(2 Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

(3 State Key Laboratory for Applied Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Received 1 October 1999, revised manuscript received 8 January 2000

Abstract: A piece of research was carried out on the low-temperature, large-area surface nitridation and oxidation of monocrystalline silicon by plasmas generated by Electron Cyclotron Resonance (ECR) microwave discharges. At temperatures below 80°C, we obtained uniform silicon nitride and silicon dioxide layers. Combining the optical diagnostics and composition detection of the plasmas, the mechanism of the

* 国家自然科学基金(批准号: 69878004) 和复旦大学应用表面物理国家重点实验室开放基金资助项目[Project Sponsored by National Natural Sciences Foundation of China Under Grant No. 69878004 and by Open Foundation of State Key Applied Surface Physics Laboratory].

1999-10-01 收到, 2000-01-08 定稿

ECR plasma treatment was discussed. The results show that this method can efficiently treat silicon surfaces at low temperatures, with large-area uniform silicon nitride and silicon dioxide layers obtained.

Key words: Silicon; surface treatment; ECR plasmas

PACC: 5275R; 8160C; 8230

Article ID: 0253-4177(2000)10-1019-05

1 引言

从分立元件到大规模集成电路,在各种半导体器件中广泛使用氮化硅、氧化硅薄层作为介电层、绝缘层、钝化层、扩散阻挡层等。目前,氮化硅和氧化硅薄膜可以采用各种化学气相沉积(CVD)方法制备,也可以在含氮或含氧气氛中直接对硅材料表面进行处理获得表面氮化硅或氧化硅层,诸如热处理、激光增强表面处理、等离子体表面处理以及离化团簇辐照^[1]等。这些表面处理方法对形成薄的处理层很有效,如张兴等人利用 H₂-O₂ 合成氧化方法制备了栅氧化层^[2]。硅表面的等离子体氮化或氧化是将待处理的硅材料置于含氮或含氧等离子体环境中,使等离子体中的活性成分与硅表面反应生成氮化硅表层或氧化硅表层。通常情况下,需要对衬底或待处理材料施加较高的温度,文献[2]介绍的低温处理方法也要求在 850℃左右的温度下进行。持续的高温过程会大大增加晶格缺陷密度,引起杂质和预埋物质的扩散,导致材料的热损伤,使制作的器件性能降低甚至失效。因此,材料的低温处理和器件的低温制作是今后的发展方向。

与其它等离子体比较,电子回旋共振(ECR)微波放电产生的等离子体由于密度高、电离度高、工作气压低等特点,可以实现低温、高效、无污染的表面处理^[3]。特别是利用由 ECR 微波放电得到的大截面等离子体束流对硅表面的处理可以获得大面积均匀的处理层。这种低温处理也可以避免对衬底材料的热损伤,这对于当今微电子器件向低温制作和超大规模的发展趋势尤为适宜。有文献报道,在 450℃的温度下用 ECR 氧等离子体实施了对硅的氧化处理^[4]。此外,ECR 等离子体束流中高密度的低能离子束对样品表面的辐照极大地提高表面反应速率,调整样品的偏压、控制离子的能量^[5,6]又可以使得离子对样品表面的损伤减小到很小的程度。

本文介绍我们利用 ECR 微波等离子体在低温(< 80℃)条件下对单晶硅材料表面实施大面积氮化和氧化处理的探索。我们用 X 光电子谱(XPS)、Auger 电子谱(AES)和椭圆偏振光谱方法对表面处理层的化学状态和成分结构等进行了分析表征,通过等离子体光谱分析探测了 ECR 等离子体成分,并讨论了 ECR 等离子体表面处理的机理。我们的结果表明,用此方法可以在硅表面实现大面积均匀的低温处理。

2 实验方法

原材料为表面抛光的(100)取向的 n 型硅片,电阻率约为 5Ω·cm。按标准程序经化学清洗去除表面污染和自然氧化层后,样品即置于反应工作室内的样品架上。

样品的制备在我们自行研制的多功能 ECR 等离子体实验装置上进行。当系统抽至本底真空低于 3×10⁻³Pa 后,充以高纯氮气(> 99.999%)或氧气(> 99.995%)作为工作气体。由气体质量流量计调节进气量为 8—10scem,控制系统内的工作气压约为 3×10⁻²Pa。输入工作频率为 2.45GHz、功率约为 380W 的微波场维持稳定的 ECR 微波放电,在放电腔内产生氮等离子体或氧等离子体。等离子体经放电腔的等离子体出射口引入反应工作室。工作室为直径 210mm 的圆柱形不锈钢腔体,硅片距等离子体出射口 15cm,迎面正对等离子体束流。硅片不加偏压,也不另外加热。但是在等离子体束流的作用下,硅片略有温升(但低于 80℃)。

为检验大面积均匀处理的能力,两片相同的硅样品放置在工作室中垂直于等离子体束流的同一平面

内同时处理: 其中用于氮化的样品 a 位于等离子体束流的截面中心, 样品 b 距样品 a 约 7cm; 用于氧化的样品 c 位于等离子体束流的截面中心, 样品 d 距样品 c 约 7cm。样品固定在面积为 $7\text{cm} \times 16\text{cm}$ 的基板上。

为了表征被处理样品的化学状态, 用 XPS 方法对样品进行了分析, 使用的 X 射线源为 Mg K α 线, 波长为 0.989nm。用 AES 方法分析被处理层的成分及深度分布, 以 3kV 电子束激发样品, 6V 电压进行调制, 记录微分谱 $dN(E)/dE$, 并用 3kV 氖离子束溅射样品进行成分深度测量。用椭圆偏振光谱方法测量了样品的厚度和折射率。等离子体光发射通过光纤耦合到光谱仪的入射缝, 经光谱仪色散后由光学多道分析仪(OMA) 接受记录, 由此分析等离子体成分。

3 处理结果

3.1 氮化

经 60min 氮化处理后, 样品 a 表面 N 1s 能级的 XPS 峰位于 397.3eV。图 1 为该样品表面 Si 2p 能级的 XPS 谱图。由图清晰可见, Si 2p 能级所对应的能量峰由纯硅的 99.7eV 移至 101.2eV, 非常接近对应于 Si_3N_4 中 Si—N 键的 XPS 峰位。位于 101.2eV 的 Si 2p 的 XPS 峰和 397.3eV 的 N 1s 峰的存在, 说明了硅表面已被氮化。同时, 氮化层中含有一定的氧化成分。经解谱得到处于各种化学状态的 Si 2p 能级所对应的能量峰位和峰宽及相对丰度列于表 1。比较 SiO_2 和 SiO 中 Si—O 键应出现的 Si 2p 峰位, 可推知此样品中的氧化硅为 SiO_x ($1 < x < 2$)。我们还看到, Si 2p 的 XPS 峰宽随着 Si 的成键物质的负电性的增强而增加。

表 1 Si 2p 的 XPS 峰位、峰宽和相对丰度

Table 1 Position, Width and Relative Abundance of Si 2p's XPS Peaks

	峰位/eV	峰宽(FWHM)/eV	相对丰度比
Si—Si	99.6	1.3	5
Si—N	101.2	1.4	6
Si—O	102.2	1.9	9

氩离子束对样品的溅射时间和溅射速率, 推知氮已深入到表面以下约 10nm, 如图 2(b) 所示。

我们用变入射角动态型椭圆偏振光谱仪对样品进行了测量, 得到氮化层的厚度约为 7nm, 折射率为 2.052。测得的折射率略高于 Si_3N_4 的标准值, 这可能与氮化层的富硅成分有关^[9], 如 XPS 和 AES 成分分析结果所示。

对两片同时氮化的样品 a 和样品 b 的 AES 分析表明, 两样品表面氮化层成分分布非常接近, 其中 N 含量的差异在 5% 以内。由此可以推知, 用这一方法对硅表面进行氮化处理, 在直径 14cm 的面积范围内可得到不均匀性< 5% 的氮化结果。

3.2 氧化

经 60min 氧化后样品 c 表面 Si 2p 能级的 XPS 谱图如图 3 所示。由图可见, 在 99.6eV 处和 103.8eV 处都出现了 Si 2p 能级的能量峰, 分别对应于纯硅的 Si—Si 键和 SiO_2 的 Si—O 键的 XPS 峰位, 峰宽(FWHM) 分别为 1.3eV 和 1.9eV。而位于 101eV 附近对应于 SiO 的 Si 2p 没有出现, 说明了硅表面已被成功氧化, 主要成分为 SiO_2 。根据 XPS 分析, 在探测深度内, SiO_2 与纯硅的相对丰度之比约为 8:1。

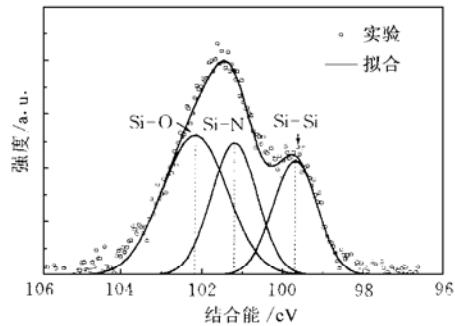


图 1 氮化后硅表面的 Si 2p 能级的 XPS 谱

FIG. 1 XPS Spectrum of Si 2p on Nitrided Silicon Surface

图 2(a) 为样品 a 去除表面玷污层后的 AES 微分谱。可以看到明显的 N(KLL) 和 O(KLL) 峰, Si(LMM) AES 峰则位于 85eV 处, 此为 Si 与 N 结合成 Si—N 键后 Si(LMM) 的 AES 峰, 较纯 Si 信号峰(92eV)有较大的位移。由 AES 剖面深度分析, 可知 N 和 O 存在于样品 a 中, 并且深入到一定深度, 根据

N 和 O 存在于样品 a 中, 并且深入到一定深度, 根据

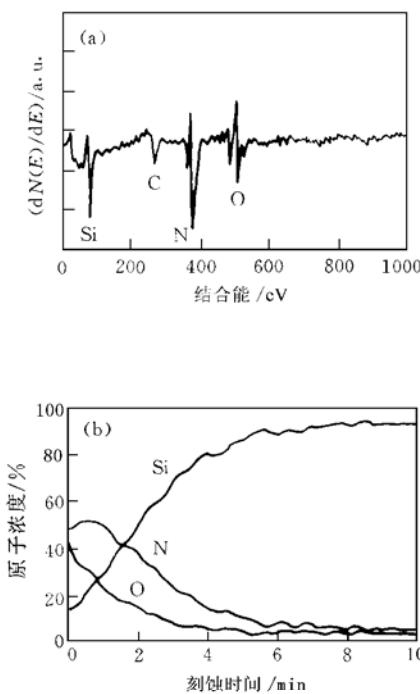


图 2 (a) 氮化层表面的 AES 分析谱
(b) AES 深度分析

Fig. 2 (a) AES Spectrum of Nitrided Silicon Surface
(b) AES Depth Profiles of Silicon Nitride Layer

图 4(a) 为样品 c 表层的 AES 微分谱, 此谱中氧的信号很强。氧化层中各化学成分分布可由图 4(b) AES 剖面深度分析得出。图中三条曲线分别代表 O、处于 SiO_2 状态中的 Si、纯 Si 的深度分布。从图中可以看出, 氧深入到表面以下约 12nm, 而表面约为 8nm 厚度内为非常均匀的氧化层。

用椭圆偏振光谱仪测得氧化层的厚度约为 7.5nm, 与 AES 成分分析的结果相近; 同时得到氧化层的折射率为 1.759, 与文献报道的超薄氧化层的结果相符^[10, 11]。

对两片同时氧化的样品 c 和样品 d 的 AES 分析表明, 两样品表面氧化层成分分布非常接近, 其中 O 含量的差异在 5% 以内。因此, 用这一方法对硅表面进行氧化处理, 我们也得到了在直径 14cm 的面积范围内不均匀性 < 5% 的氧化结果。

4 讨论

我们知道, 氮在无外界激励的条件下不能吸附在硅表面形成稳定的化学键。因此要实现氮化, 需要有

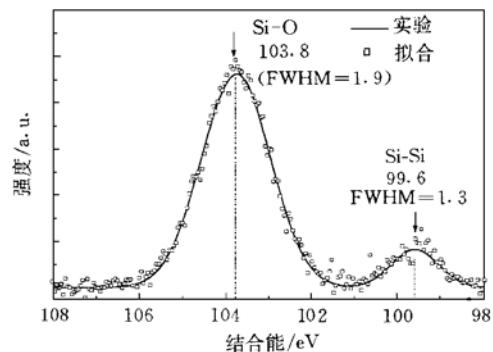


图 3 氧化后硅表面的 $\text{Si}2\text{p}$ 能级的 XPS 谱
Fig. 3 XPS Spectrum of $\text{Si}2\text{p}$ on a Oxidized Silicon Surface

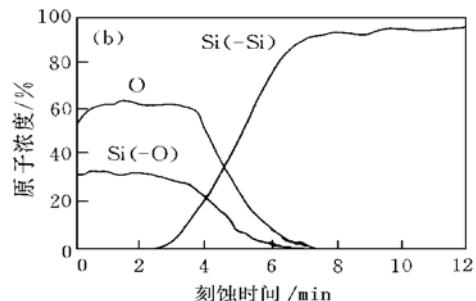
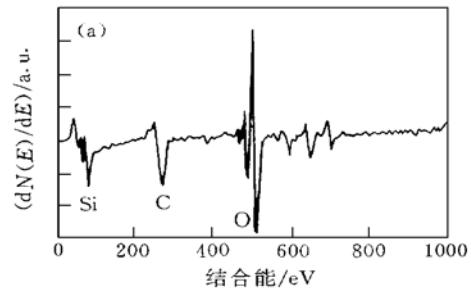


图 4 (a) 氧化层表面的 AES 分析谱 (b) AES 深度分析
Fig. 4 (a) AES Spectrum of Oxidized Silicon Surface
(b) AES Depth Profiles of Silicon Dioxide Layer

效的激励手段提供足够的激活能。硅虽然在氧气氛中表面易被氧化,但要获得一定厚度的氧化层,也需要有效的激励手段促进氧化反应。我们在硅的氮化和氧化处理过程中没有给样品加偏压,虽然由于等离子体的辐照作用样品有所受热,但仍维持在80℃以下。因此,反应所需的激活能完全由等离子体提供,这就要求等离子体中具有相当含量的活性成分。ECR微波放电对氮、氧等气体的激活程度远远高于直流放电和射频放电等其它放电手段^[7]。ECR等离子体中含有大量高活化成分,如激发态离子和中性粒子。通过等离子体发光光谱分析,可以获得等离子体成分及其浓度、状态等信息。我们对氮气和氧气的ECR放电等离子体进行了光谱测量。在氮等离子体中,可以观察到丰富的氮分子N₂和氮分子离子N₂⁺发射光谱,并且氮分子离子的光发射很强。部分发射光谱示于图5。我们还探测到氮原子N和氮原子离子N⁺的光谱。由此可见,ECR氮等离子体中含有相当含量的激发态氮分子离子、氮原子及氮离子等活性成分,这些粒子易于与硅表面发生氮化反应。我们对氧等离子体的发射光谱分析也确认大量氧分子离子、氧原子及氧离子的存在。同时,ECR等离子体中具有大量低能离子^[6],高密度的低能离子束对样品表面的作用能提高表面反应速率,促进反应处理过程。由于ECR微波放电可以得到高度激活的均匀的大截面等离子体束流,这就决定了ECR等离子体具有高效、大面积、低温表面处理的能力。

从样品成分深度分布可以看出,在样品氮化层中氮的含量和氧化层中氧的含量都随深度增大而减少,说明氮化和氧化反应主要在表面进行,氮和氧的深入则依赖于扩散作用,符合通常的等离子体表面处理的扩散限制过程^[8]。可以预料,如果给样品施加一定的偏压,或在不引起样品衬底热损伤的情况下对样品适当加热,可以促进ECR等离子体氮化和氧化过程,提高表面处理效率。

得到的表面处理层中还含有碳成分,碳可能来自于真空系统中扩散泵的油蒸汽污染。进一步提高系统的本底真空可望提高处理层的纯度,降低碳等杂质含量。

5 结论

利用ECR等离子体对硅表面的大面积氮化和氧化进行了尝试,成功地在低温条件下对Si样品表面实施了氮化和氧化处理,形成厚约7nm的表面处理层,并且得到了在大面积范围内(直径~14cm)不均匀性小于5%处理结果。由于其特有的优点,ECR等离子体在材料表面处理方面将会有很好的应用前景,特别是其低温、大面积处理的能力可以预期在大规模集成器件的制作上也具有很大的优越性。

参 考 文 献

- [1] 田民波,马晓东,山田公,半导体学报,1997,18(10):755—760[TIAN Minbo, MA Xiaodong and Isao Yamada, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, 18(10): 755—760(in Chinese)].
- [2] 张兴,王阳元,半导体学报,1999,20(6):515—519[ZHANG Xing and WANG Yangyuan, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(6): 515—519].
- [3] J. Asmussen, J. Vac. Sci. Technol., 1989, A7(3): 883—893.
- [4] D. Landheer, J. E. Hulse and T. Quance, Thin Solid Films, 1997, 293: 52—62.
- [5] S. M. Rossnagel, K. Schatz, S. J. Whitehair *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1985, A3(3): 702—706.
- [6] X. X. Zhong, J. D. Wu, J. Sun *et al.*, J. Appl. Phys., 1999, 85(3): 1351—1357.
- [7] Y. Manabe and T. Mitsugu, J. Appl. Phys., 1989, 66(6): 2475—2480.
- [8] T. S. Sudarshan, Surface Modification Technologies: An Engineer Guide, Marcel Dekker INC, 1989, Chap 5.
- [9] 赵小军,王民娟,杨拥军,梁春广,半导体学报,1999,20(3):183—187[ZHAO Xiaojun, WANG Minjuan, YANG Yongjun and LIANG Chuguang, 1999, 20(3): 183—187(in Chinese)].
- [10] 冯星伟,苏毅,戴自怡,等,半导体学报,1994,15(7):470—477[FENG Xingwei, SU Yi, DAI Ziyi *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1994, 15(7): 470—477(in Chinese)].
- [11] A. Kalnitsky *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1990, 137: 234—238.

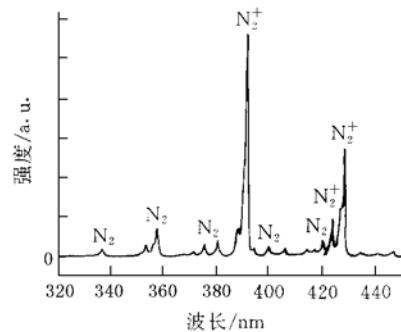


图5 部分ECR氮等离子体发射光谱

Fig. 5 Part of Emission Spectrum
from ECR Nitrogen Plasma