

PECVD 氮化硅膜的制备及其红外光谱分析

李京娜

(烟台师范学院物理系,烟台 264025)

摘要 用等离子(增强)化学气相淀积(PECVD)法在 Si 基底上制备氮化硅薄膜,通过红外吸收光谱研究分析了薄膜中的成分及键结构.

关键词 氮化硅薄膜,PECVD 法,Si—N 基团

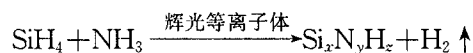
中图法分类号 O484

1 引言及预备知识

氮化硅(Si₃N₄)由于其优越的化学和物理性能,如耐高温、耐腐蚀、绝缘以及对 H⁺具有良好的敏感性、制作简单等,在科学技术研究的许多领域有着广泛的应用.传统上采用 LPCVD 法淀积的氮化硅薄膜虽然性能较好,但制作时温度要求较高(700℃~900℃).采用低温(<350℃)等离子(增强)化学气相淀积(PECVD)法制作的氮化硅(Si_xN_yH_z)薄膜,性能也能满足要求,并且制作温度要求不高、台阶覆盖性能好,因此可以在金属化后淀积,这样能加强对器件的钝化保护作用.本文介绍 PECVD 氮化硅膜的制备原理和方法,并分析薄膜中的成分及键结构.

PECVD 是一种射频辉光放电的物理过程和化学反应相结合的技术,气体受到紫外线等宇宙射线的辐射,不可避免有轻微的电离,存在一些杂散电子.因此,开启射频电源时,在阴极和阳极之间会产生高频交变电场,电子在电场的加速下便获得能量.当这些电子和气体中的原子或分子发生非弹性碰撞时,有可能发生电离产生二次电子,二次电子再进一步和气体中的原子或分子碰撞电离……,如此反复进行,产生大量的光子、电子、带电离子、受激分子和原子或化学性质十分活泼的活性基团(如 SiH, NH 基团),但其间正、负电荷总数却处处相等.等离子体中的离子、分子、原子或活性基团与周围环境温度相同,但其非平衡电子则由于质量很小,平均温度可比其他粒子大一至二个数量级,因此通常要在高温条件下才能实现的许多化学反应,在低温甚至室温下也能实现.

在淀积等离子体氮化硅时,并不是等离子体中所有 SiH₄ 和 NH₃ 的反应都能生成理想的薄膜,只有表面反应才能生成所需的薄膜.活性基团 SiH 和 NH 被传输到基底表面,二者发生表面反应生成 Si—N 网络,其中还可能结合进一定量的 Si—H 和 N—H 基团.其反应式可简写为



2 实验过程

采用 H99-75 型多用离子反应仪(图 1). 选用) 38 ± 2 mm 无位错, 电阻率为 $10 \sim 15 \Omega \cdot \text{cm}$ 的单面抛光单晶 Si 作基底, 这样便于固定位置, 不易滑动, 但对红外分析不利, 因为非抛光面散射损失较大, 所以谱峰较弱, 这点从后面的分析图上可以看到.

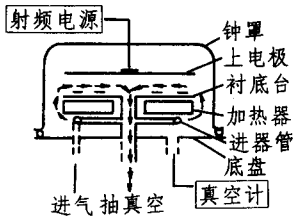


图 1 PECVD 反应室

首先用常规方法, 如去离子水超声、配好的洗液多次煮沸等洗净, 烘干备用. 淀积薄膜前, 对系统进行高温处理(一般比薄膜淀积温度高出 10°C 以上), 通过 N_2 气清洗, 然后辉光放电干法清洗 10 min, 以降低反应室中 O, C 含量. 在通入反应气体前, 反应室压力不得高于 8 Pa. 反应气体为 SiH_4 (5%, Ar 稀释) + NH_3 , 其中 SiH_4 气流量为 $3.0 \times 10^{-8} \sim 3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$, NH_3 为 $5.0 \times 10^{-8} \sim 6.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$, 基底温度 $220^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$, 射频功率密度 $6/132 \sim 12/132 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. 射频功率密度过大或过小都会使薄膜厚度均匀性变差. SiH 基团电离能为 $4.9 \times 10^{-18} \text{ J}$, NH 基团为 $6.5 \times 10^{-19} \text{ J}$, 射频功率密度过小时, 等离子体中 SiH 基团含量相对较高, 淀积的氮化硅薄膜因“富 Si”电学性质变差; 而射频功率密度过大时, 等离子体中 NH 基团含量相对较高, 淀积的薄膜“富 N”, 使其结构疏松. 总之, 射频功率密度过大或过小会使钝化性能及敏感度变差. 同样, SiH_4 及 NH_3 流量过大或过小, 也会降低其钝化性能及敏感度.

3 结果与讨论

氮化硅膜表面 Si—N 基团密度大小决定其敏感度高低^[1]. 本测试设备为 5DX 傅里叶变换红外分光光度计, 采用 KBr 压片法, 测得的吸收峰强度只具有相对的定性意义. 图 2 是 n 型 Si 基底的红外吸收光谱, 图 3 为不同放电功率密度下淀积的氮化硅薄膜的红外吸收光谱^[2].

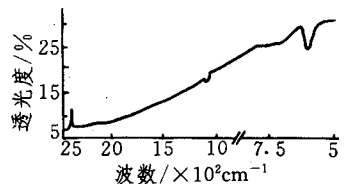


图 2 Si 基底红外吸收光谱

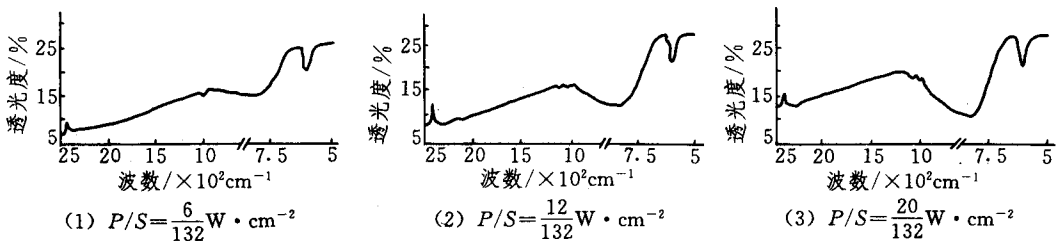


图 3 不同放电功率密度下淀积的氮化硅薄膜红外吸收光谱

图 2 有两个较强的吸收峰, 1105.5 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 Si—O—Si 不对称伸缩振动, 因为单晶硅含有少量氧; 609 cm^{-1} 附近强吸收峰属于 KBr 压片. 另有两个较弱吸收峰, 2348 cm^{-1} 附近吸收峰是由于单晶硅放置在大气中吸收 CO_2 造成的; 720 cm^{-1} 吸收峰对应 Si—C 对称伸缩振动. 图 3 与图 2 相比, 氮化硅薄膜有一强吸收峰在 820

cm^{-1} 附近,对应 Si—N 键伸缩振动. 另有两个较弱吸收峰, $2\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 对应 Si—H 伸缩振动, $1\ 170\ \text{cm}^{-1}$ 对应 N—H 弯曲振动. 比较发现,射频功率密度在 $6/132\sim 12/132\ \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 范围内, Si—N 基团密度随放电功率增大而增大(已做过大量实验证实),但射频功率密度过大,引起 Si—H, N—H 基团密度增大,尤其当 SiH_4 和 NH_3 流量较大时更明显,其原因是等离子体中 SiH 和 NH 基团含量相应增加,致使传输到基底表面的 SiH, NH 基团有一部分未来得及参加反应而结合进氮化硅薄膜,引起“富 Si”和“富 N”.

4 结论

(1) 用 PECVD 法可以制备高质量的氮化硅薄膜;(2) 制备的氮化硅薄膜中含有大量的 Si—N 基团,对 H^+ 具有良好的敏感度;(3) 合理控制放电功率密度和反应气体流量,可以有效减少 Si—H, N—H 基团含量,提高氮化硅膜的钝化性能.

说明 因实验阶段正值潮湿季节,样品及 KBr 压片均受潮,测得的红外光谱出现基线倾斜现象.

参 考 文 献

- 1 黄德培,方培生,牛文成等. 离子敏感器件及其应用. 北京:科学出版社,1987. 57~59,183~185
- 2 卢涌泉,邓振华. 实用红外光谱分析. 北京:电子工业出版社,1989. 11~30

作者简介:李京娜,女,34岁,硕士,讲师. 已发表的论文有“PECVD 氮化硅膜淀积工艺研究及其在 H^+ -ISFET 上应用的探讨”等.

Preparation and infrared spectrum studies of silicon nitride thin films deposited by PECVD technique

Li Jingna

(Department of Physics, Yantai Teachers University, Yantai 264025)

Abstract Silicon nitride($\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$) thin films are prepared successfully on Si substrates by means of plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method. Their composition and bond structure are analysed by infrared absorption spectra.

Key words silicon nitride ($\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$) thin film, plasma enhanced chemical vapor deposition, Si—N group

(责任编辑 闫冬春)