

# 螺旋波等离子体增强化学气相 沉积氮化硅薄膜\*

于 威 刘丽辉 侯海虹 丁学成 韩 理 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2002 年 7 月 23 日收到, 2002 年 9 月 18 日收到修改稿)

利用螺旋波等离子体增强化学气相沉积(HWP-CVD)技术,以 $\text{SiH}_4$ 和 $\text{N}_2$ 为反应气体进行了氮化硅( $\text{SiN}$ )薄膜沉积,并研究了实验参量对薄膜特性的影响.利用傅里叶变换红外光谱、紫外—可见光谱和椭圆偏光检测等技术对薄膜的结构、厚度和折射率等参量进行了测量.结果表明,采用HWP-CVD技术能在低衬底温度条件下以较高的沉积速率制备低H含量的 $\text{SiN}$ 薄膜,所沉积的薄膜主要表现为Si—N键合结构.采用较低的反应气体压强将提高薄膜沉积速率,并使薄膜的致密性增加.适当提高 $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ 比例有利于薄膜中H含量的降低.

关键词:螺旋波等离子体,化学气相沉积,氮化硅薄膜

PACC: 7230, 8155H, 6855

## 1. 引 言

氮化硅( $\text{SiN}$ )因其高度的热稳定性和化学惰性、良好的绝缘性以及较高的硬度在微电子学领域得到了广泛的应用<sup>[1-6]</sup>,它可作为栅极绝缘层、扩散阻挡层和钝化层等.除此之外,该化合物在材料表面改性领域也有着广阔的应用前景.

在 $700^\circ\text{C}$ 以上的衬底温度条件下,应用传统的低压化学气相沉积(LPCVD)可以得到高质量的 $\text{SiN}$ 薄膜.而许多微电子器件的应用对该材料的制备提出了许多限制性条件.如将 $\text{SiN}$ 作为集成电路芯片表面上的保护膜时,其沉积温度必须低于 $400^\circ\text{C}$ ,以保证在Al线等低熔点材料上的沉积能够实施.等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术因其在制备大面积、高均匀度薄膜方面所呈现的优势成为微电子学领域制备 $\text{SiN}$ 薄膜的主要方法之一<sup>[7-9]</sup>.此薄膜沉积技术可以在较低的温度下实施,通常以性质较活泼的 $\text{NH}_3$ 作为N源反应气体,以 $\text{SiH}_4$ 作为Si源反应气体,进行 $\text{SiN}$ 薄膜的沉积.虽然 $\text{NH}_3$ 易于与 $\text{SiH}_4$ 反应生成 $\text{SiN}$ ,但用该分子在低温下合成的 $\text{SiN}$ 薄膜中含有大量H成分,这将使薄膜的电学特性显

著降低<sup>[8,9]</sup>.在 $\text{SiN}$ 薄膜沉积过程中,为减小H含量通常采用 $250^\circ\text{C}$ 以上的热退火处理,而该过程会引起薄膜结构缺陷的增加.

螺旋波等离子体(HWP)技术为近年来逐渐发展起来的半导体材料加工技术.因其能在较低的气压条件下( $0.1-10\text{Pa}$ )产生高密度( $10^{12}\text{cm}^{-3}$ )的等离子体,已被应用于高质量 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiN}$ 光学薄膜的沉积<sup>[10,11]</sup>.由于高密度、高能量电子和反应气体的碰撞能够有效地激发反应气体,这将有利于较稳定的 $\text{N}_2$ 解离,为 $\text{SiN}$ 的合成提供含N前驱物,使低H含量的 $\text{SiN}$ 薄膜的制备成为可能.本文报道利用螺旋波等离子体增强化学气相沉积(HWP-CVD)技术制备 $\text{SiN}$ 薄膜的工艺过程,并通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外—可见光谱等检测手段对 $\text{SiN}$ 薄膜的结构成分、光学带隙等进行了分析和研究,探讨了反应气体压强和 $\text{N}_2$ 流量等实验参量对薄膜特性的影响.

## 2. 实验方法

图1为本实验所采用的HWP-CVD薄膜沉积设备示意图.反应室由等离子体产生室和薄膜沉积室

\* 河北省自然科学基金(批准号:100064)资助的课题.

两部分组成,真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa. 等离子体产生室为直径 7cm 的石英管. 射频源频率为 30MHz, 射频功率经 Nagoga III 型天线<sup>[12]</sup>馈入等离子体产生室. 两个 Helmholtz 线圈产生的轴向磁场为螺旋波提供传播条件. 被螺旋波加热的电子和  $N_2$  碰撞, 发生电离、激发和解离等过程, 产生高密度的等离子体. 在等离子体腔中产生的 N 活性粒子扩散到下部的薄膜沉积室. 由于  $SiH_4$  易于解离, 在等离子体产生室底部通过环形喷嘴引入. 实验中采用的基片为单晶 Si(100) 和石英片. 对 Si 衬底, 反应前先将其在 40% 的 HF 中浸泡约 5min, 以除去表面的氧化层, 再经去离子水漂洗和丙酮、乙醇清洗后置于反应室中. 采用丙酮和乙醇对石英衬底进行清洗.

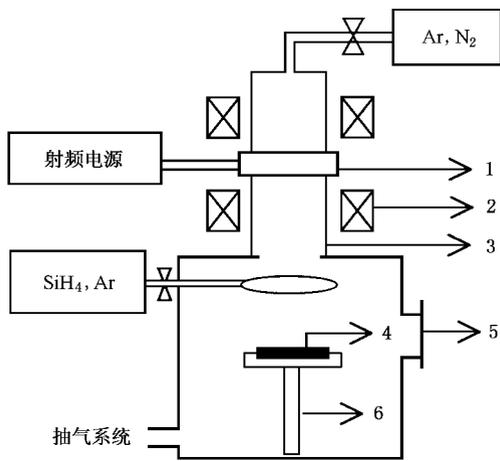


图 1 HWP-CVD 装置示意图 1 为 Nagoga III 型天线 2 为磁场线圈 3 为等离子体腔 4 为基片 5 为观察窗 6 为基片架

薄膜沉积过程中, 首先将高纯的  $Ar$  气通入等离子体产生室, 在 2Pa 的压强下利用  $Ar$  等离子体清洗反应室 15min. 这既有利于清除掉吸附在反应室内壁的水蒸气, 又可对 Si 基片进行进一步清洗. 之后将  $N_2$  和  $SiH_4$  (80% 的  $Ar$  稀释) 以一定配比通入反应室中. 实验条件如表 1 所示. 反应过程中由于等离子体粒子的轰击效应, 衬底温度保持在  $70^\circ C$ .

表 1 HWP-CVD 法沉积  $SiN$  薄膜的标准条件

实验参量	参量值
反应气压/Pa	0.7—7
基片温度/ $^\circ C$	70
射频功率/W	500
外加磁场/T	0.01
$Ar$ 流量/scm	4—14
$N_2$ 流量/scm	20—50
$SiH_4$ 流量/scm	1.5

所沉积薄膜的结构特性用 FTS-40 型傅里叶变换红外光谱仪进行表征. 采用 TP-77 椭偏仪对样品厚度和折射率进行测定. 用 WFZ-36 型紫外—可见分光计(扫描范围为 200—800nm)对其透射率进行测量, 并由此给出薄膜样品的光学带隙.

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 薄膜的键合结构

用 FTIR 光谱对在 Si 衬底上生长的  $SiN$  薄膜的化学键结构进行了分析. 图 2 为用 HWP-CVD 法在工作气压为 2Pa,  $N_2$  流量为 40scm 时沉积的  $SiN$  薄膜在  $400—4000cm^{-1}$  范围内的透射光谱. 可以看到  $930cm^{-1}$  附近有一明显的吸收峰, 该峰为 Si-N 的特征吸收峰, 在  $470cm^{-1}$  附近也观察到一个相对较弱的 Si-N 吸收峰, 这表明薄膜中有 Si—N 键形成. 在  $1044cm^{-1}$  处的肩峰对应 Si 衬底的吸收.  $2180cm^{-1}$  波数附近的吸收峰为 Si—H 键的红外吸收. 而  $3350cm^{-1}$  处的吸收峰应主要归于 N—H 吸收. 由于沉积前反应室内残留气体中存在水蒸气或沉积后的样品吸附了空气中的水蒸气, 另一方面, 由于样品测试时仪器不能很好地扣除空气背景, 还会引起此峰附近 O—H 峰和  $2400cm^{-1}$  处对应的 C—O 吸收峰的增加. 从图 2 各吸收峰的宽度和深度可以看出, 薄膜主要表现为 Si—N 键合结构. Si—H 键合结构成分和 PECVD 样品相比显著减小<sup>[13]</sup>.

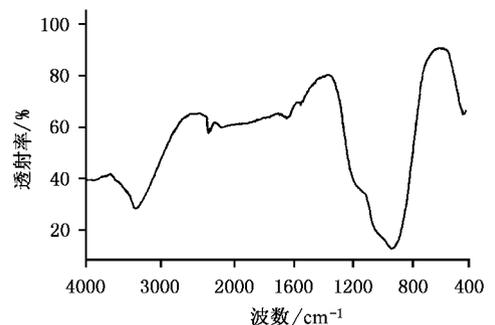


图 2  $SiN$  薄膜的 FTIR 光谱

该实验结果表明, 由于螺旋波等离子体具有较高的电子温度<sup>[14]</sup>, 能够将化学性质不活泼的  $N_2$  分解, 所产生的 N 粒子反应前驱物与  $SiH_4$  进行化学反应, 实现了  $SiN$  薄膜的沉积.

### 3.2. 实验参量对薄膜特性的影响

薄膜的密度、折射率等宏观特性主要取决于其微观结构. 而薄膜沉积过程中不同的实验参量将对其微观结构产生重要影响, 进而影响薄膜的宏观特性. 实验中所沉积的 SiN 的光学带隙可通过测量其紫外—可见光谱得到. 薄膜样品的光学带隙和光子能量之间满足 Tauc 公式:

$$(ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中  $B$  为常数,  $h\nu$  为光子能量,  $a$  为对应波长的吸收系数,  $E_g$  为光学带隙.  $N_2$  和  $SiH_4$  流量分别为 40 和 1.5 sccm, 沉积 30 min 后得到的 SiN 薄膜样品的光学带隙与反应气体压强的关系如图 3 所示. 可以看出, 在 0.7—7 Pa 气压范围内, 所沉积 SiN 薄膜的光学带隙在 5.0—5.2 eV 间变化, 接近 LPCVD 法沉积 SiN 所得到的 5.2 eV 左右的光学带隙值, 而远大于传统 PECVD 法制备的 SiN 的光学带隙<sup>[13]</sup>. 一般认为当 SiN 薄膜近似满足分子式  $Si_3N_4$  时, 薄膜密度的增加将引起其光学带隙的增加. Bauer<sup>[15]</sup>指出, 溅射沉积的  $Si_3N_4$  (4.55 eV) 和热解法沉积的  $Si_3N_4$  (5.20 eV) 光学带隙不同的原因之一, 就是因为溅射技术沉积的  $Si_3N_4$  薄膜密度小于热解法沉积的  $Si_3N_4$  薄膜密度. 可见, 利用 HWP-CVD 工艺可实现高密度 SiN 薄膜的沉积.

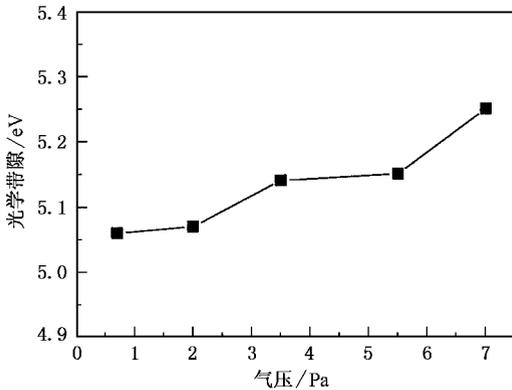


图 3 光学带隙和反应气压的关系曲线

另一方面, 由图 3 可以看出, SiN 薄膜的光学带隙随反应气体压强的下降略有减小. 该结果关联于薄膜结构的无序性程度. 当结构的无序程度增加时, 价带和导带将向禁带位置移动, 在能带边缘产生吸收带尾<sup>[16]</sup>. 尽管非晶  $SiN_x$  不是长程有序的, 但它仍然呈现与晶态的  $\alpha$ - $Si_3N_4$  和  $\beta$ - $Si_3N_4$  相同的短程原子

间距<sup>[4]</sup>. 粒子轰击将会使薄膜结构的无序性增加, 而降低其短程有序性. Stein<sup>[4]</sup>曾经报道, 由离子轰击引起的 CVD SiN 薄膜的短程有序性的降低会导致吸收带边能量的减小. 在本实验中, 活性粒子间的碰撞概率随气压的降低而变小, 到达薄膜表面的粒子数目及其能量将增加. 这会加剧粒子对薄膜表面的撞击, 使 SiN 薄膜结构的无序程度增加, 引起其光学带隙的减小. 该结果也说明, 采用合适的控制技术以减小粒子对薄膜的轰击效果将是控制薄膜结构有序性的有效途径.

图 4 进一步给出 SiN 薄膜沉积速率和反应气体压强之间的关系. 实验条件同图 3. 可以看出, 反应气压为 2 Pa 时, 沉积速率高达 6 nm/min. 随气压的不断升高, 沉积速率降低到 1.5 nm/min. 较低的反应气压下有相对高的沉积速率, 是 HWP-CVD 的另一个优点. 螺旋波等离子体已被证明有非常高的电子浓度和气体离化率<sup>[17]</sup>. 在本实验中, 与实验条件所对应的等离子体密度为  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 被螺旋波加热的电子与反应气体  $N_2$  碰撞, 使其产生较高的电离和激发. 低气压条件下由于粒子碰撞自由程较大, 粒子通过碰撞退激发的概率减小, 到达衬底表面的活性粒子数密度增加, 这将增加薄膜的沉积速率.

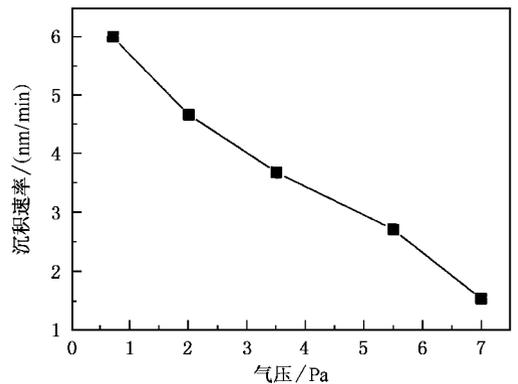
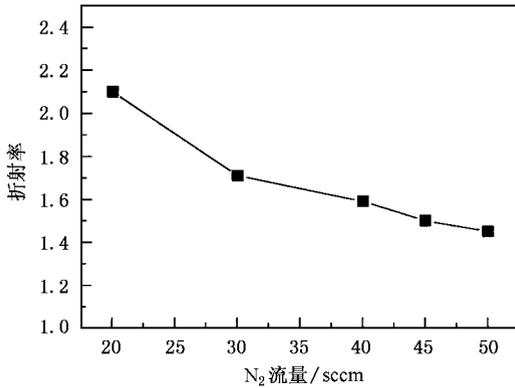


图 4 沉积速率与气压的关系曲线

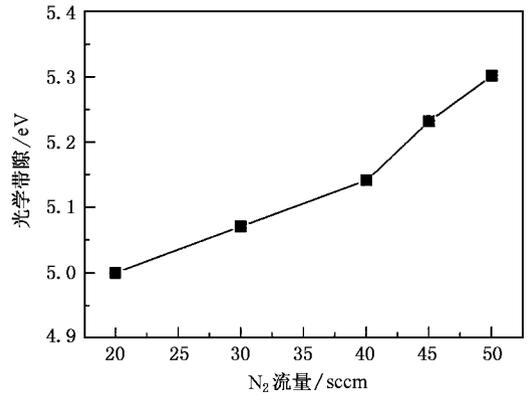
在 HWP-CVD 过程中, 由于  $N_2$  为 SiN 的合成提供含 N 前驱物, 其流量必将对薄膜的特性产生重要影响. 图 5 给出 SiN 样品的折射率和光学带隙随  $N_2$  流量的变化. 相应的实验条件为反应气压 4 Pa,  $SiH_4$  流量 1.5 sccm. 由图 5(a) 可以看到,  $N_2$  流量为 20 sccm 时, 折射率接近 2.05, 与化学计量式  $Si_3N_4$  的折射率一致<sup>[13]</sup>. 随  $N_2$  流量的增加, 薄膜折射率低于 2.05, 表明所沉积薄膜为富 N 特性的 SiN<sup>[13]</sup>. 而富 N 的 SiN 薄膜具有比化学计量的  $Si_3N_4$  和富 Si 的 SiN 薄膜优

越的电学特性,对改善微电子器件性能具有重要作用<sup>[18,19]</sup>.从图 5(a)还可以看出, $N_2$ 流量在 20—50 sccm 间变化时,折射率呈下降趋势.这主要是因为薄膜中 H 含量的减小.Hattangady<sup>[19]</sup>指出,激发态的  $N_2^*$  和 H 间的相互反应是决定薄膜中 H 含量的关键因素.薄膜沉积过程中含 N 前驱物和薄膜生长表面

上的 H 发生反应,生成挥发性的  $NH_3$ .在本实验中,逐渐增加的  $N_2$  流量和较低的反应气压(4 Pa)可以保证被激发的  $N_2$  以较高密度到达衬底,与生长表面的 H 发生反应,从而有利于降低 SiN 薄膜中 H 的含量.这与前面的 FTIR 分析结果相一致.



(a) 折射率和  $N_2$  流量的关系曲线



(b) 光学带隙和  $N_2$  流量的关系曲线

图 5  $N_2$  流量对薄膜折射率和光学带隙的影响

由图 5(b)中薄膜光学带隙与  $N_2$  流量的关系可以看出,薄膜的光学带隙随  $N_2$  流量的增加而增大,当  $N_2$  流量超过 40 sccm 时,薄膜光学带隙值增大显著.这可归因为薄膜密度的增加,与薄膜折射率的分析结果相一致.以上结果表明,在 HWP-CVD 中,适当地控制  $N_2$  流量和其他实验参量的关系,可以降低 SiN 薄膜的 H 掺杂程度并增加薄膜的致密性.

## 4. 结 论

利用 HPW-CVD 技术可以在 Si(100) 和石英衬底

上沉积高质量的 SiN 薄膜.对薄膜的 FTIR 分析表明所沉积薄膜中的主要成分为 SiN.由紫外—可见光谱得到了不同气压条件下 SiN 薄膜的光学带隙,结果表明薄膜光学带隙有较高的取值,且随气压的升高稍有增加.适当增加  $N_2/SiH_4$  比例,有利于薄膜中 H 掺杂程度的降低和致密性的增加.实验参量和薄膜特性关系的实验表明,在低温低压下采用 HWP-CVD 技术沉积的 SiN 薄膜具有密度高、H 杂质含量低等优点.该实验技术为 SiN 及相关材料的制备提供了新途径.

- [1] Kitabatake M and Wasa K 1986 *Appl. Phys. Lett.* **49** 927
- [2] Chen J F, Wu X Q and Wang D Q 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1309 (in Chinese) [陈俊芳、吴先球、王得秋 1999 物理学报 **48** 1309]
- [3] Rand M J and Wonsidler D R 1978 *J. Electrochem. Soc.* **125** 99
- [4] Stein H J 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 3421
- [5] Chu T L, Lee C H and Gruber G A 1967 *J. Electrochem. Soc.* **114** 717
- [6] Zhai G J, Yang J S, Chen X B and Wang X S 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 215 (in Chinese) [翟光杰、杨建树、陈显邦、王学森 2000 物理学报 **49** 215]

- [7] Watanabe H, Katoh K and Yasui M 1984 *Japan. J. Appl. Phys.* **23** 1
- [8] Kanicki J and Voke N 1986 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **68** 167
- [9] Voke N and Kanicki J 1986 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **68** 175
- [10] Yamaya K, Yamaki Y, Nakanishi H and Chichibu S 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 235
- [11] Li W T, McKenzie D R, McFall W D and Zhang Q C 2001 *Thin Solid Films* **384** 46
- [12] Chen F F 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 1389
- [13] Ray S K, Das S, Maiti C K, Lahiri S K and Chakraborti N B 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 8145

- [ 14 ] Yu W ,Liu L H ,Wang Y S and Fu G S 2001 *4th Int . Conf . Appl . Electrostatics Dalian* 508
- [ 15 ] Bauer J 1977 *Phys . Status Solidi A* **39** 411
- [ 16 ] Lau W S ,Fonash S J and Kanicki J 1989 *J . Appl . Phys .* **66** 2765
- [ 17 ] Stevens J E ,Sowa M J and Cecchi J L 1995 *J . Vac . Sci . Technol . A* **13** 2476
- [ 18 ] Raider S I ,Litsch R F ,Aboaf J A and Pliskin W A 1976 *J . Electrochem . Soc .* **123** 560
- [ 19 ] Hattangady S V ,Fountain G G ,Rudder R A and Markunas R J 1989 *J . Vac . Sci . Technol . A* **7** 570

## Silicon nitride films prepared by helicon wave plasam-enhanced chemical vapour deposition \*

Yu Wei Liu Li-Hui Hou Hai-Hong Ding Xue-Cheng Han Li Fu Guang-Sheng

( College of Physics Science and Technology ,Hebei University ,Baoding 071002 ,China )

( Received 23 July 2002 ; revised manuscript received 18 September 2002 )

### Abstract

Silicon nitride films ( SiN ) are deposited by helicon-wave plasma-enhanced chemical vapour deposition ( HWP-CVD ) under the condition that a gas mixture of SiH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> is required. The influence of experimental parameters on the properties of the sample films is investigated. The parameters such as bond structure ,thickness and refractivity of SiN films are measured by using Fourier transform infrared ( FTIR ) spectroscopy ,ultraviolet-visible spectroscopy and ellipsometer detection technique. Results show that SiN films with a low hydrogen content can be prepared by HWP-CVD at a higher rate and lower substrate temperature ,and the main bond mode in the deposited SiN films is Si—N stretching mode. At lower reactive gas pressure ,the deposition rate is promoted and the density of the sample films increases. The appropriate increase in N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> ratio is beneficial to the decrease of the H content in SiN films .

**Keywords** : helicon wave plasma , chemical vapour deposition , silicon nitride films

**PACC** : 7230 , 8155H , 6855

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province ,China( Grant No. 100064 ).