

气相色谱法测定薄膜中氢含量

吕惠云 陈克铭

中国科学院半导体研究所, 北京 100083

(1991年9月3日收到; 1991年11月26日收到修改稿)

本文介绍用气相色谱法测定氮化硅膜, 非晶硅膜, 氮化硼膜中的总氢含量及不同温度下氢的热释放率. 该方法灵敏度高, 简便准确可靠, 样品量少, 并且不需作特殊处理, 可进行定量测定.

PACC, 8280, 0700, 0720

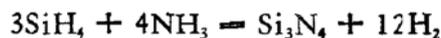
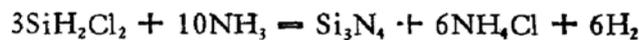
1. 引言

近年来薄膜技术飞速发展, 用各种方法制备的薄膜中经常含有氢, 氢对薄膜性质有重要影响. 因而测定和控制膜中氢含量成为十分迫切的课题. 本文用气相色谱法来分析固体薄膜氮化硅, 非晶硅, 氮化硼中氢含量获得成功. 气相色谱法的优点在于它能把热释放的混合气体分开而不互相干扰. 本文还对氢在薄膜中的化学配位结构作了初步探讨.

2. 实验

(1) 几种薄膜的淀积条件(见表1—4)

① Si_3N_4 膜分别在 LPCVD 和光 CVD 系统中淀积, 反应式分别为:



② 非晶硅膜用辉光放电分解硅烷淀积在石英片或硅片上, 硅烷用氢稀释, 浓度为 2.5%, 流量为 100SCCM.

③ 氮化硼用 5% B_2H_6 和 NH_3 反应生成

表1 LPCVD 淀积 Si_3N_4 条件和特性

样品	反应气体	淀积温度(°C)	折射率	膜厚(Å)	压力(Pa)
1	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-NH}_3$	760	1.98	914	66.65
2	$\text{SiH}_4\text{-NH}_3$	825	2.01	1100	66.65
3	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-NH}_3$	900	1.95	780	66.65

表2 光-CVD 淀积 Si_3N_4 条件

样品	反应气体	淀积温度(°C)	折射率	膜厚(Å)	压力($\times 10^3$ Pa)
1	高纯 $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$	50	1.63	1070	26.66
2	$\text{SiH}_4\text{-NH}_3$	100	1.67	973	26.66
3	$\text{SiH}_4\text{-NH}_3$	150	1.98	718	26.66
4	$\text{SiH}_4\text{-NH}_3$	200	2.04	561	26.66
5	$\text{SiH}_4\text{-NH}_3$	250	2.06	416	26.66

表 3 非晶硅淀积条件

样品	淀积温度(°C)	膜厚 (Å)
1	200	8000
2	250	7200
3	300	6300
4	350	5400
5	300(500 退火)	6300

表 4 氮化硼淀积条件

样品	反应气体	B ₂ H ₆ 流量 (SCCM)	NH ₃ 流量 (SCCM)	淀积温度 (°C)	膜厚 (μm)
1	B ₂ H ₆ -NH ₃	400	50	400	1.2
2	B ₂ H ₆ -NH ₃	400	150	400	1.2
3	B ₂ H ₆ -NH ₃	400	190	400	1.2

(2) 气相色谱法测薄膜中氢含量

① 实验条件: SC-8 型色谱仪, 热导检测器热导电流 125mA, 热导池温度 78°C, 炉温 50°C, 气化室温度 40°C, 色谱柱 φ3mm, 1.5m 长, 填充高分子微球。

② 测试方法: 放在密封石英取样器中的样品采用特殊加热装置加热, 装置见图 1。将样品放在与色谱仪联接的 U 型石英器中, 通入高纯氦气数分钟以除去系统中的空气, 然后关闭四通阀门, 使取样器密封。加热样品到所需温度, 在此温度下热量足以打破 Si-H, N-H 键, 并在这温度下保持足够时间, 使氢充分释放出来。然后打开阀门使 U 型管中释放出来的氢由高纯氦气带入色谱仪, 经过色谱柱分离、热导池检测器检测、自动平衡记录仪记录氢的信号(见图 2)。用热电偶通过数字电压表监控加热温度。高纯氦气作标准气。由膜厚、密度及样品面积求出膜重量。由色谱峰高算出测得的氢含量, 从而得到氢含量百分比。逐渐升高样品温度可得到氢的热释放量随温度的分布。实验得知 Si₃N₄ 膜、BN 膜中氢在 750—800°C 之间几乎全部释放出来。所以, 当把 Si₃N₄, BN(H) 膜加热到 800°C 以上, 非晶硅膜加热到 700°C 以上并保持足够时间, 可以近似认为总氢释放量即为薄膜的总氢含量。

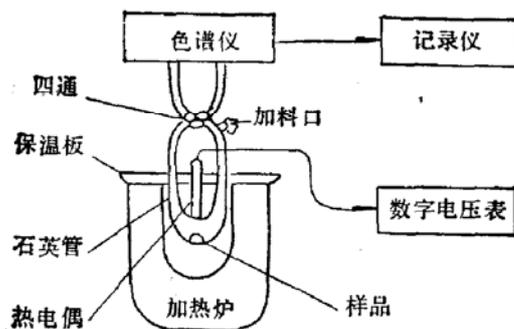


图 1 实验装置示意图

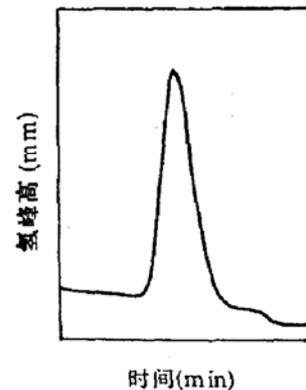


图 2 加热 800°C 氢峰图

3. 结果和讨论

(1) 几种薄膜中总氢含量测量结果(见表 5—8)。

表 5 LPCVD 淀积 Si₃N₄ 膜中总氢含量

样品	反应气体	淀积温度 (°C)	氢含量 (%)
1	SiH ₂ Cl ₂ -NH ₃	760	0.42
2	SiH ₄ -NH ₃	825	0.49 0.52
3	SiH ₂ Cl ₂ -NH ₃	900	0.24

表 6 氮化硼膜中总氢含量

样品	淀积温度 (°C)	NH ₃ 流量 (SCCM)	氢含量 (%)
1	400	50	32
2	400	150	27
3	400	190	25

表7 非晶硅膜中总氢含量

样 品	淀积温度(°C)	氢含量(%)
1	200	15
2	250	11
3	300	9
4	350	7
5	300(500 退火)	2.5 3.0

表8 光-CVD 淀积 Si_3N_4 中总氢含量

样 品	淀积温度(°C)	氢含量(%)
1	50	3.43
2	100	3.02
3	150	2.41
4	200	1.92
5	250	1.30

从表中可看出:

① 薄膜中氢的含量和淀积温度有密切关系. 因为氢原子在所有元素中体积和质量都是最小, 因此它的热运动速度最快, 在热处理时氢极易向外扩散, 温度越高向外扩散的越快, 所以随着淀积温度的提高膜中氢含量降低.

② 膜中氢含量与反应气体有关, 如表 5 中淀积气体不同氢含量不同. 过去曾认为在高温下淀积的 Si_3N_4 膜中不含氢, 实际测量结果证明有氢存在. Si_3N_4 作为敏感膜其中含有一定量氢可提高 ISFET 灵敏度和线性度.

③ 淀积温度相同, 反应气体流量不同氢含量也不同, 如表 6.

通过这些分析可选择合适的淀积条件, 控制膜中氢含量.

(2) 膜中氢热释放量随温度的分布

图 3, 4 分别是 LPCVD 和光-CVD 淀积的 Si_3N_4 膜和非晶硅膜的氢释放量随温度的分布曲线.

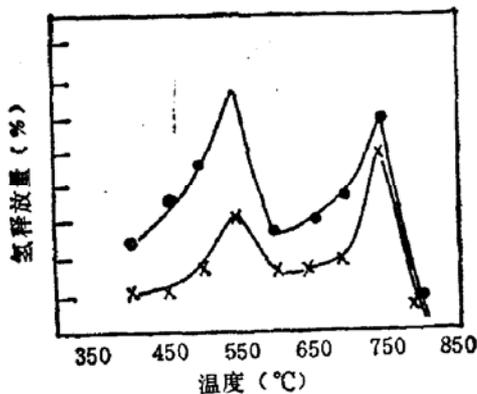


图3 Si_3N_4 膜中氢释放量温度分布曲线
 × LPCVD ● 光-CVD
 $T_D = 760^\circ\text{C}$ $T_D = 250^\circ\text{C}$

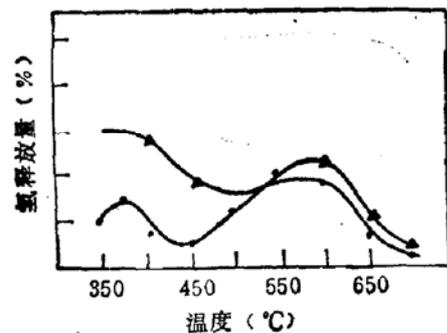


图4 非晶硅膜中氢释放量温度分布曲线
 T_D ● 200°C ▲ 250°C

从图 3 中可看出:

① 两种方法淀积的 Si_3N_4 膜中氢有相类似的热释放曲线, 说明氢在膜中的键合结构相同, 即膜中存在 Si-H 键和 N-H 键.

② 淀积温度对氢热释放无明显影响.

③ 热释放曲线在 550°C 和 750°C 附近的两个峰分别对应于 Si-H 键和 N-H 键的破裂. 根据键能定义: 打开一个化学键所需的能量, Si-H 键能是 318.197J/mol , N-H 键能是 391.047J/mol .

从图 4 中可看出氢热释放曲线都有两个峰,但释放情况依赖于淀积温度,当 $T_D = 250^\circ\text{C}$ 时这两峰位于 380°C 和 600°C 附近,它们分别对应于 Si-H_2 和 Si-H 键的破裂^[3].随着淀积温度增加, 380°C 峰减少, 600°C 峰增加,说明淀积温度高 Si-H 键增多.

(3) 方法准确性及重复性

用共振核反应分析同样条件淀积的 Si_3N_4 样品,结果氢含量 $1.6 \times 10^{21}/\text{cm}^3$,约相当于 1.8%.气相色谱分析结果为 2.1%.两种方法结果基本一致,说明该方法准确.

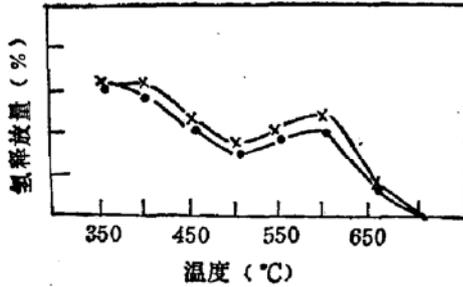


图 5 相同条件淀积两个相邻样品氢释放量随温度分布曲线 $T_D 200^\circ\text{C}$

为了检查方法的重复性做了以下实验:

① 测量相同的淀积条件,即同一炉相邻放置的两块非晶硅样品中氢热释放量随温度分布曲线,见图 5.

② 同一样品分成两半测总氢含量,结果见表 5 样品 2 和表 7 样品 5,从以上实验看出有较好的重复性.

4. 结语

气相色谱法用在集成电路方面分析样品量很少的薄膜中氢含量确是一种新方法,该方法灵敏度高,准确简便,费用低,对 Si_3N_4 膜、非晶硅膜,氮化硼膜中氢的检测都得到满意的结果.对控制薄膜生长条件,研究薄膜性质及改进实验条件都起了重要作用.本方法还可用在其它薄膜材料和体材料中氢的检测.

参 考 文 献

- [1] H. Fritzsche, M. Tanielian, C. C. Tsai and P. J. Gaczi, *J. Appl. Phys.*, 50, 3366(1979).
- [2] 吕惠云等,半导体学报,6(3),326(1985).
- [3] H. Fritzsche, Proceedings of the Seventh International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, p. 3, (1977).
- [4] M. Maeda and H. Nakamura, *J. Appl. Phys.*, 55(6), 3068(1984).
- [5] W. A. Lanford and M. J. Rand, *J. Appl. Phys.*, 49(4), 2473(1978).

Determination of Hydrogen Content in Film by Gas Chromatographic Method

Lu Huiyun and Chen Keming

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083

(Received 3 September 1991; Revised manuscript received 26 November 1991)

Abstract

We carried out quantitative determination of the total hydrogen content and the hydrogen effusion rate at different temperatures in silicon nitride film, a-Si film and boron nitride film by gas chromatography with special heating devices. The method is simple, sensitive, accurate and practical.

PACC: 8280, 0700, 0720