

# PECVD 法制备氮化硅薄膜的研究进展\*

王育梅, 吴孟强, 张树人

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

**摘要** 等离子增强型化学气相沉积(PECVD)是目前较为理想和重要的氮化硅薄膜制备方法。着重介绍了 PECVD 法制备氮化硅薄膜工艺参数的研究进展。

**关键词** 氮化硅薄膜 PECVD 工艺参数

## Research Progress in Preparation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Thin Films by PECVD

WANG Yumei, WU Mengqiang, ZHANG Shuren

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

**Abstract** Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is one of more perfect and important methods to prepare Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films. This paper introduces the research progress in processing parameters of the preparation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films by PECVD.

**Key words** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films, PECVD, processing parameters

## 0 引言

氮化硅是一种性能优良的功能材料,它具有优良的介电特性(介电常数低、损耗低)、高绝缘性,且高致密性的氮化硅对杂质离子,即使是小体积的 Na<sup>+</sup> 都有很好的阻挡能力。因此,氮化硅被作为一种高效的器件表面钝化层而广泛地应用于半导体器件工艺中<sup>[1-3]</sup>,如用于 MOSFET、HBT、HEMT。氮化硅还应用于集成电路的层间绝缘、介质电容、耐磨抗蚀涂层等<sup>[4,5]</sup>。近年来,氮化硅被应用于铁电存储器中,防止氢损伤而作为氢阻层材料使用<sup>[6,7]</sup>。此外,氮化硅薄膜具有优良的机械性能和良好的稳定性,所以在新兴的微机械加工中的应用也越来越广泛<sup>[8,9]</sup>。

目前,用来制备氮化硅薄膜的方法主要有:等离子增强型化学气相沉积法(PECVD)、低压化学气相沉积法(LPCVD)、射频等离子增强型化学气相沉积法(RF-PECVD)、光化学气相沉积(光 CVD)、射频(RF)磁控反应溅射法等。其中,PECVD 法具有以下特点:(1)生长设备简单、工艺重复性好。(2)沉积温度低(< 400 °C)、台阶覆盖性能好<sup>[4,10]</sup>。PECVD 的等离子体激活所需的温度范围低,与 Al、Au 等电极的金属化温度相容,这一点在工艺中很重要。比如,对铝电极而言,钝化温度不得高于 400 °C,以抑制铝连线和硅形成硅化物,防止衬底基片物性变化<sup>[11]</sup>。(3)生成的氮化硅薄膜结构致密,缺陷密度低,具有良好的抗钠、抗潮湿、抗腐蚀性<sup>[10,12,13]</sup>。PECVD 法是目前唯一能在合金化(形成 MIS 结构薄膜)之后的低温条件下生长氮化硅薄膜的 CVD 技术<sup>[14,15]</sup>。鉴于此,人们对 PECVD 法制备氮化硅薄膜工艺技术进行了广泛的研究。本文对其研究进展进行综合评述。

## 1 PECVD 的工艺原理简介

PECVD 是在常压 CVD 或 LPCVD 的沉积反应空间中导入等离子体而发展起来的一种 CVD 工艺技术。引入的等离

子体使存在于沉积反应空间中的气体被活化,吸附在衬底上而发生化学反应,从而能够在更低的温度下生成新的介质薄膜,而沉积反应中可能形成的副产物则从衬底上解吸出来,随主气流由真空泵泵出系统。其中,激发的活性物由等离子体中的低速电子与气体分子撞击产生。图 1 是美国 VSM 公司的 PECVD 设备的结构功能模块简图。

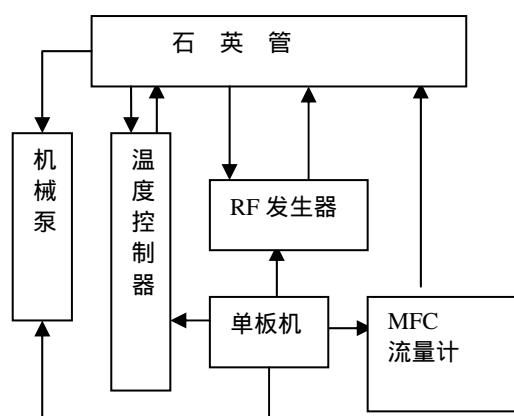


图1 PECVD设备的结构功能模块简图

PECVD 法工艺复杂,沉积过程的控制因素较多,沉积条件对介质薄膜的结构与性能有直接的影响。因此,优化沉积条件是十分重要的。影响氮化硅薄膜特性的沉积工艺参数主要有温度、射频功率、射频频率、腔室压力、气体(SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>)流量比等。下面分别就各工艺参数的影响及研究状况进行介绍。

## 2 PECVD 工艺技术研究

### 2.1 沉积温度的控制与选择

PECVD 法通过射频电场产生辉光放电形成等离子体以增强化学反应,从而降低薄膜沉积温度。根据沉积温度的高低,PECVD 法沉积介质膜有两种方式,一是常温下沉积;

\*总装预研项目

王育梅:女,1978年生,硕士研究生,主要从事铁电薄膜与器件的研究 Tel: 028-83207920 E-mail: wym78@hotmail.com

二是在衬底加热条件下沉积。常温下生长的氮化硅薄膜稳定性较差,因此,一般采用给衬底加热的方式进行薄膜的沉积。衬底温度低于 200 时,氮化硅薄膜的本征应力较大,表现为张应力,不容易沉积薄膜;当衬底温度高于 400 时,氮化硅薄膜生长不均匀,容易龟裂<sup>[4]</sup>。因此,选择合适的沉积温度对于能否获得结构稳定的氮化硅薄膜非常重要<sup>[16,17]</sup>。

在工艺试验中,沉积温度与沉积功率及  $\text{SiH}_4$  和  $\text{NH}_3$  的流量有关。如果要增大后三者的参数值,就要求提高沉积温度,但一般选择满足工艺条件的低限温度(小于 400 )条件进行薄膜的沉积。

一般地,研究<sup>[4,10,14,18-21]</sup>中常采用的沉积温度范围是 250~350 。因为在这个衬底温度范围内生长的氮化硅薄膜既能保证在 HF 或  $\text{HBFO}_3$  中有足够低的刻蚀速率和较低的本征应力,又具有良好的热稳定性和抗裂能力。也有选取更高生长温度的(如 380 ),但往往限制在 400 以下。

张顾万等<sup>[22]</sup>利用美国 VSM 公司的 PECVD 设备,在 380 条件下生长出均匀性好、重复性好的氮化硅薄膜,而且超声试验 3h 后,在显微镜下观察并未发现薄膜脱落现象。达小丽等<sup>[11]</sup>利用 Plasmalab 80 Plus 型 PECVD 设备,在 380 下沉积出直径为 10cm(4 英寸基片)、厚度约为 225.5nm 的氮化硅薄膜,该薄膜具有较低的应力,且均匀性达 0.89034%。

1994 年,李惠军等<sup>[23]</sup>以正交实验法对 PECVD 工艺进行最佳沉积条件的优化设计,温度范围选择在 220~270 之间,综合了气体流量比、极板间距等因素后,优化试验确定的最佳沉积温度为 270 ,此最佳温度也在 250~350 范围内。

## 2.2 射频功率与射频频率的选择

射频功率和射频频率对氮化硅薄膜沉积速率的影响是主要因素,对薄膜质量的影响尤为重要<sup>[24]</sup>。因此,对射频功率与射频频率的研究是 PECVD 法沉积氮化硅薄膜重要的研究内容。

通常地,低频射频条件下沉积的氮化硅薄膜呈现压应力,出现干涉条纹,高频条件下沉积的薄膜则呈现张应力,也会出现干涉条纹<sup>[22,25,26]</sup>。姜利军等<sup>[26]</sup>尝试了高低频交替沉积工艺,由于低频下的应力和高频下的张力相互抵消,从而获得了无应力的氮化硅薄膜。然而,这种高低频交替的工作方式存在较大的局限性,对设备的配置提出了很高的要求。与此同时,在压应力和张应力之间存在一个突变,而且低频、高频操作阶段所占的时间比率不好控制,实验结果的重复性难以保证。因此,采用高、低频交替操作的技术手段难以实现对工艺条件的有效控制<sup>[8,25,26]</sup>。张顾万等<sup>[22]</sup>采用了高频脉冲工作方式代替高、低频率交替工作模式,开关时间选为  $T_{\text{OFF}}/T_{\text{ON}}=13$  时,生长出了最佳的氮化硅薄膜,其均匀特性小于 $\pm 6\%$ 。

事实上,机械应力是造成薄膜可靠性问题的一个重要原因,它的不利影响主要是引起器件的电参数漂移、退化等<sup>[8]</sup>。因此,我们需要有效地减小薄膜的机械应力。不同应力状态的氮化硅薄膜在空气中加热时的应力释放形式也有所不同。

低频条件下生长的压应力薄膜会起泡,高频条件下生长的张应力薄膜则会开裂。研究表明,低应力氮化硅薄膜能承受相对较高的温度,但当温度超过 700 时,氮化硅薄膜会因氮的溢出而破坏其完整性与致密性。氮化硅薄膜的腐蚀速度与其应力的大小密切相关,低频条件下沉积的压应力氮化硅薄膜的腐蚀速度相对较小<sup>[8,26]</sup>。

在大多数情况下,低频条件下生长氮化硅薄膜的沉积速率低于高频条件下的沉积速率,但薄膜的密度则明显高于高频条件下沉积的薄膜<sup>[26]</sup>。通常情况下,高频条件下沉积氮化硅薄膜的均匀性优于低频条件下沉积的薄膜。因此,实验中较多采用高频工作方式,采用 13.56MHz 的频率<sup>[1,4,8,24,26-28]</sup>或更高频率,如于威等<sup>[29]</sup>利用螺旋波等离子体增强化学气相沉积(HWP-CVD)技术<sup>[30]</sup>成功地制备出氮化硅薄膜,其激发等离子的射频频率为 30MHz,功率保持在 500W。

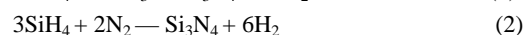
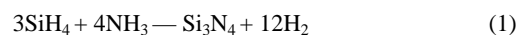
采用 PECVD 技术沉积氮化硅薄膜时,射频功率一般选择在 20~200W。射频功率过小,沉积氮化硅薄膜的生长速度较小;当射频功率逐渐增大时,沉积的氮化硅薄膜均匀性好,致密性增强,钝化性能相应提高,腐蚀速率下降;射频功率也不能过大,否则薄膜的沉积速率过快,薄膜的均匀性下降,结构疏松,针孔密度增大,钝化性能退化,实验重复性也变差<sup>[4]</sup>。因此,在采用 PECVD 法沉积的氮化硅作器件表面钝化时,射频功率控制在能达到低压下气体起辉光即可。更令人鼓舞的是,在较低的射频功率(如 25W)下,可以实现对氮化硅薄膜内应力的调控<sup>[13]</sup>。

## 2.3 腔室压力、气体流量比( $\text{SiH}_4/\text{NH}_3$ )的研究

反应腔室内的气体压强对薄膜的沉积有显著影响<sup>[31,32]</sup>。提高反应室压强时,沉积速率会增大。在高的腔室压力下容易得到张应力薄膜,而在低腔室压力下则容易得到压应力薄膜。这是由于低的腔室压力下薄膜的生长速率较慢<sup>[16]</sup>。为了保证氮化硅薄膜的均匀性和重复性,反应腔室压强一般选择在 27~270Pa 范围内。腔室压力小于 200Pa 时,薄膜沉积速率较慢,薄膜折射率较低,片间均匀性较好;腔室压力在 200~334Pa 时,腔室压力对薄膜沉积速率和折射率的影响很小;腔室压力大于 334Pa 时,薄膜沉积速率较快,片间均匀性较差,有干涉条纹存在<sup>[4,18,22]</sup>。

达小丽等<sup>[11]</sup>分别在腔室压力为 66.7Pa、133.3Pa、200Pa 下,20~100W 范围内调整射频功率制备了氮化硅薄膜。研究发现,在腔室压力为 66.7Pa 时,氮化硅薄膜应力的变化幅度最大;在腔室压力为 133.3Pa 和 200Pa 时,氮化硅薄膜呈现张应力。当腔室压力为 66.7Pa 时,射频功率为 20W 时,薄膜呈现较低的张应力,其它射频功率时都呈现出压应力。上述实验结果表明,即使在高频条件下,通过调节腔室压力和射频功率同样可以获得压应力的氮化硅薄膜,因此可以通过腔室压力、射频频率与射频功率的配合,找到一个优化的条件,制备出低应力的氮化硅薄膜。

PECVD 法制备氮化硅薄膜时,反应气体为  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{N}_2$  的混合气体,沉积时所涉及的主要反应方程为:



薄膜的折射率是薄膜的成分及致密程度的综合反映,是检验成膜质量的一个重要指标<sup>[4,10]</sup>。所以在沉积工艺试验中,往往通过对沉积薄膜的折射率影响来选择合适的工艺参数。研究发现,影响薄膜折射率的因素主要是硅烷和氨气的流量比,折射率随气流比的提高而提高。氨气流量的变化几乎不影响沉积速率及片间的均匀性<sup>[19,33-36]</sup>。在实际应用中,折射率一般控制在2.0左右<sup>[22,37,38]</sup>。

谢振宇等<sup>[18]</sup>采用氨气(NH<sub>3</sub>)、硅烷(SiH<sub>4</sub>)和氮气(N<sub>2</sub>)混和气体为反应气体,控制气体流量恒定为1:4:10,采用PECVD法沉积氮化硅薄膜时的反应腔室气压控制在133~267Pa,等离子区功率达到了5000~7000W。张顾万<sup>[22]</sup>、李新贝<sup>[4]</sup>等分别得出如下的实验结论:当SiH<sub>4</sub>(ml/min)/NH<sub>3</sub>(ml/min)=1:10时,生长的氮化硅薄膜特性最佳;当硅烷和氨气比例低于1:10时,氮化硅薄膜的折射率偏高,生长过程中产生的机械应力问题会变得尤为突出,生长的氮化硅薄膜越厚,越容易发生薄膜的龟裂现象;当硅烷和氨气比例高于1:10时,薄膜中的氢含量越高,越不利于器件可靠性的保证。

吴清鑫等<sup>[9]</sup>将反应气体流量比设为 $m(\text{SiH}_4)/m(\text{NH}_3)=30:20$ ,并将反应气压控制为5Pa,在衬底温度为250℃,射频功率为150W的条件下沉积氮化硅薄膜,并将其成功应用于RF MEMS开关器件上<sup>[26]</sup>。

### 3 结论

PECVD法生长氮化硅薄膜的工艺参数较多,参数变化复杂,参数优化工作变得较困难。特别是,对不同的实验设备、实验条件、实验要求,需要不同的工艺参数。在1976年,最早将大型等离子CVD氮化硅薄膜沉积装置商业化的是应用材料公司的Richard S Rosler,他得出的如下结论现在仍然适用<sup>[14,19]</sup>:(1)腐蚀速率对温度最敏感;(2)射频功率对沉积速率影响最大;(3)SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>比对折射率影响最大。由于PECVD法生长氮化硅薄膜所具有的低温沉积、均匀性好、致密度高等优点,使其成为当前甚至将来关注的焦点。我们相信,随着研究的深入,更多研究成果的出现必将促使该领域的技术进步。

### 参考文献

- 1 达小丽,郭霞.应用高频激励源制备低应力氮化硅薄膜研究[J].固体电子学与进展,2007,27(1):138
- 2 Bernát J, Javorka P, Fox A, et al. Effect of surface passivation on performance of AlGaIn/GaN/Si HEMTs [J].Solid-state Electronics, 2003, 47(11):2097
- 3 Aberle A G. Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells [J].Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 65(1-4):239
- 4 李新贝,张方辉,牟强.等离子增强型化学气相沉积条件对氮化硅薄膜性能的影响[J].材料保护,2006,39(7):12
- 5 Nagel H, Aberle A G, Hezel R. Optimised Antireflection

- coatings for planar silicon solar cells using remote PECVD silicon nitride and porous silicon dioxide [J].Progress in Photovoltaics, Research and Applications, 1999, 7:245
- 6 汪师俊,蔡琪玉.光化学气相沉积氮化硅的工艺及其应用研究[J].微电子学与计算机,1993,(9):1
- 7 杨艳,张树人.铁电存储器集成工艺中关键技术研究进展[J].材料导报,2006,20(11):104
- 8 赵永军.PECVD Si<sub>3</sub>H<sub>4</sub>薄膜应力的研究[J].半导体学报,1999,20(3):183
- 9 吴清鑫,陈光红.PECVD法生长氮化硅工艺的研究[J].功能材料,2006,38(5):703
- 10 陈永兴,许春芳.PECVD氮化硅技术[J].微电子学与计算机,1986,(6):1
- 11 王锋,陈蒲生.PECVD法低温制备SiO<sub>x</sub>N<sub>x</sub>薄膜微观组分的分析研究[J].半导体技术,1997,(1):31
- 12 陈琳,陈永兴.PECVD氮化硅在半导体器件钝化工艺中的应用[J].半导体技术,1984,(1):8
- 13 王玉林,郑雪帆.低应力PECVD氮化硅薄膜工艺探讨[J].固体电子学研究与进展,1999,19(4):448
- 14 唐元洪.等离子增强型化学气相沉积氮化硅的沉积[J].湖南大学学报,1996,23(1):42
- 15 陈蒲生,陈闽捷.低温PECVD法形成纳米级介质膜微观结构研究[J].固体电子学研究与进展,2004,24(3):381
- 16 孙科沸,李子全,李鑫.衬底温度对射频磁控溅射制备氮化硅薄膜的影响[J].半导体技术,2007,32(6):516
- 17 于映,吴清鑫.氮化硅薄膜力学性能的研究及其在射频MEMS开关中的应用[J].传感技术学报,2006,19(5):1967
- 18 谢振宇,龙春平.高速沉积氮化硅薄膜对其化学键及性能的影响[J].液晶与显示,2007,22(1):26
- 19 李思渊,张旗.PECVD氮化硅薄膜的沉积与刻蚀[J].兰州大学学报(自然科学版),1986,22(4):118
- 20 王颖,申德振.退火对富硅氮化硅薄膜的结构和发光的影响[J].液晶与显示,2005,20(1):18
- 21 许春芳.等离子体沉积氮化硅的研究进展[J].微电子与计算机,1992,(8):7
- 22 张顾万,龙飞.PECVD生长氮化硅介质膜的工艺研究[J].半导体光电,2001,22(3):201
- 23 李惠军.PECVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>钝化工艺的正交优化[J].半导体技术,1994,(3):21
- 24 van de Ven E P, Connick I W, Harrus A L S. Advantages of dual frequency PECVD for deposition of LD and passivation films [C].VM IC Conference, 1990:194
- 25 Tarraf A, Daleiden J, Irmer S, et al. Stress investigation of PECVD dielectric layers for advanced optical MEMS [J]. J Micromechanics and Microengineering, 2004, 14:317
- 26 姜利军,赵润涛,陈翔.交替频率PECVD方法沉积低应力氮化硅薄膜及其性质研究[J].功能材料与器件学报,1999,5(2):121

- 27 赵晓锋, 温殿忠. 基于PECVD制备多晶硅薄膜研究[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 1151
- 28 郭建东, 李银安. 射频磁控溅射沉积氮化碳薄膜的结构和成键性质[J]. 金属学报, 1999, 35(4): 439
- 29 于威, 侯海虹. 氢化非晶氮化硅薄膜的光学特性研究[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2003, 23(3): 253
- 30 Schropp R E I. Present status of micro-and polycrystalline silicon solar cells made by hot-wire chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2004, 451-452: 455
- 31 Mackenzie K D, Johnson D J, et al. Stress controlled Si-based PECVD dielectrics [A]. Electro-chemical Society Proceedings, 2005, 1: 148
- 32 Martyniuk M, Antoszew J, Musca C A, et al. Determination of residual stress in low stress in low stress PECVD silicon nitride thin films [C]. Proceedings of SPIE, 2004, 5: 451
- 33 Wim S, Henk R, Arthur W. Bulk and surface passivation of silicon solar cells accomplished by silicon nitride deposited on industrial scale by MW-PECVD [J]. Prog Photovolt, 2005, 13: 551
- 34 陈大鹏, 叶甜春. LPCVD制备纳米硅镶嵌结果氮化硅膜及其内应力[J]. 半导体学报, 2001, 22(12): 1529
- 35 赵慧, 徐征. 氮化硅薄膜的性能研究以及在多晶硅太阳能电池上的应用[J]. 太阳能学报, 2004, 25(2): 142
- 36 Kessels W M M, van Assche F J H, van den Oever P J, et al. The growth kinetics of silicon nitride deposited from the  $\text{SiH}_4\text{-N}_2$  reactant mixture in a remote plasma [J]. J Non-Crystalline Solids, 2004, 338-340: 37
- 37 王晓泉, 汪雷. PECVD淀积氮化硅薄膜性质研究[J]. 太阳能学报, 2004, 25(3): 341
- 38 Lenkeit B, Steckemetz S, Artuso F, et al. Excellent thermal stability of remote plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 65(1-4): 317