

背散射和核反应技术用于氮化硅薄膜分析

承焕生 徐志伟 赵国庆 周筑颖 任月华 王季陶

(复旦大学)

1980年11月26日收到 1981年3月31日收到修改稿

提 要

本文介绍了用背散射和核反应技术分析用 LPCVD 方法制备的氮化硅薄膜的方法及其结果。本方法包括用背散射和沟道效应相结合的方法直接测量薄膜的氮、硅组分比例及其随深度的变化。该方法的特点是定量、非破坏性。分析结果表明：用 LPCVD 方法生长的氮化硅膜，氮与硅的组分比例与四氯化三硅相符合，组分比的深度分布均匀。上述方法与椭圆偏振测厚仪相结合还可以求得薄膜的密度。本方法可用来分析半导体材料上生长的任何其它介质薄膜。

氮化硅薄膜中的氧含量是影响薄膜性质的另一个参数。用核反应 $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$ 测量了用 LPCVD 方法制备的氮化硅薄膜中的氧含量。结果表明：薄膜中的氧含量为 1.5%（相对于薄膜中的氮原子数）。用核反应 $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$ 分析氮化硅薄膜中氧含量的灵敏度在 0.3% 左右（相对于薄膜中的氮原子数）。

引 言

在单晶硅基体上生长的氮化硅薄膜是半导体工业中常用的一种介质材料。氮化硅膜可用常压化学蒸气沉积、反应溅射工艺制备。近几年来，国内外发展了一种低压化学蒸气沉积新工艺（简称 LPCVD）。本实验分析的样品是用 LPCVD 新工艺制备的^[1, 2]。氮化硅膜中氮、硅组分比将随工艺中所用气体成份及其比例的改变而变化；薄膜中杂质元素（如氧）含量则随所用气体的纯度等因素而不同。薄膜组成及杂质含量的差别将引起介电常数、光学折射系数及腐蚀速度的变化。因此也可以通过上述参数的测量来推得薄膜的组成及杂质含量，但这些测量得到的结果都是与整个薄膜成份的平均值相联系的，或者是破坏性的。本文将介绍用离子背散射和沟道效应相结合的方法直接测量薄膜的氮、硅组分比及其随深度的变化；用核反应 $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$ 测量氮化硅薄膜中的含氧量。核技术的分析方法是定量的、非破坏性的。上述分析薄膜组分比深度分布的方法可用于半导体表面的任何其它介质薄膜。

一、氮化硅膜中氮、硅组分比的测量

用背散射技术分析氮化硅膜氮、硅组分比是一个较合适的方法。其优点是非破坏性，且直接可得到组分比的深度分布^[3]。采用能量为 2MeV 的氦离子束作分析束，可得到

约 200 \AA 的深度分辨率, 可分析薄膜厚度为 $1\mu\text{m}$, 但采用寻常的背散射方法时, 因氮化硅膜以单晶硅为衬底, 薄膜中氮的背散射峰叠加在基体硅的背散射能谱上, 基体硅的背散射峰便成了很强的本底, 这就影响了氮产额测量的精度。又因氮化硅膜硅峰的后沿与基体硅峰的前沿紧密相连, 所以不易正确得到界面附近硅的产额。本实验采用背散射与沟道技术相结合的方法: 使分析束的入射方向和薄膜基体单晶硅的晶轴严格一致, 可以大大降低基体硅的背散射产额^[4,5], 由于氮化硅膜是无定形的, 因而不影响薄膜氮、硅的产额。这样既可以提高氮的测量精度, 又能使氮化硅薄膜和硅基体之间的界面清楚区分开, 易于得到氮化硅薄膜组分比完整的深度分布。

实验是在复旦大学静电加速器上进行的, 采用能量为 1.5 MeV 的 ${}^4\text{He}$ 离子束作分析束。设备的详细情况已在文献 [6] 中作了介绍。图 1 为单晶硅基体上氮化硅膜的典型背散射能谱。图中画出了随机方向背散射能谱和定向背散射能谱。图中已标出了薄膜的氮、硅背散射峰。由下式求得薄膜的氮、硅组分比例:

$$\frac{n_N}{n_{Si}} = \frac{\sigma_{Si}}{\sigma_N} \cdot \frac{H_N}{H_{Si}} \cdot \frac{[\varepsilon]^{Si}}{[\varepsilon]^N}. \quad (1)$$

式中 n_N 、 n_{Si} 为薄膜中某一深度处氮、硅的原子密度; σ_N 、 σ_{Si} 分别为氮、硅微分散射截面; H_N 、 H_{Si} 分别为氮化硅膜背散射能谱图上同一深度处氮、硅峰高度; $[\varepsilon]^N$ 、 $[\varepsilon]^{Si}$ 为氮化硅中氮、硅的背散射阻止截面因子, $[\varepsilon]^{Si}/[\varepsilon]^N$ 之值直接由图中硅峰、氮峰能量宽度 ΔE_{Si} 和 ΔE_N 的比值决定。分析中, 对于厚度在 5000 \AA 以下的氮化硅膜, 能量标度与深度标度之间的转换采用表面线性近似方法处理。图 2 为上述样品氮、硅组分比深度分布曲线。由该图可见: 氮、硅组分比随深度分布是均匀的, 数值与 Si_3N_4 结构相符合。实验中, 也观察到因反应条件不稳定而产生氮、硅组分比随深度分布不均匀的例子。由图 3 和图 4 可见: 该样品的氮、硅组分比在界面附近接近正常为 Si_3N_4 ; 随着厚度增加, 氮、硅比值逐渐变小。

由能谱图上硅峰宽度 ΔE_{Si} 、氮化硅中硅的背散射阻止截面因子 $[\varepsilon]^{Si}$ 即可求得薄膜单位面积上的氮、硅原子总量; 并根据椭圆偏振测厚仪测得薄膜的几何厚度即能求得氮化

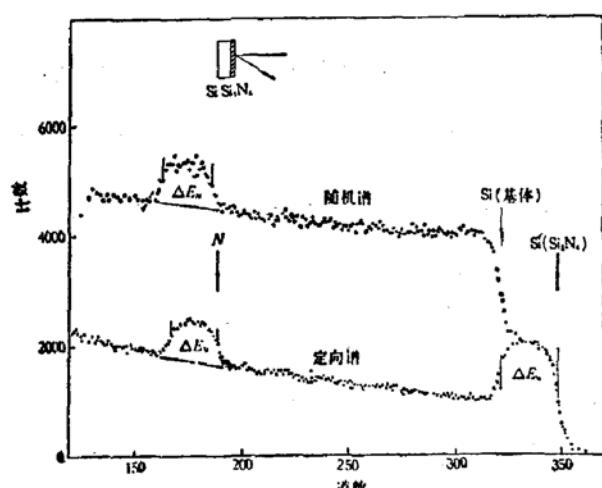


图 1 氮化硅薄膜的背散射能谱曲线

$E_{He^+} = 1.5 \text{ MeV}, Q = 20 \mu\text{C}$

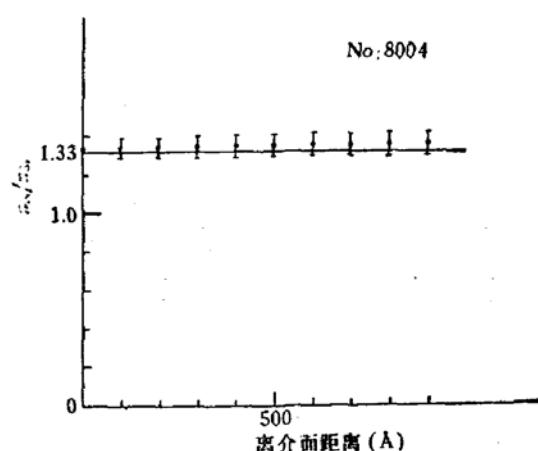


图 2 图 1 样品的氮、硅组分比深度分布曲线

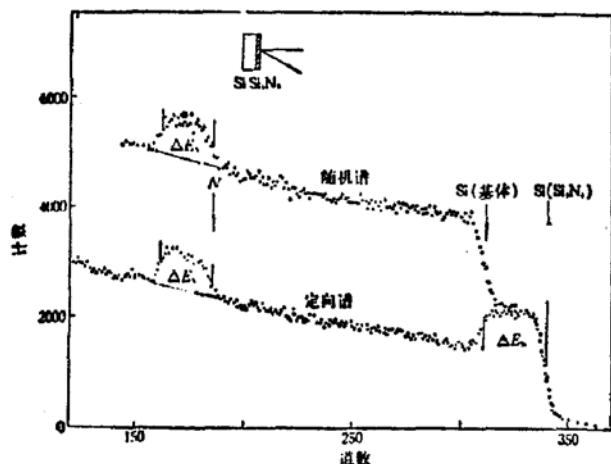


图 3 氮、硅组分比不均匀样品的背散射能谱
 $E_{\text{He}^+} = 1.5 \text{ MeV}$, $Q = 20 \mu\text{C}$

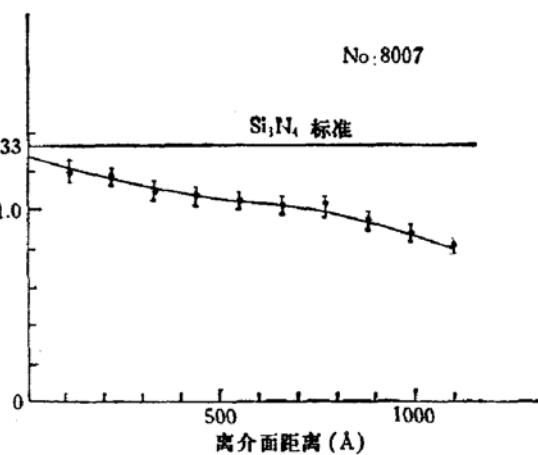


图 4 图 3 样品的氮、硅组分比深度分布曲线

表 1

样 品	厚 度 (Å)	n_N/n_{Si} (平均值)	折 射 率	密 度 (克/厘米 ³)	腐 蚀 速 度 (Å/分)
8004	910	1.35	2.0	3.0	185
8007	1040	1.32	1.98	2.8	155
8010	1992	1.24	2.0	2.9	90

注：腐蚀速度是样品在浓度为 40% 的 HF 酸、温度为 18℃ 下测得的。

硅薄膜的密度。实验表明：用 LPCVD 方法制备的氮化硅膜，密度接近 3.0 克/厘米³。表 1 列出了上述样品某些参数的测量结果。作为比较，表中也给出了组成不正常的另一个样品的结果。

二、用核反应 $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ 直接测量氮化硅薄膜中的氧含量

氮化硅薄膜中杂质氧的含量也是该材料的质量参数之一。因为氧含量将影响薄膜结构的致密性。而氮化硅薄膜中的氧含量与工艺过程关系极为密切：如对系统的密封性、所用气体纯度极为敏感。本实验采用核反应 $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ 测量了薄膜中的氧含量^[7]。

实验中用氘束轰击样品，用金-硅面垒半导体探测器测量核反应产生的带电粒子能谱，从能谱曲线上能谱峰的位置可以鉴别被分析样品中元素的种类；在入射氘离子数一定的条件下，能谱峰的面积正比于核反应截面及相应元素的含量。入射氘束能量在 800keV—900keV 之间变动时，核反应 $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ 截面变化很小^[7]，因而当待分析的氮化硅膜厚度较薄时 ($\leq 1.5 \mu\text{m}$)，可以适当选择入射氘束能量，使之在穿透氮化硅膜过程中保持其能量于上述区域，则探测器测得核反应产生质子的计数为：

$$n(E_0) = K I Q \sigma_\theta(E_0) N \quad (2)$$

其中 K 为对同位素丰度和探测器效率进行校正的一个常数； I 为入射氘离子数； Q 为探测

器对靶点所张立体角; $\sigma_\theta(E_0)$ 为人射氘离子能量为 E_0 时核反应产生质子在 θ 方向出射的微分截面; N 为氮化硅膜中氧原子的面密度(即单位面积上氧原子的总量). 测得了 n 、 I 、 Q , 并根据微分截面 $\sigma_\theta(E_0)$ 即可得到氮化硅薄膜单位面积上氧原子的总量. 本实验采用将待分析样品和已知氧原子总量的“标样”在相同条件下进行对比测量, 通过待分析样品和标样能谱曲线中氧峰面积的比较, 即可求得待分析样品薄膜中的氧原子总量. 本实验采用的 ^{16}O 标样是在 0.2mm 厚的钽片上用阳极氧化方法形成的均匀 Ta_2O_5 薄膜, 单位面积上氧原子总量的精度为 $\pm 3.4\%$.

实验中采用氘束能量为 830keV, 用直径为 10mm 的金-硅面全半导体探测器探测核反应产生的带电粒子. 为了吸收弹性散射氘离子(以免电子测量系统发生堆积现象), 在探测器前置一厚为 13μm 的 Mylar 膜. 探测器和束线夹角为 150°. 束流斑点直径约 1mm, 束流约 50 毫微安, 在此束流强度下, 未发现氮化硅膜因入射束的轰击而产生可察觉的溅射现象. 核反应 $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}^*$ 和 $^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$, 因前者受到薄膜中氮的核反应 $^{14}\text{N}(d, p_0)^{15}\text{N}$ 和 $^{14}\text{N}(d, \alpha_2)^{12}\text{C}$ 的干扰, 故采用反应道 $^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$ 进行测量. 图 5 是能量为 830keV 氘离子轰击 Ta_2O_5 标样所得的带电粒子能谱. 图 6 为 830keV 氘离子轰击氮化硅膜样品所得的典型出射带电粒子能谱. 由于氮化硅膜淀积在单晶硅基体上, 因而在硅基体和氮化硅膜之间总存在着一个自然二氧化硅层, 其厚度约 30 Å (氧原子面密度相当于 $14 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$)^[7], 能谱图上氧峰面积将包括该自然氧化层的贡献. 在本实验条件下, 整个测量系统对由 ^{16}O 核反应产生的质子能量分辨率约 40keV, 相应地对氮化硅中氧的深度分辨率约 3000 Å, 故对于厚度在 3000 Å 以下的氮化硅膜, 从能谱图上不能直接将氮化硅膜和自然氧化层产生的氧峰加以区分, 计算时须加以扣除该部分的贡献. 而单晶硅基体中的氧含量在 10^{-4} 以下, 远比氮化硅膜中的氧含量小, 不会影

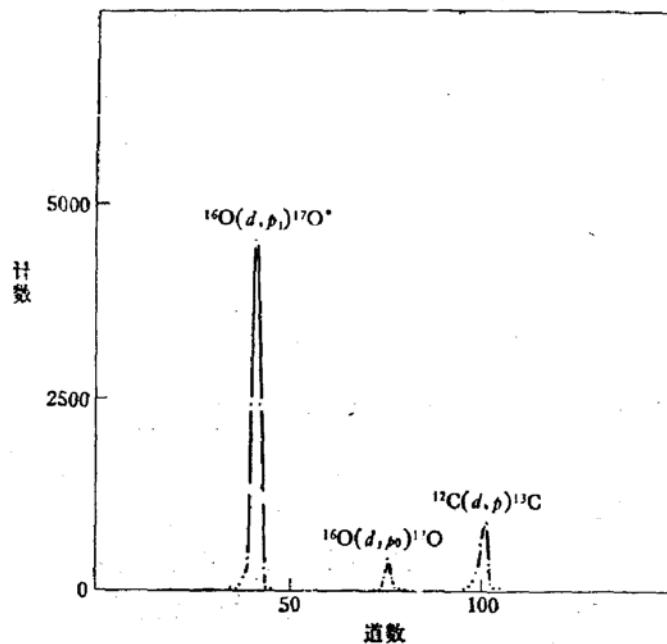


图 5 用 830keV 氘离子轰击 Ta_2O_5 标样测得的质子能谱

Mylar 膜厚 13μm; 标样单位面积上氧原子数为 (355 ± 12.1)

$\times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$; 人射氘离子为 15μA

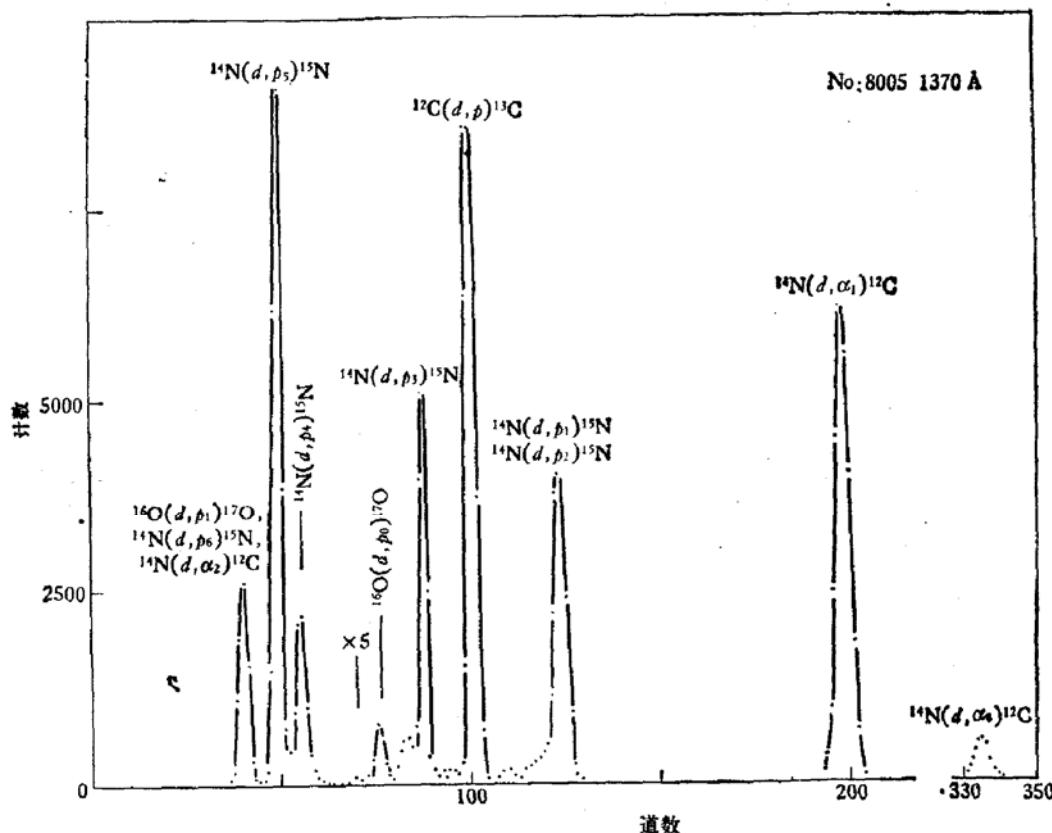


图 6 用 830keV 氖离子轰击氮化硅膜测得的带电粒子能谱
氮化硅膜厚 1370 Å; 入射氖离子 $25\mu\text{c}$ $E_D = 830\text{keV}$, $25\mu\text{c}$

响氮化硅膜中氧的测量。我们用上述方法分析了用 LPCVD 工艺制备的氮化硅薄膜，所测膜厚在 800\AA — 3000\AA 之间，这些薄膜中的氧含量大都在 1.5—2.0% 之间（相对于薄膜中的氮原子密度）。如果所用气体纯度不高，氧含量将明显增加。用本方法分析氮化硅膜中杂质氧的灵敏度约为 0.3%（相对于薄膜中的氮原子数）对于上述分析的样品（厚度在 $\sim 1000\text{\AA}$ 、氧含量在 $\sim 2\%$ 左右）测量误差约 $\pm 5\%$ 。随着氧含量降低，因其它干扰本底的影响，测量误差将有所增大。

三、结 果 讨 论

本文介绍了用核技术方法分析单晶硅基体上生长的氮化硅膜：用背散射和沟道效应相结合的方法直接测定了薄膜的氮、硅组份比例及其随深度的变化，结合运用椭圆偏振测厚仪，得到了薄膜的密度；利用核反应 $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$ 直接测定了氮化硅薄膜中的氧含量。对于氮化硅膜中的杂质氧含量也可以用红外吸收方法来分析，但实验表明：对于厚度 $\sim 1000\text{\AA}$ 、氧含量在 1—2% 的氮化硅膜样品，由于分析灵敏度的限制，该方法已不能采用。也可以采用俄歇电子能谱仪（AES）进行分析薄膜的氮、硅组成比例及杂质氧含量，结合氩离子剥层技术，可以得到深度分布，其优点是深度分辨能力比本方法要高，但定量性较差，通常测量误差在 20—30% 左右，比本方法要差。

本实验中,用椭圆偏振测厚仪测量氮化硅膜的厚度是由梁丽芬进行的,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 前田和夫, 电子材料, 17卷, 11月号, 70(1978).
- [2] 王季陶等, 半导体学报, 第二卷, 第1期, 78(1981).
- [3] J. F. Ziegler, New Uses of Ion Accelerators p. '75, (Plenum Press, New York and London).
- [4] D. S. Gemmell, *Rev. Mod. Phys.*, 46, 129(1974).
- [5] J. Gyulai, O. Meyer, J. W. Mayer et al., *J. Appl. Phys.*, 16, 232(1970).
- [6] 承焕生, 徐志伟, 杨福家等, 复旦学报(自然科学版), 第二期, 17(1979).
- [7] J. Siejka, 承焕生, 原子核物理, 第二卷, 第4期, 364(1980).

Backscattering Analysis and Nuclear Reaction Measurements of Silicon Nitride Thin Films

Cheng Huansheng, Xu Zhiwei, Zhao Guoging,
Zhou Zhuying, Ren Yuehua and Wang Jitao
(Fudan University, Shanghai)

Abstract

Backscattering and channeling effect measurements were used to determine the depth dependence of the composition of silicon nitride thin films on silicon by LPCVD. The composition was uniform and stoichiometric over the entire layer. The nuclear reaction $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$ was used to measure the quantity of oxygen in the silicon nitride layer. Results indicate that the concentration of oxygen is about 1.5 at% with respect to nitrogen.