

氮化硅热生长规律*

物理系半导体专业学员 黄友梅 李胜利

一、问题的提出

由二氧化硅掩蔽扩散工作而发展成半导体平面工艺是器件生产的一大进步。但随着半导体工业的发展,对于某些器件的生产发现二氧化硅在掩蔽性能、钝化性能及稳定性都存在着较大的缺陷,以及致密性能不好而引起成品率大大下降。为探讨更完善的掩蔽手段,发现氮化硅薄膜的性能比二氧化硅优越得多。

氮化硅的物理及化学性能如表1—4所示,比二氧化硅优越,尤其掩蔽性能、离子漂移性能和化学稳定性更为突出。

表1 Si_3N_4 , SiO_2 , Si的弹性模量及热膨胀系数

温度	弹性模量 $E(\text{g}/\text{cm}^2)$			热膨胀系数 $(^\circ\text{C})^{-1}$		
	SiO_2	Si_3N_4	Si	SiO_2	Si_3N_4	Si
800°C	7.14×10^8	4.0×10^{10}	1.7×10^9	5.5×10^{-7}	3.85×10^{-6}	3.65×10^{-6}
100°C	7.14×10^8	4.0×10^{10}	1.7×10^9	5.5×10^{-7}	3.85×10^{-6}	3.74×10^{-6}

表2 Si_3N_4 掩蔽扩散数据

衬底材料	Si_3N_4 膜厚度(\AA)	扩散杂质	扩散条件(扩散温度 $^\circ\text{C}$ /扩散时间—(分))		结深 $x_j(\mu)$	非掩蔽区扩散后的表面浓度 C (原子/cc)
			沉淀积	再分布		
硅	1200	B	980/30	1200/30	2.07	7×10^{10}
硅	1200	P	1100/10	1100/20	1.8	1×10^{21}
硅	150	As		1200/120	1.44	1.4×10^{20}
硅	250	Ga		1100/90	3.2	4×10^{19}
硅	250	O		1150/20	0.5	
锗	250	Ga		800/120	0.92	1×10^{19}

* 1974.1.8接稿

表3 Si_3N_4 的电气性能

参 数 名 称		Si_3N_4 数据	SiO_2 数据
介电常数	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	9.4	热生长 SiO_2 3.2~3.82 溅射 SiO_2 1.8~3.4 汽相淀积 SiO_2 3.54~4.6
	溅射法制备的 Si_3N_4	6.5	
	$\text{SiH}_4\text{-NH}_3$ 法制备 Si_3N_4	6.2, 6.34 ± 0.08	
	$\text{SiH}_4\text{-N}_2\text{H}_4$ 法制备 Si_3N_4		
	辉光放电法制备 Si_3N_4	7-11.0 (与 SiH_4 浓度有关)	
电阻率 $\Omega\text{-Cm}$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$10^{13} \sim 10^{14}$	热生长 SiO_2 $10^{16} \sim 10^{17}$ 汽相淀积 SiO_2 $7 \sim 8 \times 10^{14}$
	$\text{SiH}_4\text{-NH}_3$ 法制备 Si_3N_4	1×10^{15} (400°C) 2×10^{13} (500°C)	
	辉光放电法制备 Si_3N_4	$5 \times 10^{12} \sim 8 \times 10^{16}$	
介电强度 (伏/厘米)	$\text{SiH}_4\text{-NE}_3$ 法制备 Si_3N_4	$7 \times 10^{16} \sim 10^7$	热生长 SiO_2 $10^5 \sim 10^6$ 汽相淀积 SiO_2 $5 \sim 6 \times 10^{16}$
	$\text{SiH}_4\text{-N}_2\text{H}_4$ 法制备 Si_3N_4	$6 \sim 10 \times 10^{16}$	
	辉光放电法制备 Si_3N_4	$1 \sim 6 \times 10^6$, 厚膜 1.5×10^{17}	
介电损耗 系数	汽相淀积	小于 0.1×10^{-3}	汽相淀积 SiO_2 $< 5 \times 10^{-4}$
	辉光放电法制备 Si_3N_4	$0.7 \sim 2 \times 10^{-3}$	
离子漂移 电导率		在40°C以下探测不出	SiO_2 在80°C~90°C以上 可以观察到离子漂移
	溅射法制备 Si_3N_4	$1.2 \sim 1.4 \times 10^{12}$	热生长 SiO_2 $10^{11} \sim 10^{14}$
		$3 \sim 5 \times 10^{12}$	
		$1 \sim 3 \times 10^{12}$	
		-10^{12}	
室温漂移阈值电场		$2 \sim 4 \times 10^6$ (伏/厘米)	
极化离子浓度		$3 \times 10^6 \text{Cm}^{-3}$ (500°C)	

表 4 氮化硅的化学稳定性

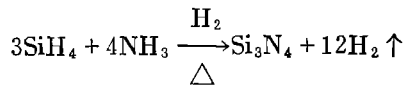
在下述诸作用下稳定	在下述诸作用下不稳定
浓HCl煮沸	在50%的NaOH中煮沸115小时
浓HNO ₃	浓H ₂ SO ₄ 煮沸有慢性作用
10%的H ₂ SO ₄ (70°C)	70°C的HF酸(48%)作用三小时
85%H ₂ SO ₄	3%HF+10%HNO ₃ 在70°C泡116小时
HPO ₃	450°C的NaOH熔体作用5小时
H ₄ P ₂ O ₇	900°C的(NaCl+KCl)熔体作用144小时
125°C的H ₂	
900°C的Cl ₂	Na ₂ O ₂ 熔体
1000°C下的H ₂ S	NaB(SiO ₃) ₂ +V ₂ O ₅ 1100°C作用4小时
350°C的(NaNO ₃ +NaNO ₂)熔盐	
790°C的(NaCl+KCl)熔盐	
50%NaOH	

二、反应原理

为制备致密性好、纯净、均匀的氮化硅薄膜，根据用途的不同，前人采用过汽相淀积法、反应溅射法、辉光放电法……等等，较为成熟的还是汽相淀积法。

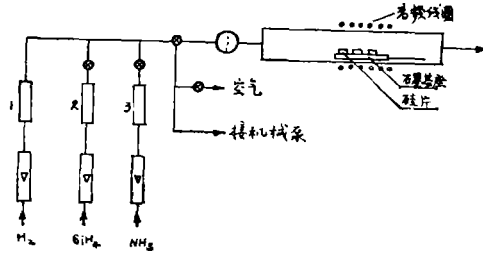
汽相淀积法一般多采用硅烷或四氯化硅与氨反应，也有用联氨的。用四氯化硅与氨反应而生成氮化硅，根据一些报道，会使薄膜容易含有游离的硅原子，影响Si₃N₄膜的质量。故我们采用SiH₄—NH₃—H₂方法，用H₂作携带气体。有些单位用N₂作携带气体的，即采用SiH₄—NH₃—N₂方法，这在化学反应过程有某些优点，而且反应温度可以适当降低，但就我们所在的实习工厂来说，利用外延的高纯氢气比较方便，于是我们吸取外延的经验，采用SiH₄—NH₃—H₂方法制备Si₃N₄膜。

其化学反应方程如下：



三、设备

反应设备原理图如下:



- 注: 1. 氢气纯化系统, 由105催化剂及5Å分子筛组成;
 2. 硅烷纯化系统, 用3Å分子筛;
 3. 氨气纯化系统, 用3Å分子筛。

四、实验结果

实验中使用的硅烷已用高纯氮气稀释至1%——2%, 以免使用时发生危险, 温度测量用光学高温计测量色温。

我们对生长 Si_3N_4 的流量和温度变化因素作了一些生长规律的试验。

1. Si_3N_4 生长速率与温度的关系

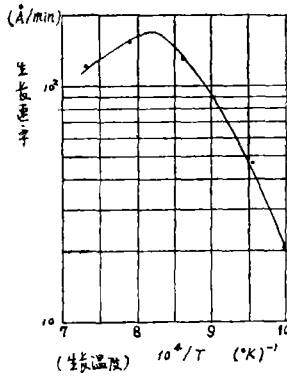


图1 Si_3N_4 生长速率与温度关系
 流量: NH_3 —400ml/min
 SiH_4 —7.5ml/min
 H_2 —8000ml/min

从图1看出, 在固定流量下, 在950°C时生长速率最高, 而950°C以上生长速率随温度升高而迅速下降, 这可能是硅烷在更高温度时过早分解, 而使淀积区附近硅烷含量降低, 因而降低了淀积速率。

2. 不同生长温度的 Si_3N_4 薄膜在氢氟酸中的腐蚀速度

将在不同温度下生长的 Si_3N_4 薄膜置于48%的浓氢氟酸及缓冲氢氟酸(10% NH_4F :48% HF =10:1)进行腐蚀, 观察其腐蚀速度如图2和图3所示。

流量：
 NH₃—
 400ml/min
 SiH₄—
 7.5ml/min
 H₂—
 8009ml/min

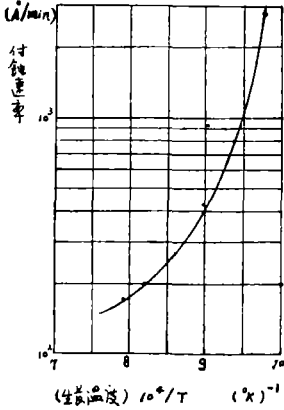


图2 Si₃N₄在浓氢氟酸中的腐蚀速率(室温300°K)

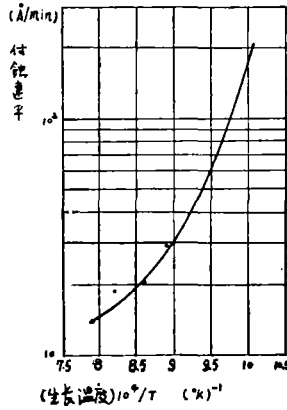


图3 Si₃N₄在缓冲氢氟酸中的腐蚀速率(室温300°K)

流量：
 NH₃—
 400ml/min
 SiH₄—
 7.5ml/min
 H₂—
 8000ml/min

显见，不同温度下生长的Si₃N₄薄膜在浓氢氟酸和缓冲氢氟酸中的腐蚀速度是不一样的。生长温度低，腐蚀速度快。这可能与Si₃N₄生长的致密性和纯度有关（在低温时氮化硅生长速度较慢，气流中亦不可避免地含有小量的氧，生成的Si₃N₄含氧量相对较高，形成Si—N—O氮氧化硅结构，因而腐蚀速度较快）。

3. Si₃N₄生长速率与各种气流流量的关系

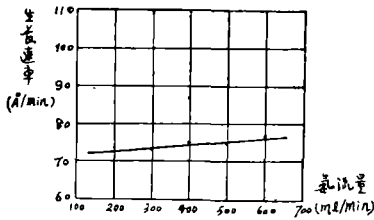


图4 Si₃N₄生长速率与氮流量关系

生长温度T=850°C;
 流量: SiH₄—7.5ml/min;
 H₂—8000ml/min

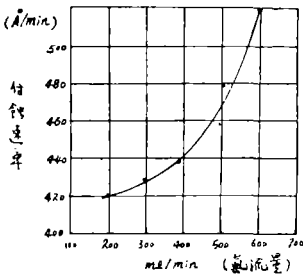


图5 改变氮流量生长的Si₃N₄薄膜在浓氢氟酸中腐蚀速率(氢氟酸浓度为48%，腐蚀室温300°K)

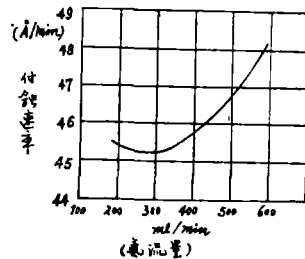


图6 改变氮流量生长的Si₃N₄薄膜在缓冲氢氟酸中腐蚀速率(缓冲氢氟酸: 10%NH₄F: 48%HF=10:1, 室温T=300°K)

从上述关系说明，在氨满足了反应需要量后，改变氨流量对生长速率影响不大，而所生成的 Si_3N_4 薄膜的抗腐蚀性能则对氨流量的依赖颇大，一般氨流量大时，所生长的 Si_3N_4 容易被腐蚀，这可能是大量的氨的残余氧含量增加而使 Si_3N_4 膜含氧量增高所致。

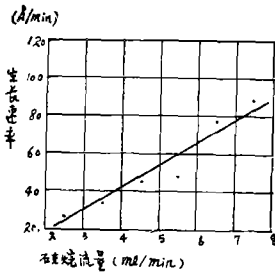


图7 Si_3N_4 生長速率与硅烷流量关系 (生長溫度 850°C 流量: NH_3 —400ml/min; H_2 —8000ml/min)

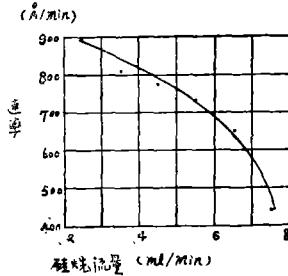


图8 改变硅烷流量所生長 的 Si_3N_4 在濃氫氟酸 中的腐蝕速率 (氫氟酸濃度48%腐蝕 溫度 300°K)

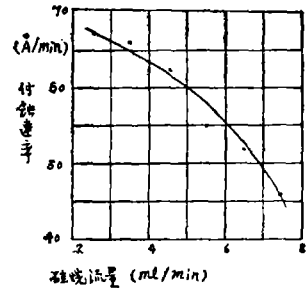


图9 改变硅烷流量生長 的 Si_3N_4 在緩沖氫氟酸中腐蝕速率 (緩沖氫氟酸: 10% NH_4F : 48% HF =10:1腐蝕 溫度 300°K)

从图7可以看出， Si_3N_4 生长速度随硅烷流量增加而增加，这是在有足够过量的 NH_3 情况下， Si_3N_4 生长速率决定于硅烷流量。

在改变硅烷流量条件下生长的 Si_3N_4 ，其抗腐蚀性差别颇大，硅烷流量小时， Si_3N_4 抗蚀性能差，这可能是生长速度慢，而 Si_3N_4 相对含氧量高而影响其抗腐蚀性能。

氨的流量对反应的影响不及硅烷显著，但是作为携带气体的氢对生长速度也有些影响(见表5)。

表5 氮化硅生长速率、腐蚀速率与氨流量关系

氨气流量	生長速率(Å/min)	在濃HF中腐蝕速率 (Å/min)	在緩沖HF中腐蝕速率 (Å/min)
10(升)	62.5	415.0	40.3
8(升)	90.0	400.0	36.0
6(升)	105.0	363.0	29.5
4(升)	150.0	353.0	25.5
2(升)	180.0	325.0	23.5

(溫度 850°C ; 流量: NH_3 —400ml/min; SiH_4 —7.5ml/min)

从表5可以看出 H_2 流量低一些时生长速率增大,但不甚显著,这可能是化学反应本身生成氢而排出,当系统内 H_2 增加,而使系统内的氢含量超出其反应物含量,对反应产生逆平衡,因而抑制反应速度,故使生长速度有所下降。

五、讨论

1. 准确测量 Si_3N_4 的纯度和厚度,是一项专门而复杂的工作,超出我们的实习工作范围,但是,我们所制备的 Si_3N_4 不可避免地要鉴定其纯度和测量其厚度。进行这些测量有多种方法,一般用红外吸收及X射线衍射等方法测其结构、纯度,而用测量折射率及用干涉法定厚度。这些工作都为条件所限,在生产中不常用,故在我们这项工作中利用前人对纯净 Si_3N_4 在氢氟酸中的腐蚀速度来间接进行比较,以日光灯下观察干涉颜色与厚度关系对照进行粗略鉴别,故所作的工作及数据,只适于定性规律。

2. 生长 Si_3N_4 ,其纯度和参与反应的气体及携带气体的纯化很有关系,除水汽和氧是一项关键性的工作。目前我们用105催化剂及 5\AA 分子筛除 H_2 气中的氧和水汽,对气体进行纯化,而硅烷及氨中,用 3\AA 分子筛纯化,以除水汽和氧,但是,这样的纯化方式和系统,残留有水汽和氧很难避免,尤其是从液氨中取给氨,用 3\AA 分子筛纯化把握更小,所以,产品中 Si_3N_4 含氧量还占相当部分,只不过在此条件下,尽量设法排除而已。更深入的工作需在除水汽和氧方面努力。

尽管如此,对目前的纯化方法仍有相当大的效果。如果纯化系统处理得当,所生长的 Si_3N_4 抗腐蚀性强而且致密,反应室中白雾状物质较少;若纯化系统处理不好或失效,则系统的反应室管壁很快充满白雾状物质,所生成的 Si_3N_4 抗腐蚀性能很差,估计是水汽和氧成分影响到 Si_3N_4 ,使其含氧量高,呈现氮氧化硅结构所致。

3. 实验结果表明, Si_3N_4 的质量与生长温度与各种气体的流量有关。

上述汽相淀积方法在 500°C 时就开始发生反应,但实验结果,低于 800°C 的生长温度,氮化硅的质量不好。我们也做过 1200°C 温度下生长的实验,做出来的薄膜有发花现象,质量也不好。因此选择适当温度生长 Si_3N_4 是很重要的。从要求有高的致密性,生长温度宜高,但由于有不同的用途,要求会采用不同温度区间,但在保证有较好致密性能情况下,温度宜取低。我们一般取 850°C 以上。

关于气流的影响。氨必须保证过量,但氨从液氨挥发,含水汽和氧多,流量太大,不容易纯化,影响 Si_3N_4 质量。我们一般取 $200\text{—}400\text{ml/min}$ 。

硅烷的流量对 Si_3N_4 的生长和致密性影响较大。从实验看,硅烷流量小于 2.5ml/min 时,很难生长出质量高的 Si_3N_4 ,但是流量太大时,也会使 Si_3N_4 内含游离硅原子。我们一般取硅烷流量在 $7\text{—}12\text{ml/min}$ 范围。

氢的作用是作携带气体, H_2 流量大,会抑制反应,而流量小,则不能起到携带气流作用,也不能使氨和硅烷充分混和。我们取氢的流量在 $4000\text{ml/min}\text{—}6000\text{ml/min}$ 范围。

4. 氮化硅薄膜生长的均匀性对器件的制造是很重要的, 如果不均匀, 将给管芯制造过程中光刻工序、尤其是阳极氧化带来困难, 而且影响器件性能。在实验中我们发现影响 Si_3N_4 薄膜均匀性有如下几个因素:

①衬底温度要均匀。我们使用高频加热, 用石墨作衬底, 因此调节高频线圈的位置很有关系, 必须使发热体温度分布均匀, 加热到适当温度, 才能长出较均匀的 Si_3N_4 。

②气流速度及方向。在石墨加热体和线圈相对位置确定后, 气流速度的大小变化, 都对薄膜生长均匀性有影响, 应调节适当的流速。

③反应室的形状和衬底的位置。我们曾采用喷头将气体正对着硅片喷射, 均匀性有改善, 但致密性不理想。如设备图中, 石墨加热器位置平放, 效果较好, 倾斜放置时, 则均匀性很差。

5. 改进意见: 鉴于目前我们所使用的系统, 管道的配置应予改进, 如图10

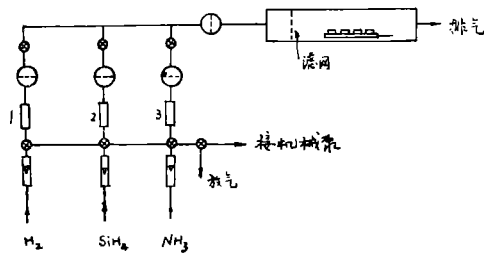


图10 改进系统示意图(1、2、3是气体纯化系统)

这个设备安排主要考虑纯化系统再生处理管道, 使系统管道避免沾染, 纯化系统该用何法进一步去除水汽和氧, 还有待于改进。反应室的几何形状及结构, 主要从均匀性和致密性出发考虑。

我们遵照毛主席关于“教育必须为无产阶级政治服务, 必须同生产劳动相结合。”的教导, 实行开门办学, 于1973年9月19日到上海无线电七厂, 在接受工人阶级再教育的同时, 进行关于氮化硅生长规律的科学实验。我们得到工厂、车间领导和工人同志的热情支持和指导, 谨在此表示衷心的感谢。