

文章编号: 0258-7025(2001)01-0036-05

CO₂ 激光辅助等离子体激励式化学气相沉积 非晶形低氢氮化硅薄膜

蔡宏盛 邱欣庆 张胜雄 刘海北

(中央大学光电科学研究所 中坻市)

摘要 利用 CO₂ 激光辅助等离子体激励式化学气相沉积系统(Laser-assisted Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition, or LAPECVD)在硅(Si)基片上沉积出非晶形含氢较低的氮化硅(a: Si-N_x: H)薄膜。这些薄膜的折射率增加、膜致密性及平整度良好,其抗腐蚀性亦明显提升。LAPECVD 沉积法是在电容式 RF 放电电离反应气体的同时,以输出功率密度 3.3 W/cm² 的 CO₂ 激光斜向照射在硅基片上。因为激光斜照在硅基片上所提升的温度只有 55℃,且可大量减少膜中的氢含量,以波长 10.58 μm 激光照射获得的薄膜品质较波长 9.52 μm 更佳,将此一非热效应的发生原因提出推论。

关键词 低氢氮化硅薄膜, CO₂ 激光辅助, 等离子体激励式化学气相沉积

中图分类号: O 484.1 文献标识码: A

Laser-assisted Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition for Silicon Nitride Thin Film

TSAI Hung-sheng CHIOU Shin-ching CHANG Sheng-hsiung LIU Hai-pei

(Institute of Optical Science, Center University, Zhongli)

Abstract Amorphous Si-N_x: H films with low hydrogen content have been deposited using a CO₂ laser assisted PECVD, or LAPECVD system. In this system, thin Si-N_x: H films were grown under conventional capacitive RF (13.56 MHz) discharge, with a CO₂ laser beam hitting on a part of the substrate simultaneously. Either the substrates were resistively heated or not, these films were proved to have larger index of refraction and better surface flatness. Besides, their resistance to corrosion was considerably improved as compared to films grown under conventional PECVD process. While the resistive heating was replaced by appropriate CO₂ laser irradiation, the absorption of laser beam raised the substrate-thin film temperature up to 55℃ only, and the irradiation of laser beam reduced effectively the amount of hydrogen bond in the films. This non-thermic process proved that laser light at 10.58 μm wavelength gave more satisfactory results than at 9.52 μm, possible reason of this observation is postulated in this paper.

Key words silicon nitride, LAPECVD, CO₂ laser irradiation

1 引 言

含氮化硅(Silicon nitride)在半导体制作过程中应用相当广泛,主要是作为元件的保护层(Passivation),以防止水气或卤金属离子入侵,阻隔元件(如砷化镓)表面被氧化或材料在后续高温制作过程中由表面逸出,避免机械刮伤,或作为蚀刻遮罩(Mask)或绝缘层(Insulation)等用途^[1,2],因此

对含氮化硅膜的特性要求是(1)能抵挡水气及卤金属离子的穿透(2)耐腐蚀即蚀刻率(Etching rate)低(3)高崩溃电压(4)平坦性(5)步阶覆盖能力(Step coverage)佳(6)附着性强,抗裂变能力佳(7)低针孔密度。

因为含氮化硅薄膜中氢含量的多寡,与薄膜特性有密切关系,因此如何控制氢含量成为制膜的重要考虑因素,此含量主要是与基片沉积温度及高频入射功率有关^[1,3]。对半导体制作过程而言,通

常希望含氢氮化硅薄膜是低氢含量,这是因为膜中氢原子在高温时会逸出,造成膜出现缺陷^[4];其次高氢含量的氮化硅薄膜的耐酸性差,电阻特性亦差^[5,6]。因此许多降低膜中氢含量的技术已相继被发展出来,例如较高的制作温度($< 400^{\circ}\text{C}$),或者是以 N₂ 取代 NH₃^[7], SiF₄ 取代 SiH₄ 作为反应气体^[8]等。然而这些方法仍然存在一些缺点,例如: N₂ 的解离能较高,不易被解离^[3,9],或者膜中的 SiF₄ 未被完全解离,仍存有 Si-F 键^[10]。

最近的研究发现,在用传统的等离子体激励化学气相沉积成长含氢氮化硅薄膜的同时,以输出功率 50 W 的 CO₂ 激光斜向照射硅基片,得到含氢较少且品质更好的薄膜:如折射率增加,膜致密性及平整度好,抗腐蚀性明显提高等。为与现有 Si-N_x:H 的制膜方法相对照,先简单回顾已知方法。

2 文献回顾

含氢氮化硅膜的沉积方法有热化学气相沉积(Thermal CVD)等离子体激励式(含 RF 及微波激励两种)化学气相沉积(Plasma enhanced CVD)离子溅镀沉积(Ion sputtering)光化学气相沉积(Photo CVD)以及激光化学气相沉积(Laser CVD)等近十种方法。其中热化学气相沉积为高温制作过程($800 \sim 900^{\circ}\text{C}$),等离子体激励式则属于低温制作过程($< 400^{\circ}\text{C}$)^[1]。

热化学气相沉积法最大的问题在于沉积时所需要的温度过高。在半导体制作过程中,有时并不希望有高温过程,因为温度高会使杂质扩散分布,并造成元件内层间的扩散污染,或是使 GaAs, InP ($> 400^{\circ}\text{C}$)等材料逸出表面,或者是铝-硅系统的互熔($> 577^{\circ}\text{C}$)^[11]。所以通常是尽可能降低反应时所需温度。利用电子碰撞或高能光子(如 UV 光子)分解气体,可将反应温度降低。然而等离子体激励式化学气相沉积法会因带电电荷轰击而造成膜表面损害^[12,13],以不同种溅镀(Sputtering)技术沉积氮化硅膜成膜品质佳,膜中几乎没有氢含量^[14,15],只有步阶覆盖(Step coverage)能力较差^[16,17],及离子轰击过度,造成膜蚀刻率上升^[15]。与溅射镀膜一样,微波等离子体(ECR)镀膜可在室温下操作,这种方法对膜的损害也比较低^[2],但造价昂贵,而光化学气相沉积或激光化学气相沉积制膜面积受限,不易发展为大面积成膜技术。下面介绍本文所采用的沉积系统及其成膜效果。

3 实验设备

图 1 是 LAPECVD 沉积系统,它包含等离子体激励式化学气相沉积系统(PECVD)和自制组装的 CO₂ 激光器。PECVD 系统反应室高 26.5 cm,内径 30 cm,功率 100 W 的高频(13.56 MHz)电磁波由上电极输入,下电极接地,两极距宽 1.75 cm,两电极之间为放电压。下电极可加热至 400°C ,以加热放置在它上面的沉积基片。激光从硒化锌(ZnSe)窗口进入反应室,其后方有氩气保护,以防止薄膜沉积在窗口上。反应所使用的气体包括 NH₃ 气及浓度 4% 的硅烷(Silane, SiH₄ 稀释于氩气中),这两种气体预混均匀后,再输入反应室内,其分压比为 1:1.33,工作压力维持在 66.7 Pa。

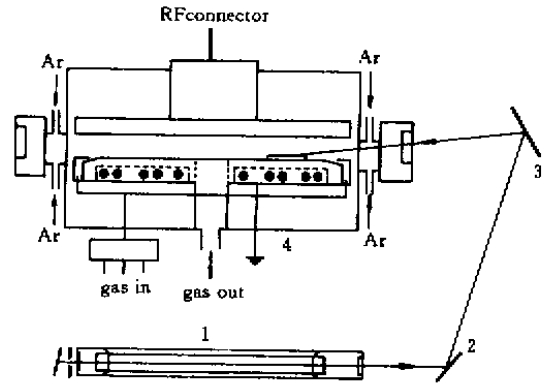


图 1 LAPECVD 沉积系统框图

1: CO₂ 激光器; 2, 3: 导光镜片; 4: 反应室

Fig. 1 Schematic configuration of the system of a PECVD reactor assisted by a CO₂ laser

1: CO₂ laser; 2, 3: mirror; 4: gas mixing chamber

CO₂ 激光器输出功率 50 W,以光栅调谐选支输出 $10P(20 \times 10.58 \mu\text{m})$ 或 $9P(18 \times 9.52 \mu\text{m})$,利用两平面反射镜,将 CO₂ 激光导入至反应室中的基片上,基片接受的激光功率密度为 3.3 W/cm^2 。

薄膜特性测量包括:以椭圆仪测量薄膜折射率,可显示膜的致密程度,利用傅氏转换红外光谱仪(FTIR spectroscopy)测量薄膜的键结成分。厚度或蚀刻率可由表面纵深测量系统(α -STEP)测量得到;由原子力探针显微镜(Atomic force microscope)测量膜平整度。

4 实验结果与讨论

使用的激光功率密度 $\leq 3.3 \text{ W/cm}^2$,斜向射入

(入射角 $\approx 88^\circ$) 反应室内的硅基片上。激光经基片表面反射的比例高达 80% ,硅基片仅吸收小部分激光能量。反应室内工作气压为 66.7 Pa 时,经过 10 min 照射,以热偶温度计正置于基片背面以测量其温度。我们发现基片温度仅提高至 55℃(饱和温度)如图 2 所示。此项结果与 P. A. Molian 等的研究结果相近^[18]。由此可知 CO₂ 激光辅助等离子体激励式化学气相沉积反应过程是一种非热效应。

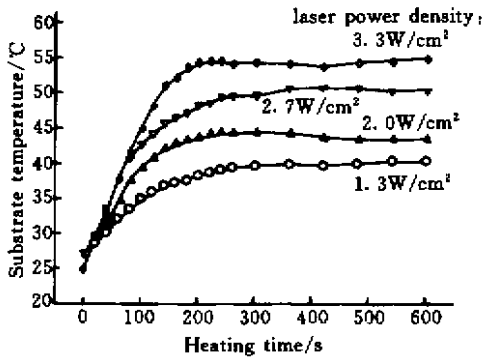


图 2 经不同激光功率密度 10 min 斜照时硅基片的温度变化

Fig.2 Substrate temperatures under laser illumination during 10 min without resistive heating

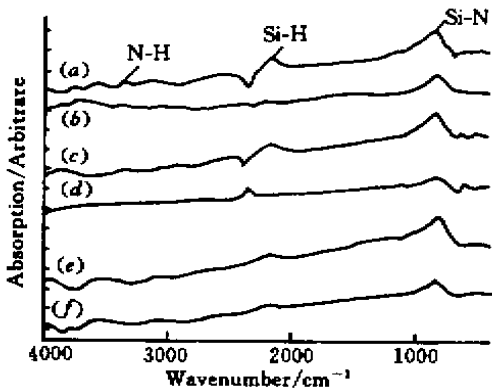


图 3 含氢氮化硅薄膜的傅氏红外光谱图
图中光谱(a)(f)的薄膜生长条件见表 1

Fig.3 FTIR spectra of films grown by processes (a) to (f), refer Table 1 for the description of each growing process

用傅氏转换红外线光谱观察含氢氮化硅薄膜的键结,其红外光谱如图 3 所示。图中由 (a) 到 (f) 分别代表几种薄膜成长条件 (a) 基片未加热,膜形成时无激光斜向照射 (PECVD); (b) 基片未加热,膜形成时有 10P(20)CO₂ 激光斜向照射 (LAPECVD); (c) 基片未加热,膜形成时有 9P(18)

CO₂ 激光斜向照射 (LAPECVD); (d) 基片温度 200℃,膜形成时无激光斜向照射 (PECVD); (e) 基片温度 200℃,膜形成时有 10P(20)CO₂ 激光斜向照射 (LAPECVD); (f) 基片温度 200℃,膜形成时有 9P(18)CO₂ 激光斜向照射 (LAPECVD)。

其中 Si-N 的键结在 828 cm⁻¹, Si-H 的键结在 2150 cm⁻¹, N-H 的键结在 3300 cm⁻¹, 而在 1100 cm⁻¹ 的键结为 Si-O 的键结^[19]。光谱 (a) 中发现以等离子体激励式化学气相沉积法在基片不加热不加温的情况下, Si-H 键含量很多,当基片温度为 200℃ 时,氢原子自薄膜中逸出,这种键结含量随之减少。比较图 3 中 (a), (b), (c) 光谱发现用 10P(20)CO₂ 激光照射基片,可以有效降低薄膜中氢含量(光谱 (b)), 而用 9P(18)CO₂ 激光照射基片效果较差(光谱 (c))。这表示在特定波长的 LAPECVD 制作过程中,反应气体或薄膜可以选择性地吸收入射激光,并去除较多的 Si-H 键。当基片温度为 200℃ 时,因为这种键结含量已经减少很多,如图 3 中 (d) (e) (f) 光谱所示,CO₂ 激光照射在基片上并没有造成薄膜中氢含量太大改变。

如表 1 所示,不论基片是否加热,我们发现由 LAPECVD 制作过程所成长的含氢氮化硅薄膜,均具有较高的折射率以及较低的蚀刻率,而且 10P(20)CO₂ 激光波长照射造成的改变,更甚于 9P(18)CO₂ 激光波长。根据 D. Metzger 等曾提出非晶形含氢硅膜 (a-Si:H) 的成膜理论^[20],硅烷 (SiH₄) 分子是借助分子间的交叉连结 (Cross-linking) 而介入了非晶形膜网 (Network of thin films)

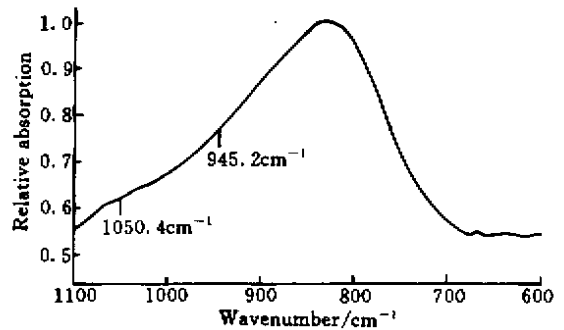


图 4 对照傅氏红外光谱图推论 Si-N_x:H 对 CO₂ 激光 10P(20) (945.2 cm⁻¹) 及 9P(18) (1050.4 cm⁻¹) 的相对吸收率

Fig.4 Relative absorption at 945.2 cm⁻¹ and 1050.4 cm⁻¹ that coincide with 10P(20) and 9P(18) of CO₂ laser respectively taken from FTIR spectra

的形成。有效的分子连结可以减少膜中的氢含量。W. A. P. Classen 也认为借助回火(Annealing)处理^[5]可以使氢原子逸出,并增加 Si-N 键结的交叉连结,因而会产生更紧密的含氢氮化硅薄膜。造成此现象的可能原因之一,是因为实验所使用的反应气体 SiH₄ 对 CO₂ 激光 10P(20) 的吸收更胜于 9P(18)^[21],造成此类气体可以吸收激光而有较好的分解,减少膜中氢含量,并且增强膜中 Si-N 的形成。原因之二可能是因 Si-N 键可以吸收 CO₂ 激光,如图 4 所示, Si-N 键吸收峰在 828 cm⁻¹ 与 10P(20) 激光波长 10.58 μm 较近,与 9P(18) 激光

波长 9.52 μm 较远,10P(20) 波长可更有效促使 Si-N 产生振动,以促成更有效的交叉连结(Linking)并找到适当的成膜位置,随后所成的 Si-N 膜也以相同方式成长,因而可以成长出较紧密、少孔隙、高折射率的低氢氮化硅薄膜,薄膜厚度随着对激光吸收程度的增加而减少,如表 1 所示,膜厚:(b) < (c) < (a),惟基片温度在 200℃ 时,因沉积速率大幅降低^[1],使得膜厚变化并不大。此项推论亦可由原子力显微镜得到验证,如图 5(a)~(f) 的原子力显微镜图及表 1 所示,在不同温度下成膜

表 1 不同制作过程下所成长的含氢氮化硅薄膜的特性

Table 1 Properties of amorphous Si-N_x:H films grown by different processes

Growing process*	Thickness/nm	Refractive index <i>n</i>	Etching rate/nm·min ⁻¹ **	Roughness/nm
(a)	99.5 ± 2.2	1.8	> 5688.0	0.98644
(b)	49.5 ± 2.8	2	24.6	0.48207
(c)	82.0 ± 2.0	1.88	204.2	0.84093
(d)	45.0 ± 1.0	1.92	72.8	0.63025
(e)	40.0 ± 1.0	2.22	4.7	0.39517
(f)	41.0 ± 1.0	1.95	18.0	0.44049

* (a) with neither substrate heating nor laser illumination (PECVD); (b) without substrate heating but with CO₂ 10P(20) laser illumination kept at 3.3 W/cm² (LAPECVE); (c) without substrate heating but with CO₂ 9P(18) laser illumination kept at 3.3 W/cm² (LAPECVE); (d) with substrate heated to 200℃ but without laser illumination (PECVD); (e) with substrate heated to 200℃ and CO₂ 10P(20) laser illumination kept at 3.3 W/cm² (LAPECVE); (f) with substrate heated to 200℃ and CO₂ 9P(18) laser illumination kept at 3.3 W/cm² (LAPECVE).

** Etched in B. O. E solution.

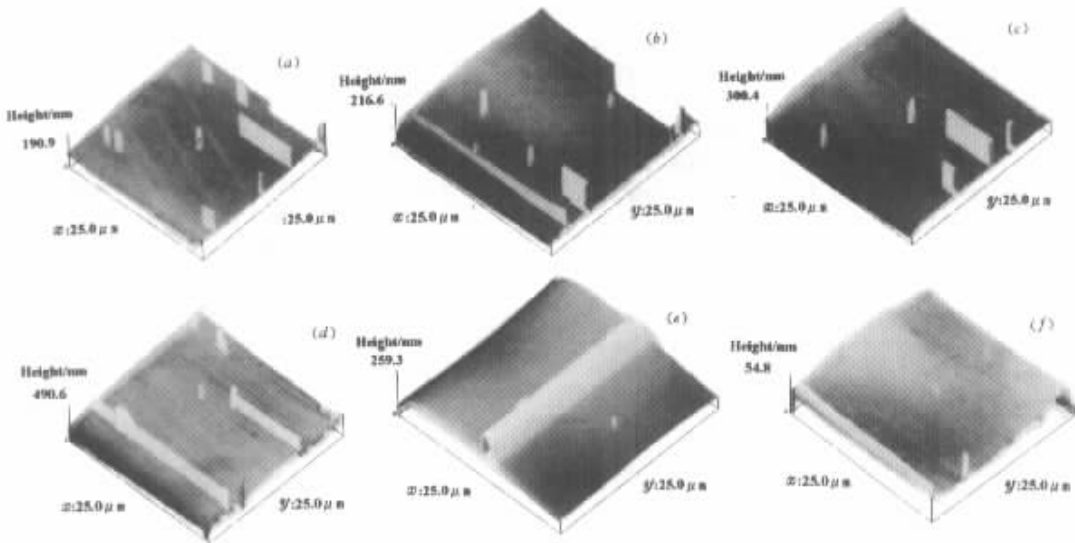


图 5 含氢氮化硅薄膜的原子力显微镜图,(a)~(f) 的薄膜生长条件见表 1

Fig. 5 AFM images of Si-N_x:H films grown under using different processes (a)~(f),

refer Table 1 for the description of each growing process

的同时,以激光照射硅基片可以提高膜的平整度及致密性,而且以 $10P(20)$ 激光照射硅基片的 LAPECVD 法所成的膜(图 5(b),(e)),具有最佳的平整度及致密性。

5 结 论

以 CO_2 激光辅助等离子体激励式化学气相沉积系统,沉积含氢氮化硅($a:\text{Si-N}_x:\text{H}$)薄膜,具有低氢含量、高折射率、耐腐蚀性等优点,膜的致密性及平整度亦较佳。因为在不同基片温度下,特定波长 $10P(20)\text{CO}_2$ 激光的 LAPECVD 法制膜均更具成效,而且激光斜照在硅基片上所提升的温度只有 55°C ,可证实我们所发展的低温 LAPECVD 成膜技术,并确认此成膜机制为光激励-非热(Photonic non-thermal)效应。

参 考 文 献

- 1 M. Konuma. in: *Film Deposition by Plasma Techniques*, Berlin Springer-Verlag, 1992. 166 ~ 168
- 2 C. Y. Chang, S. M. Sze (editors). *ULSI Technology*, Singapore, McGRAW-Hill, 1996. 168 251
- 3 J. L. Vossen, W. Kern. in: *Thin Film Processes*. New York: Academic Press, 1978. 342 ~ 348
- 4 S. S. Han, B. H. Jun, K. No *et al.*. Preparation of $\alpha\text{-SiN}_x$ thin film with low hydrogen content by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**(2): 652658
- 5 W. A. P. Classen. Ion bombardment-induced mechanical stress in plasma-enhanced deposited silicon nitride and silicon oxynitride films. *Plasm. Chem. Plasm. Proc.*, 1987, **7**(1): 5558
- 6 D. G. Park, M. Tao, D. Li *et al.*. Gate quality Si_3N_4 prepared by low temperature remote plasma enhanced chemical vapor deposition for III-V semiconductor-based metal-insulator-semiconductor devices. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1996, **B14**(4): 26742683
- 7 Y. Manabe, T. Mitsuyu. Silicon nitride thin films prepared by the electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition method. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(6):

24752480

- 8 S. Fujita, T. Ohishi, H. Toyoshima *et al.*. Electrical properties of silicon nitride films plasma-deposited from SiF_4 , N_2 and H_2 source gases. *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**(2): 426431
- 9 H. O. Pierson. in: *Handbook of Chemical Vapor Deposition*. New Jersey, Noyes, 1992. 224
- 10 S. Fujita, H. Toyoshima, T. Ohishi *et al.*. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of fluorinated silicon nitride. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1984, **23**(3): L144L146
- 11 S. M. Sze. in: *Semiconductor Devices—Physics and Technology*. John Wiley & Sons, 1985. 356 372
- 12 H. O. Pierson. in: *Handbook of Chemical Vapor Deposition*. New Jersey, Noyes, 1992. 103 ~ 109
- 13 Jyoti Mazumder, Aravinda Kar. in: *Theory and Application of Laser Chemical Vapor Deposition*. New York, Plenum, 1995. 16
- 14 Dawei Gao, Katsuhiko Furukawa, Hiroshi Nakashima *et al.*. Room temperature deposition of silicon nitride films for passivation of organic electroluminescence device using a sputtering-type electron cyclotron resonance plasma. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(8, Pt.1): 48684871
- 15 Joo Han Kim, Ki Woong Chung. Microstructure and properties of silicon nitride thin films deposited by reactive bias magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(11): 58315839
- 16 C. Y. Chang, S. M. Sze (editors). *ULSI Technology*, Singapore, McGRAW-Hill, 1996. 381 ~ 385
- 17 Brian Chapman, Stefano Mangano. in: Klaus K. Schuegraf (Editor). *Handbook of Thin-film Deposition Processes and Techniques*, New Jersey, Noyes, 1988. 315 ~ 316
- 18 P. A. Molian, A. Waschek. CO_2 laser deposition of diamond thin films on electronic materials. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**(7): 17331737
- 19 G. Viera, J. L. Andújar, S. N. Sharma *et al.*. Nanopowder of silicon nitride produced in radio frequency modulated glow discharges from SiH_4 and NH_3 . *Surf. Coat. Technol.*, 1998, **100-101**: 55
- 20 D. Metzger, K. Hesch, P. Hess. Process characterization and mechanism for laser-induced chemical vapor deposition of $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ from SiH_4 . *Appl. Phys. A*, 1988, **45**(4): 345353
- 21 J. Förster, Th. Hagen, M. Von Hoesslin *et al.*. Infrared absorption of silane, ammonia, acetylene and diborane in the range of the CO_2 laser emission lines: measurements and modelling. *Appl. Phys. B*, 1996, **62**(3): 263272