

用红外吸收谱和俄歇谱研究氮化硅的成分和杂质

张秀森 石国华 杨爱龄

杭州大学电子工程系, 杭州 310028

(1992年2月10日收到; 1992年3月12日收到修改稿)

本文报道了用国产 DD-P250型等离子增强 CVD 设备制备的氮化硅膜的组分分析结果. 用俄歇电子能谱分析了膜中 Si/N 组分比以及 O、C 等杂质的含量, 研究了组分比与射频功率、 SiH_4/NH_3 流量比及衬底温度的关系, 用红外吸收法分析了膜中氢的含量及其成键状态, 结果表明氮化硅膜中的氢含量是较高的, 且氢原子大部分都与氮原子键合, 在一定的意义上, 可以把此膜看作是硅-氮-氢三元系.

PACC: 7360F, 6855, 6170W

1. 样品制备及实验方法

氮化硅膜的性质在很大程度上依赖于沉积设备和制作条件^[1-3]. 本实验用 DD-P250 淀积反应器在〈100〉晶向 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型单面抛光硅片上淀积氮化硅膜. 激发等离子体的射频频率为 13.56 MHz, 通入反应室的 SiH_4 是被氮气稀释至 3% 的硅烷, NH_3 则是纯氨气, 反应室的起始真空度优于 6.6 Pa. 反应时保持反应室内的压力在 45.2 Pa 淀积时间为 250s.

样品的组分分析采用 ADES400 电子能谱仪. 对其中一个典型样品进行了深度剖析研究, 深度剖析采用 Ar^+ (8kV, 40 μA) 轰击样品表面, 溅射速率约为 28 $\text{\AA}/\text{min}$. 俄歇分析电子束能量为 3keV, 靶流 7 μA , 调制 5V, 真空度一直保持在 10^{-6} Pa 以上. 我们用红外吸收谱来测量氢原子及其键合状态. 硅片背面和正面均经过细致的化学机械抛光, 以增加透射率, 为了增加吸收峰的强度, 我们制作膜厚为 2 μm 的样品.

2. 结果及分析

图1示出了一个氮化硅膜样品的俄歇能谱图, 图2则为其深度剖析结果, 该样品的淀积条件是: 射频功率密度 0.16 W/cm², 衬底温度 350 $^{\circ}\text{C}$, SiH_4/NH_3 流量为 400ml/min : 40ml/min.

由图1和图2可见膜的组分的纵向分布是均匀的. 定量地, 此膜中的 Si/N 原子比约为 0.77, C 含量在 3.0~6.5% 左右, O 含量在 0.6~2.6% 左右.

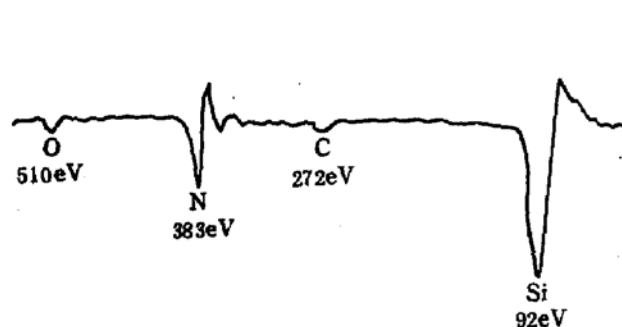


图1 氮化硅样品的俄歇电子能谱图

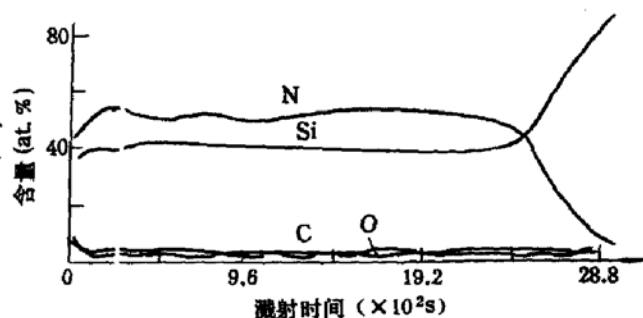


图2 氮化硅样品的俄歇深度剖析结果

国外文献^[4,5]曾报道在氮化硅与硅的界面处可观察到一个氧峰,在我们的实验中,曾对五个样品作了俄歇深度剖样,均没有发现在界面处有氧峰存在.对于这一不同我们的解释是:文献[4]是用低压CVD法制备氮化硅膜,因此衬底上的天然氧化层在淀积中并未去除,文献[5]用等离子增强CVD法制备氮化硅膜,离子在反应室受到加速,然后轰击衬底表面,天然氧化层中的氧原子大部分被轰击去除,使界面处虽有氧峰存在,但已比文献[4]中的氧峰低得多了.我们的实验也是用等离子增强CVD法制备氮化硅膜的,而反应室的压力要比文献[5]中的低得多,离子在更低的反应室压力下,可以获得更大的速度去轰击衬底表面,衬底表面的天然氧化层更多地剥离,使界面处的氧含量已降至体内的涨落范围以内,因而界面处不出现氧峰.

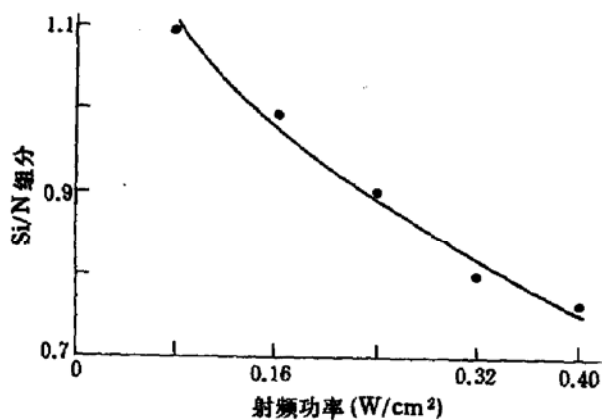
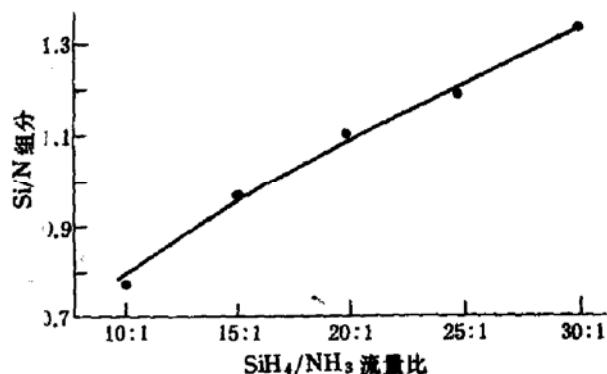


图3 氮化硅膜的组分与射频功率密度的关系

图4 氮化硅膜的组分与 SiH₄/NH₃ 流量比的关系

把 SiH₄/NH₃ 流量比控制在 480ml/min:24ml/min, 衬底温度为 250℃, 膜的组分与射频功率密度的关系见图3. 由图可见 Si/N 比随射频功率的增加而减小. 如果我们注意到图3中的 Si/N 比都高于氮化硅的正常化学配比 0.75, 这一实验结果就不难被理解: 因为 N-H 键的键能比 Si-H 键的键能高, 使 N-H 键断裂需要比使 Si-N 键断裂更多的能量, 当射频功率增加时, 更多的 N-H 键被打破, 氮的自由基更为充分, 从而使生成的氮化硅膜中过剩硅原子数减少, 膜的组分更接近于正常化学配比.

把射频功率密度控制在 0.16W/cm², 衬底温度为 250℃, 固定 NH₃ 的流量在 40ml/min, 改变 SiH₄ 的流量, 从而改变 SiH₄/NH₃ 流量比, 这时膜的组分随流量比的变化关系见图4. 由图4可见, Si/N 比随 SiH₄/NH₃ 流量比的增加而增加, 这一实验结果是容易理解的, SiH₄/NH₃ 流量比增加时反应气体中 Si 原子数也相对增加, 于是作为产物的氮化硅膜中的 Si/N 比也增加.

把 SiH_4/NH_3 流量比控制在 $480\text{ml}/\text{min}:24\text{ml}/\text{min}$, 射频功率密度为 $0.16\text{W}/\text{cm}^2$, 膜的组分与衬底温度的关系见图5. 由图可见, 随着衬底温度的升高, Si/N 比下降而更接近于正常化学配比. 温度的升高, 增大了原子的活性和迁移率, 从而使过剩硅原子减少.

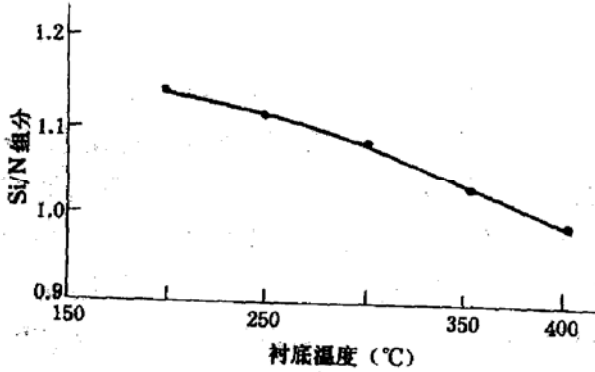


图5 氮化硅膜的组分与衬底温度的关系

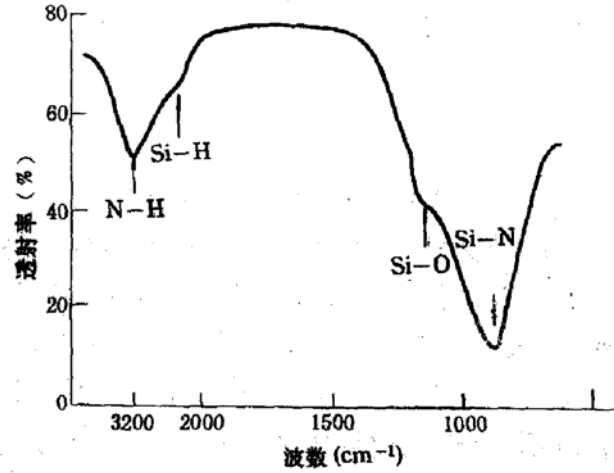


图6 氮化硅样品的红外吸收谱

图6示出了其红外谱, 谱中出现了 N-H (3350cm^{-1}), Si-H (2200cm^{-1}), Si-N (850cm^{-1}), Si-O (1150cm^{-1}) 的吸收峰^[6], Si-N 键的吸收峰是最大的, 1150cm^{-1} 附近的 Si-O 键的吸收峰可以理解为衬底硅材料含氧引起的, 在图6中我们观察到了与氢原子有关的 N-H 和 Si-H 键的吸收峰, 吸收系数 α 可由公式 $\alpha = \ln(T_0/T)/d$ 计算, 式中 d 为膜厚, T 为样品透射率, T_0 为背景透射率, 由图6算得 N-H 键的最大吸收系数 $\alpha_{\text{max}} = 1.6 \times 10^3\text{cm}^{-1}$, Si-H 键的最大吸收系数 $\alpha_{\text{max}} = 8.2 \times 10^2\text{cm}^{-1}$, 键的密度可以用 Brodsky^[7] 提供的方法计算, $N_{\text{N-H}} \approx 10^{21}\text{cm}^{-3}$, $N_{\text{Si-H}} \approx 10^{19}\text{cm}^{-3}$. 由此可见在氮化硅膜中氢原子的浓度是很高的, 且绝大多数氢原子是与氮原子成键的, 我们可以把它看作是一个硅—氮—氢的三元系.

参 考 文 献

- [1] H. J. Stein and H. A. R. Wegener, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 908(1977).
- [2] V. S. Nguyen, S. Burton and P. Pan, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2348(1984).
- [3] H. J. Stein, V. A. Wells and R. E. Hampy, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1750(1979).
- [4] R. Hezel, *Solid-State Electronics*, **24**, 863(1981).
- [5] S. Yokoyama, N. Kajinara, M. Hirose and Y. Osara, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5470(1980).
- [6] M. Noda, H. Ishida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 195(1982).
- [7] M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo, *Phys. Rev.*, **B16**, 3556(1977).

Investigation of Composition and Impurity in Silicon Nitride Using Infrared Absorption and Auger Electron Spectroscopy

Zhang Xiumiao, Shi Guohua and Yang Ailing

Department of Electronic Engineering, Hangzhou University, Hangzhou. 310028

(Received 10 February 1992; revised manuscript received 12 March 1992)

Abstract

The silicon nitride films produced by a Chinese-built PECVD system are analyzed and investigated. The composition of the films and the contaminations of carbon and oxygen in the films are detected by Auger Electron Spectroscopy, the dependence of the Si/N compositional ratio on the RF power, SiH_4/NH_3 flow ratio and substrate temperature is also investigated. The infrared transmission spectrum is used to analyze the bonded hydrogen atoms in the films, the result indicates that the contamination of hydrogen is so high that in a sense the films may be regarded as a Si:N:H ternary system.

PACC: 7360F, 6855, 6170W