

氮气氛中高温热处理硅片表面的直接氮化*

祝洪良¹ 杨德仁¹ 汪 雷¹ 裴艳丽¹ 阙端麟¹ 张寒洁² 何丕模²

(1 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2 浙江大学物理系, 杭州 310027)

摘要: 研究了直拉硅单晶片在氮气氛下热处理时的表面氮化, 利用了 XPS(X 射线光电子谱)、SEM(扫描电子显微镜)、金相显微镜、XRD(X 射线衍射仪)等手段研究了在高纯氮和非高纯氮保护条件下不同温度热处理后的样品表面, 结果发现只有用高纯氮保护和温度高于 1100℃ 的条件下, 氮气才能与硅表面发生反应, 生成氮化硅(Si₃N₄)薄膜, 否则氮保护中微量的氧气会和硅表面发生反应, 生成二氧化硅(SiO₂)薄膜。

关键词: 氮化硅; X 射线光电子谱; 氮化

PACC: 6855; 6170A; 8170; 7360F

中图分类号: TN304.1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)10-1049-04

1 前言

在微电子和光电子材料及器件的研究和生产领域中, 氮化硅是一种重要的薄膜材料. 随着超大规模集成电路的发展, 集成度、复杂性和封装要求的不断提高, 氮化硅作为钝化膜、绝缘层、扩散掩膜应用越来越广泛^[1~3]. 氮化硅还可以做为硅基上生长 GaN 的缓冲层, 以便光电器件都可以集成在硅基半导体上; 在硅基太阳能电池中, 氮化硅可以用来激发高电导反型层, 并用它做反射膜^[4]. 纳米氮化硅在纳米电子器件领域的应用引人注目^[5,6]. 研究者还发现硅中的氮能够提高硅单晶的强度, 防止硅片的翘曲^[7], 并能抑制微缺陷的形成^[8].

在硅片热处理和集成电路工艺中, 氮气常用来作保护气. 一般认为氮气是惰性很强的气体, 很难跟硅反应形成氮化硅薄膜. Itoh 等人^[9]报道指出, 在硅片热处理过程中氮原子会扩散到硅表面层, 因为它以氮对的形式扩散, 具有较高的扩散速率^[10]. 通常硅粉在 1100℃ 以上能跟氮气反应^[11,12], 但在该温度

下单晶硅片能否与氮气反应呢? 这一直是大家争论的问题^[13].

因此, 硅片在氮气氛中热处理时是直接氮化, 还是没有反应, 或是氮原子向体内扩散的研究就显得很有意义和具有实际价值^[13,14].

本文研究了直拉硅单晶片在氮气氛下及不同温度热处理时的表面氮化现象, 成功生长了氮化硅薄膜, 并利用 XPS、SEM、金相显微镜、XRD 等手段研究了氮化硅薄膜的物理和化学性质, 总结了氮气直接氮化的条件, 圆满地回答了长期以来争论的问题, 最后还讨论了直接氮化的机理.

2 实验

实验采用 p 型(111)晶面的化学机械抛光的硅片, 电阻率为 15Ω·m. 硅片经过乙醇和丙酮清洗后, 分别用 1# 溶液(NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:6)和 2# 溶液(HCl:H₂O₂:H₂O=1:1:6)煮沸, 再用丙酮清洗, 然后用氢氟酸(HF)除去表面氧化膜, 最后在 100℃ 的干净烘箱中烘干. 其中一组样品分别在 800、900、

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50032010)

祝洪良 男, 1976 年出生, 硕士研究生, 从事硅的氮化研究.

杨德仁 男, 1967 年出生, 教授, 博士生导师, 目前从事硅材料科学与技术研究.

汪 雷 男, 1973 年出生, 博士后, 从事表面薄膜研究.

2002-11-24 收到, 2003-01-23 定稿

1000、1100、1200℃温度下用高纯氮做氮化反应 2h。氮化装置是在真空石英管中,一端用大流量的高纯氮直接通入,一端用机械泵抽气,这样能保证石英管中的气体为高纯氮,管内的气压为 10^4 Pa。另一组样品也分别在 800、900、1000、1100、1200℃下氮化 2h,但在低真空的封闭石英管中处理,可能混有少量的空气,因此为非高纯氮气氛。

3 结果与分析

研究发现在高纯氮条件下 1100℃以上就会生成明显的氮化硅薄膜,样品用氢氟酸清洗后,仍有一层灰白色的致密氮化硅薄膜。而在非高纯氮条件下,样品表面有一层淡蓝色的氧化膜,氢氟酸清洗后,表面恢复了抛光面的原样。图 1(a)和(b)分别是 1200℃在高纯氮和非高纯氮气氛下氮化 2h 后,再经氢氟酸清洗后的样品表面光学显微镜照片。从图中可以看出,在非高纯氮中氮化,硅片表面没有形成氮化硅薄膜(见图 1(b)),而在高纯氮条件下氮化形成一层氢氟酸不能去除的氮化硅薄膜(见图 1(a))。

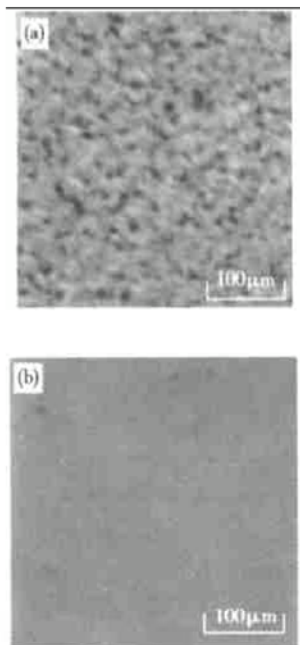


图 1 1200℃氮化 2h 硅片表面的光学显微镜照片 (a) 在高纯氮中处理; (b) 在普通氮中处理

Fig. 1 Optic micrographs of silicon surface annealed at 1200℃ for 2h (a) Annealed in super-pure nitrogen; (b) Annealed in normal nitrogen

图 2 和图 3 分别为图 1(a) 和(b) 的样品的 XPS

图谱. 从图中可见, 两种样品的 XPS 峰的位置有显著的不同。

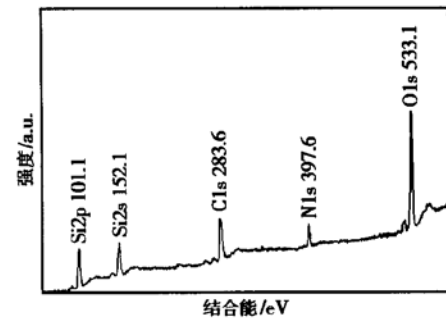


图 2 1200℃高纯氮条件下氮化 2h 硅片表面的 XPS 图谱
Fig. 2 XPS spectrum of silicon surface annealed at 1200℃ for 2h in super-pure nitrogen

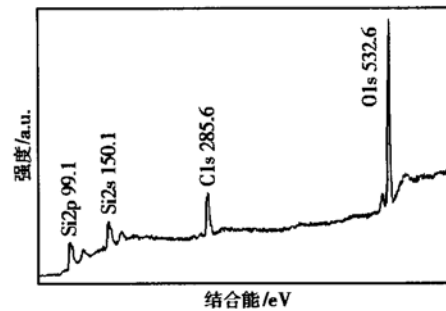


图 3 1200℃普通纯度氮气条件下氮化 2h 硅片表面的 XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectrum of silicon surface annealed at 1200℃ for 2h in normal nitrogen

N1s 结合能: 在单质氮中为 399.0eV, 在 Si_3N_4 中为 397.6eV^[15]. Si2p 的结合能: 在单质硅中为 99eV, 在 Si_3N_4 中为 101.6eV^[16]. 在图 2 中, 氮化硅薄膜样品有 397.6eV 峰, 正好是与氮化硅中氮的 N1s 峰值完全吻合, 样品的 101.1eV 与氮化硅中硅的 Si2p 峰 101.6eV 也非常吻合, 证明图 1(a) 中的薄膜为氮化硅薄膜. 而在图 3 中, 399.0eV 附近没有峰值, 肯定没有氮的存在; 同时 Si2p 峰值为 99.1eV, 为单质的硅。

由于氧容易在硅表面吸附, 所以在图 2 和图 3 中的 O1s 峰都是很强的, 实际上都不是因为生成二氧化硅或氮氧化硅的缘故. 因为 $\text{Si}-\text{N}-(\text{O})_2$ 中的 N1s 峰位为 402.8eV, $\text{Si}-\text{N}-\text{O}$ 中的 N1s 峰位为 399.7~401.0eV^[15]. 同时, $\text{Si}-(\text{O})_2$ 中硅的 Si2p 为 103eV^[17], 而在图 2 和图 3 中均没有上述的峰位。

因此, 由实验结果可知, 在氮气下的直接氮化反

应必须在一定的条件下才能进行. 只有在温度高于 1100 °C 和高纯氮条件下硅片表面才能和氮反应生成氮化硅薄膜. 1100 °C 以下的硅片表面不能生成氮化硅薄膜, 在 XPS 图谱中也没有氮峰, 说明氮气与硅反应需要在较高的温度才能进行.

我们认为硅片在氮气氛下热处理时, 氮气直接氮化的机理如下:

第一阶段: 氮气分子吸附在硅表面, 氮与表面硅原子反应, 生成氮化硅膜, 即 $2\text{N}_2 + 3\text{Si} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$.

第二阶段: 氮原子经过扩散到达 Si/Si₃N₄ 界面和硅原子发生化学反应, 生成新的 Si₃N₄, 随着时间的延续, Si/Si₃N₄ 界面不断地向硅体内伸展.

第三阶段: 硅表面形成一层较厚且致密的氮化硅薄膜以后, 氮原子很难继续穿透氮化硅薄膜到达 Si/Si₃N₄ 界面与硅原子发生反应, 因此随着时间的延续, 薄膜的厚度到达一定程度后几乎保持不变.

在高温下氮原子在氮化硅中的扩散系数和固溶度都比较高, 容易与硅反应, 所以氮化反应需要较高的温度才能进行.

同时, 由实验结果可知, 在非高纯氮条件下, 没有氮化硅的生成, 用肉眼看, 硅表面有一层很薄的淡蓝色氧化膜, 可用氢氟酸除去. 这是因为, 如果在氮气氛中混有少量的氧气或水汽, 由于氧气或水汽的活性大, 首先与硅表面发生如下反应: $\text{Si} + 2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$, 生成氧化硅膜, 这样把氮原子和硅衬底隔绝开了, 氮原子很难通过扩散穿透氧化膜与硅反应^[18], 所以不能生成氮化硅. 在硅材料热处理过程中, 常用氮气做保护气氛, 如果温度低于 1100 °C, 没有氮化硅的生成; 如果温度高于 1100 °C, 炉子是敞开的, 混有其他气体, 也不会生成氮化硅. 在现代集成电路工艺中, 均采用管道供应高纯氮气做保护气体, 并且工艺设备中气密性很好, 由于集成电路多采用低温工艺, 很少采用大于 1100 °C 的氮保护气氛热工艺, 因此温度低导致没有氮化硅的生成.

4 结论

本文采用不同的热处理温度和生长条件, 成功

地在硅片表面生长出氮化硅薄膜, 回答了关于能否用氮气直接氮化硅片的争论, 并得出氮化的生长条件: 当温度高于 1100 °C 的高纯氮气氛下热处理时, 才可能有氮化硅的生成.

致谢 感谢浙江大学物理系在 XPS 测试中提供的帮助.

参考文献

- [1] Chen S M, Shannon J M, Gwilliam R M, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 93(2/3): 269
- [2] Gorowitz B, Gorczyca T B, Saia R J. *Solid Technology*, 1985, 28(6): 197
- [3] Schmid P, Oerert M. *Surface and Coating Tech*, 1998, 98(1~3): 1510
- [4] Kishore R, Singh S N, Das B K. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 1992, 26(1): 27
- [5] Ito T, Madkura T, Ishikawa H. *IEEE Trans Electron Devices*, 1982, 29(4): 498
- [6] Hasunuma R, Tokumoto H. *Surf Sci*, 1999, 433~435: 17
- [7] Wang Gan, Yang Deren, Li Dongsheng, et al. *Mechanical strength research by three-point bending method in nitrogen-doped silicon single crystal*. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(3): 304 (in Chinese) [王淦, 杨德仁, 李东升, 等. 用三点弯方法研究微氮硅单晶机械强度. *半导体学报*, 2001, 22(3): 304]
- [8] Ammon W V, Hlzl R, Virbulis J, et al. *J Cryst Growth*, 2001, 226(1): 19
- [9] Itoh T, Hayamizu Y. *Materials Science and Engineering*, 1989, B4: 309
- [10] Itoh T, Abe T. *Appl Phys Lett*, 1988, 53(1): 39
- [11] Chang F W, Liou T H, Tsai F M. *Thermochimica Acta*, 2000, 354(1/2): 71
- [12] Liu Y D, Kimura S. *Powder Technology*, 1999, 106(1~3): 160
- [13] Wang X S, Zhai G, Yang Y, et al. *Surf Sci*, 2001, 494(2): 83
- [14] Ha J S, Park K H. *Surf Sci*, 1999, 426(3): 373
- [15] Patil S J, Bodas D S, Ethiraj A S, et al. *Vacuum*, 2002, 65(1): 91
- [16] Viard J, Beche E, Durand J. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17(15/16): 2025
- [17] Polignano M L, Lessandri M A, Crivelli B, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 280(1~3): 39
- [18] Pinto N G, Li Y L, Hwang S T, et al. *Materials Science and Engineering*, 1995, 32(1/2): 63

Direct Nitridation of Silicon by Heat-Treating at High Temperature in Nitrogen Ambience*

Zhu Hongliang¹, Yang Deren¹, Wang Lei¹, Pei Yanli¹, Que Duanlin¹, Zhang Hanjie² and He Pimo²

(1 State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2 Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Nitridation of Czochralski (CZ) silicon in nitrogen ambience and nitridation mechanism are studied. The samples annealed in pure and normal nitrogen at different temperature are investigated using XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), SEM (scanning electron microscopy), optical microscopy, and XRD (X-ray diffraction). It is found that silicon nitride (Si_3N_4) film is generated during heat treatment only in pure nitrogen and at high temperature ($> 1100\text{ }^\circ\text{C}$). Silicon dioxide (SiO_2) is found in the samples annealed in normal nitrogen because of a little of oxygen mixed in the ambience, which is much easier to react with silicon than in pure nitrogen.

Key words: silicon nitride; XPS; nitridation

PACC: 6855; 6170A; 8170; 7360F

Article ID: 0253-4177(2003)10-1049-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 50032010)

Zhu Hongliang male, was born in 1976, master candidate. He is engaged in the research on the nitridation of silicon crystal.

Yang Deren male, was born in 1967, professor. He is engaged in the research on the silicon materials science and technology.

Wang Lei male, was born in 1973, postdoctor. He is engaged in the research on surface film.

Received 24 November 2002, revised manuscript received 23 January 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics