

InSb-MIS 器件中 PECVD 氮氧化硅栅 介质膜的研究

於伟峰 李炳宗

(复旦大学电子工程系, 上海)

李孔宁 陈永平 张勤耀 龚雅谦

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海)

摘要——用 PECVD 技术在低温、低压和低功率密度条件下获得了优质氮氧化硅($\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$)薄膜, 并成功地应用于 InSb-MIS 单元器件的研制。X 光电子能谱和红外光谱分析表明 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜具有复杂的空间结构。

关键词——PECVD, $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 栅介质膜, InSb-MIS 器件。

1. 引言

InSb-MIS 器件在探测 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 红外辐射方面有重要应用, 制备薄栅介质膜是研制这种器件的关键。由于 InSb 晶体熔点低, 温度为 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 时, Sb 会显著地逸出 InSb 表面, 从而导致表面 In 与 Sb 的化学组份失配; 另外, InSb 表面自身氧化物中 Sb_2O_3 的热稳定性也不好, 在很低的温度下就会分解, 使表面特性变差, 因此, 要求介质膜的淀积温度必须在 250°C 以下。然而, 在低于 250°C 时制备的薄膜的致密性及电学特性又往往比高温条件下生长的膜差, 此外, 为了使 MIS 结构中栅极电压能有效地调制 InSb 表面电势, 介质膜厚度一般以 $100\sim 150\ \text{nm}$ 为宜, 还应使膜的针孔密度和漏电流密度尽可能小。由此可见, 在 InSb 基片上制备符合器件要求的薄栅介质膜是极其困难的, 近年来, 国内外在 InSb 上淀积介质膜方面已做了许多工作^[1]。

InSb-MIS 器件常用的栅介质材料有 SiO 、 SiO_2 、 Si_3N_4 和 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 等, 制备方法也多种多样^[2]。本文介绍了用等离子增强化学汽相淀积(PECVD)技术, 采用 SiH_4 、 NH_3 和 N_2O 反应体系淀积氮氧化硅($\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$)薄膜; 研究了反应气体中 N_2O 含量对膜性能的影响, 并运用 X 光电子能谱(XPS)和红外光谱(IRS)分别对膜的组份和结构进行了分析, 从而为优化工艺, 制备高质量 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜提供了依据; 并在低温低压条件下, 适当降低功率密度和选择反

应气体的流量比,在 InSb 基片上淀积 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 栅介质,成功地研制了 InSb-MIS 器件,器件性能接近用低温 OVD 方法淀积栅介质膜制成的同类器件^[3].

2. 实验原理和实验方法

PECVD 技术利用低压下气体辉光放电过程来激活反应气体分子,以降低化学汽相淀积的温度,使通常在高温条件下才能实现的许多反应能在低温甚至室温下实现.

在高频电场中,反应气体 SiH_4 、 NH_3 和 N_2O 分子被一些经电场加速而获得能量的电子碰撞,产生能量交换,使处于运动状态的气体分子在碰撞时价电子均能互相穿透,形成一些很活泼的原子基团、原子和离子.当加速电子具有 $1\sim 10\text{eV}$ 能量时,足以击破 SiH_4 (Si—H 键能为 3.3eV)、 NH_3 (N—H 键能为 4eV) 和 N_2O (N—O 键能为 4.7eV) 等反应气体的分子键,重新成键形成 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$. 其反应式为



这里,反应的动力主要来自被高频电场加速了的电子,与反应直接相关的是被加速电子激活的气体分子和离子等.该反应既可能在汽相发生(生成的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 微粒浮落在衬底表面),也可能在衬底表面发生(生成与衬底结合较牢、本身结构致密的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 薄膜).汽相反应和表面反应的速率与射频功率、反应气压、各种气体组份的相对比例和衬底温度等多种工艺参数有关.显然,我们希望通过控制和选择适当的工艺参数抑制汽相反应并增强表面反应,从而获得结构致密、介电性能良好的薄膜.

在等离子体中,由于电子撞击气体分子的随机性,以及加速电子的能量差异,碰撞后会

产生各种活性基团.不同活性基团的反应进程也不一样,这就构成了等离子体化学反应的复杂性.因此,只能通过研究宏观反应参数与实际表征的反应速度及膜的性质来寻求用 PECVD 技术淀积 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜的生长规律,探索改善淀积膜性能的途径^[2,4~6].

PECVD $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 薄膜采用英国 PT 公司生产的 DP-80 平板式反应台生长,该系统包括反应室、气体管路、真空系统以及射频发生器等几个主要部分.反应室如图 1 所示,它由不锈钢上电极、基座和位于两者之间高 10.5cm 的圆柱形硼硅玻璃环组成.为防止射频泄漏,反应室周围有金属网屏蔽装置.内热式钨下电极固定在反应室的基座上,一次最大可载 7 片直径 75mm 的基片,电极间距可调.

各路反应气体流量由 Tylan 质量流量计测

定,经送气管路混合后,从位于上电极中央的多孔输入端注入.直径为 63mm 的抽气口位于下电极中心的正下方,与真空泵直接相连,以得到均匀的气流模式.与 PECVD 工艺有

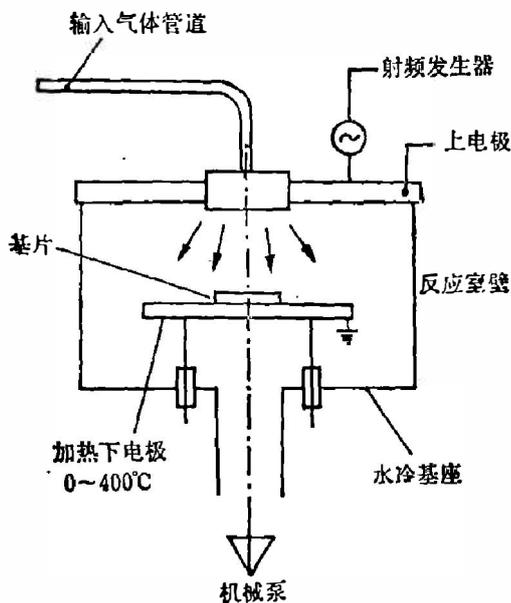


图 1 DP-80 系统反应室结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of DP-80 reacting system.

关的反应参数很多^[7]。本实验在高频(13.56 MHz)、低温(200)、低压(46.55 Pa)和适当功率密度条件下,固定 SiH₄(由 N₂ 稀释至 15%)流量为 10 mol/min 及 NH₃ 和 N₂O 总流量 150 mol/min 不变,通过调节 N₂O 与 N₂O+NH₃ 总流量的比例来改变 Si_xO_yN_z 膜的组份比。当反应室压力达到 2.66 Pa 时, SiH₄、NH₃ 和 N₂O 三路气体即按设定流量进入反应室,由射频激发气体放电,在 Si 或 InSb 基片上淀积 Si_xO_yN_z 膜。淀积过程中,对一些主要工艺参数(例如反应室压力、气体流量、基片温度和淀积时间等)实行自动控制并数字显示,从而提高了工艺的稳定性、重复性和可靠性。

薄膜的折射率 n 和淀积速率 G 通过在 Si 基片上淀积厚度 ~120 nm 的膜测定。用于 XPS 和 IRS 分析的 Si_xO_yN_z 样品膜厚为 200 nm。薄膜介电常数 ϵ_f 、击穿强度和漏电流密度等特性参数的测定则分别用 MIM 电容和 MIS 电容完成, MIM 电容是用 Mo 片作衬底,淀积 ~100 nm 的 Si_xO_yN_z 膜后,蒸铝光刻出 0.4×0.5 mm² 的电极制成的。用于测定击穿强度的 MIS 电容是用 Si 作基片,介质膜厚度约 100 nm, Al 电极直径为 3 mm。用于测量漏电流密度的 InSb-MIS 器件的栅介质膜厚度为 100~150 nm, Cr、Al 栅电极面积为 0.4×0.5 mm²。实验中,薄膜折射率和淀积速率用 TP-77 椭圆仪同时测得,击穿强度用自愈合击穿仪测定,介电常数和漏电流密度则分别用 HP 公司的 4275A 型变频 IEC 测试仪和 4140B 型微电流测试仪测量。用 VG 公司的 ESCA LAB-5 型多功能谱仪分析 XPS 谱;用 PE-983 型红外光谱仪分析 IRS 谱。

3. 结果和讨论

3.1 N₂O(N₂O+NH₃) 流量比对膜折射率和淀积速率的影响

N₂O(N₂O+NH₃) 流量比对 Si_xO_yN_z 膜折射率 n 和淀积速率 G 的影响如图 2 所示。由图可见,相应的变化除两端略有偏离外,在大部分范围内比例是线性的。流量比对 n 的影响随反应气体中 N₂O 含量的增加而降低,对 G 的影响则随 N₂O 含量的增加而上升。 n 的变化介于 SiO₂(1.46) 和 Si₃N₄(2.05) 膜的折射率之间^[8]。

3.2 N₂O/(N₂O+NH₃) 流量比对膜组份和结构的影响

由膜的 XPS 谱分析了膜的组份,图 3 是一种组份薄膜的 XPS 谱。图中明显可见一个 O_{1s} 峰、一个 N_{1s} 峰、一个 Si_{2p} 峰和一个 Si_{2s} 峰。膜中 Si、O、N 各原子的百分比可由测得信号的强度(相应的谱峰面积)和测试设备本身的灵敏度因子求得。几种不同 N₂O/(N₂O+NH₃) 流量比反应气体淀积膜的 XPS 谱分析结果列于表 1,表中各元素原子百分数的变化趋势是明显的。膜的氧含量随 N₂O 比例的增加而增加,相应的氮含量则随 NH₃ 比例的下降而急剧减少,但两者与反应气体组份的变化不成比例,这一结果与低温 CVD 方法生长介质大不相同。采用低温 CVD 方法,在反应气体中增通 NH₃ 只能使 SiO₂ 介质膜中含有痕量 N,所以只能被看作掺 N 的 SiO₂,而不能称作 Si_xO_yN_z。我们认为这是由于在 PECVD 方法中,在等离子体激发下有更多的 NH₃ 分子键被打开,从而使更多的 N 原子长入介质膜所致。

膜的分子结构由其红外吸收谱分析获得,图 4 是一些不同组份 Si_xO_yN_z 样品的红外吸收谱,各谱线参照相应的波数相互位移。特别值得注意的是,每个样品在 Si—O 键吸收峰

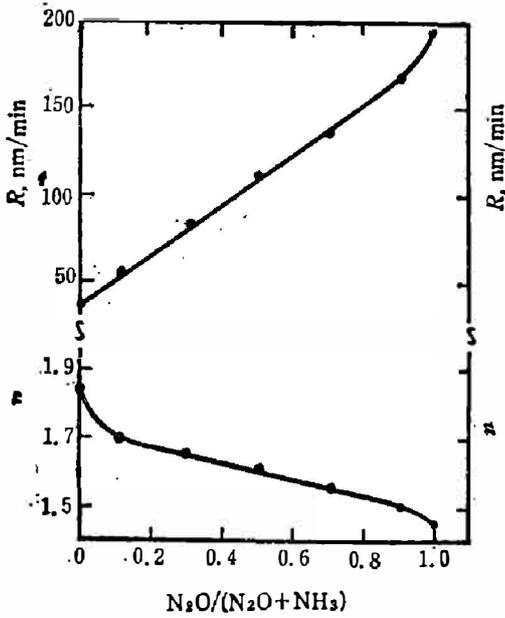


图 2 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 流量比
对膜折射率和淀积速率的影响

Fig. 2 Relation of $Si_xO_yN_z$ film growth rate and refractive index to the flow ratio of $N_2O/(N_2O+NH_3)$.

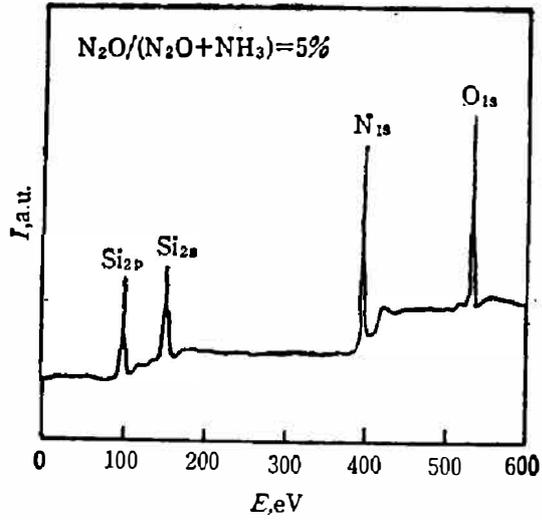


图 3 $Si_xO_yN_z$ 样品的 XPS 谱
Fig. 3 X-ray photoelectron spectrum of $Si_xO_yN_z$ film.

表 1 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 流量比对膜组份的影响

Table 1 Relation of film composition to the flow ratio of $N_2O/(N_2O+NH_3)$

样品编号	$N_2O/(N_2O+NH_3)$ 流量比	Si含量 (%)	O含量 (%)	N含量 (%)
1	5%	38.2	24.1	37.7
2	20%	33.9	44.2	21.9
3	50%	31.6	60.5	7.9
4	80%	30.3	67.9	1.8
5	100%	32.2	66.6	1.2

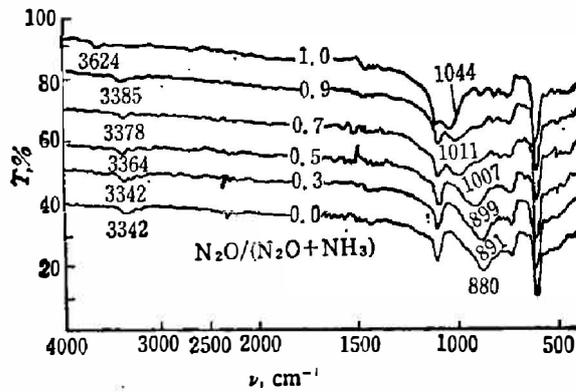


图 4 用 PECVD 方法制备的 $Si_xO_yN_z$ 膜的红外透射谱(200°C, 5W)
Fig. 4 IR spectra of PECVD $Si_xO_yN_z$ films (200°C, 5W).

(1070 cm^{-1})和Si—N键吸收峰(850 cm^{-1})之间都有一条吸收谱线。随着介质膜中氧含量的增加(反应气体中 N_2O 的比例愈高, 淀积膜中相应的氧含量也愈高), 该谱线的位置明显地向高波数方向移动, 且强度(相应的吸收峰面积)不断减弱; 同时, 原来独立的 Si—N 峰吸收带不断增宽, 并逐渐向 Si—O 带靠拢、合并直至消失^[9]。当 $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)$ 为 100% 时(即由 SiH_4 和 N_2O 淀积的 SiO_2 膜), 由其谱线清晰可见 N—H 键已消失, 而在 364 cm^{-1} 处却出现了一个微弱的 O—H 峰。这一事实说明, 用 PECVD 方法通 NH_3 生长的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜的结构不是 SiO_2 和 Si_3N_4 的简单混合物, 而是如图 5 所示的五种结构按不同几率分布而构成的 Si、O、N 交错相连的空间网状结构。随着氧含量增加, 膜中五种结构出现的几率由 (a) 向 (e) 移动。

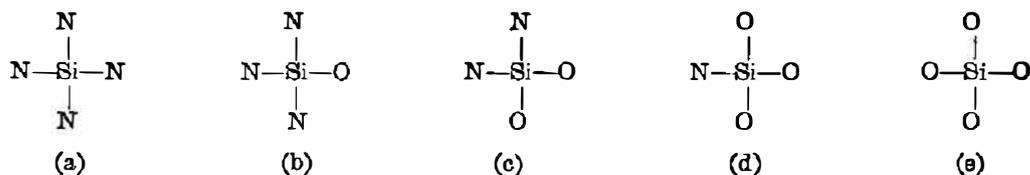


图 5 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 的可能结构示意图

Fig. 5 Schematic illustration of the possible structures of $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ films.

显然, $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜 IRS 谱的分析结论与 XPS 谱的结论是一致的。反应气体中 N_2O 的比例增大, 膜氧含量相应增加, 当 $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)$ 的比例由 0 逐渐增大至 100%, 相应的淀积膜则由 SiN 、 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 逐渐过渡到 SiO 。因此, 改变 $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)$ 的流量比, 可使淀积膜的组份和结构有一个连续变化。

3.3 膜的介电常数

由下式可得到 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜的介电常数 ϵ_t :

$$C_t = \frac{\epsilon_0 \epsilon_t}{d}, \quad (2)$$

式中 C_t 为 MIM 电容的容量, d 为 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜的厚度, ϵ_0 为真空介电常数。测试频率为 1 MHz 时, 测得各种组份膜的介电常数 ϵ_t 为 4.4~6.5, 介于 SiO_2 和 Si_3N_4 之间^[8]。表 2 是一种组份的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜用变频 C - V 测量得到的一组介电常数, 由表可见, 测试频率由 10 kHz 上升至 1 MHz 时, 膜的介电常数仅减小 1%, 介质的频散极小。

表 2 一种 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜介电常数变频测试结果

Table 2 Dielectric constant measured at different frequencies of a $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ film.

频 率	1 MHz	500 kHz	300 kHz	100 kHz	50 kHz	30 kHz	10 kHz
介电常数	4.59	4.59	4.59	4.61	4.63	4.63	4.64

3.4 膜的击穿强度和漏电流密度

通常, 在衬底温度高于 300°C 时, 用 PECVD 方法可以获得性能良好的 SiO_2 介质膜, 但当衬底温度被限制在 200°C 时, 由于衬底表面发生的化学反应速率比在汽相的反应速率相对下降, 造成薄膜结构不致密、漏电严重。我们采用在反应气体中通入适量 NH_3 和降低射频功率的方法来抑制汽相反应, 从而在 200°C 下, 也能生长出结构致密、介电性能良好的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 介质薄膜。由最优化工艺条件淀积的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 薄膜, 经多次检测表明, 50% 直径为

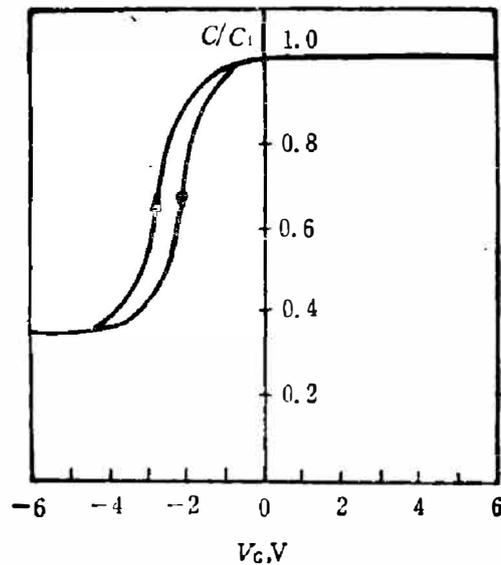


图 6 InSb-MIS 器件的高频 $C-V$ 特性

Fig. 6 High frequency $C-V$ characteristics of InSb-MIS device.

3mm 的点击穿强度大于 10^7 V/cm, 其中最高达 2.5×10^7 V/cm. 将 InSb-MIS 器件置于 77K 无光照情况下, 加 10 V 偏压测量介质膜的漏电流. 在 4140B 微电流测试仪最高测量精度内, 漏电流的指示为零, 即漏电流小于 1×10^{-15} A. 相应的介质漏电流密度小于 5×10^{-15} A/mm².

该组份 $\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_2$ 薄膜良好的介电特性也可由 InSb-MIS 器件在液氮温度下的准静态 $C-V$ 测量所证实(另文发表), InSb-MIS 器件的高频 $C-V$ 曲线也具有良好特性(参见图 6). 用该器件作为电荷注入器件, 已成功地获得了对红外辐射的响应信号.

4. 结 论

应用 PECVD 技术研制 InSb-MIS 器件的栅介质膜的要点, 是在高频、低温、低压条件下适当控制射频功率, 降低薄膜淀积速率. 这样能在低温条件下淀积致密的介质膜, 改善其介电特性, 并减少 InSb 基片的表面损伤. 在射频功率密度不变时, 对有关工艺参数进行了正交化试验, 使工艺达到最优化. 成功地研制了 InSb-MIS 结构单元器件, 测量了其 $C-V$ 特性, 严格的测试结果证实: $\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_2$ 薄膜性能优异, 为研制 InSb-MIS 器件提供了一种理想的栅介质膜材料.

致谢——在 InSb 器件制备过程中, 中国科学院上海技术物理研究所张雪珍、钱琳敏等同志做了大量工作; 样品的 XPS 谱由复旦大学物理系朱福荣同志测试; 样品的 IRS 谱分析由中国科学院上海技术物理研究所季华美同志承担, 谨向这些同志表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] Wilmsen C. W., *Physics and Chemistry of Compound Semiconductor Interfaces*, New York, Plenum Press, 1985.
- [2] 程开富, 半导体技术, (1987), 6: 33~36.
- [3] Avigal Y. et al., *J. Appl. Phys.*, **63** (1988), 2: 430.
- [4] Haiping Dun et al., *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981), 7: 1555~1563.
- [5] Vossen J. L., *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1979), 219.
- [6] Reif R., *J. Vac. Sci. Tech.*, **A2** (1984), 2: 429.
- [7] Kern Werner and Roster R. S., *J. Vac. Sci. Technol.*, **14** (1977), 5: 1082~1099.
- [8] Adams A. C., *J. Solid State Tech.*, (1983), 4: 135~139.
- [9] Schoenholtz J. E. and Hess D. W., *J. Thin Solid Films*, **148** (1987), 285~291.

PECVD SILICON-OXYNITRIDE THIN FILM FOR GATE INSULATOR IN InSb-MIS DEVICE

YU WEIFENG, LI BINGZHONG

(Department of Electronic Engineering, Fu Dan University, Shanghai, China)

LI KONGNING, CHEN YONGPING, ZHANG QINYAO, GONG YAQAN

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, China)

ABSTRACT

Using PECVD technique, high quality $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ films have been obtained at low temperature, low pressure and low r. f. power density, and successfully applied in the development of InSb-MIS single-element devices. XPS and IR spectra show that $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ films have complicated space structures.