

文章编号: 1000-2278(2002)02-0112-04

半导体集成电路用表面钝化膜的研究

刘学建 张俊计 孙兴伟 蒲锡鹏 黄莉萍

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

对于高性能高可靠性集成电路来说,表面钝化已成为不可缺少的工艺措施之一。本文分析了目前应用最广泛的几种无机表面钝化膜(SiO_2 、 Al_2O_3 和 Si_3N_4) 的特点,并指出氮化硅薄膜是半导体集成电路中最具应用前景的表面钝化材料,发展低温的热化学气相沉积(CVD)工艺来沉积氮化硅表面钝化膜是集成电路发展的必然趋势,而开发新的能满足低温沉积氮化硅薄膜的硅源、氮源前驱体是解决这一难题的有效方法,并对这些前驱体物质的设计原则进行了阐述。

关键词: 集成电路, 表面钝化, 薄膜, 氮化硅, CVD, 有机前驱体

中图法分类号: TQ175.6

文献标识码: A

STUDY ON SURFACE PASSIVATION FILMS FOR INTEGRATED CIRCUITS

Liu Xuejian Zhang Junji Sun Xingwei Pu Xipeng Huang Liping

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science)

Abstract

Surface passivation is one of the essential processing for high-performance integrated circuits. The characteristics of existed surface passivated films for integrated circuits, such as silica, alumina, and silicon nitride films, have been reviewed and discussed in detail. Silicon nitride film has promising application for surface passivation in the large scale integrated circuits (LSI). It is an inevitable trend for LSI that chemical vapor deposition of silicon nitride film at low temperature. One of an efficient way is to develop new organic precursors as nitrogen and/or silicon sources that can deposit silicon nitride film at relative low temperature. The essential principle of the organic precursors is still expatiated on.

Keywords integrated circuits, surface passivation, film, silicon nitride, CVD, organic precursor

1 表面钝化是高可靠性集成电路不可缺少的工艺措施之一

近二十年来,信息技术日新月异蓬勃发展。二十

一世纪,世界将全面进入信息时代,以信息技术为代表的高新技术形成的新经济模式,将在二十一世纪世界经济中起决定作用。信息科技的发展在很大程度上依赖于微电子半导体技术的发展水平,其中(超)大规模集成电路技术(ULSI)是半导体关键的技术。一个国家占领了信息技术的制高点,它将在二十一世纪获得经

收稿日期: 2001-10-20

作者简介: 刘学建, 中国科学院上海硅酸盐研究所研究员, 200050

济上的主导地位。摩尔定律——即集成电路的集成度每18个月翻一番,成本大幅下降——揭示了信息技术的指数发展规律,Ulsi正在朝着高集成化、高速化和高质量化的方向发展。

在集成电路中,在一块单晶基片上需要组装很多器件,这些器件之间需要互相布线连接,而且随着集成度的提高和特征尺寸的减小,布线密度必须增加,所以用于器件之间以及布线之间电气隔离的绝缘钝化膜是非常重要的。此外,由于半导体表面与内部结构的差异(表面晶格原子终止而存在悬挂键,即未饱和的键),导致表面与内部性质的不同,而其表面状况对器件的性能有重要作用。表面只要有微量的沾污(如有害的杂质离子 Na^+ 、水汽、尘埃等),就会影响器件表面的电学性质,如表面电导及表面态等。为提高器件性能的稳定性和可靠性,必须把器件与周围环境气氛隔离开来,以增强器件对外来离子沾污的阻挡能力,控制和稳定半导体表面的特征,保护器件内部的互连以及防止器件受到机械和化学损伤。为此就提出了半导体器件表面钝化的要求。

为提高器件的稳定性,早期是在半导体器件的表面敷以适当的涂料作为保护剂,同时在管壳进行气密封时抽空或充以惰性气体。1959年以后,由于平面型器件采用了 SiO_2 作表面钝化膜,大大地改善了表面效应的影响,成为在半导体器件表面钝化方面的第一次重大突破。但由于在 SiO_2 中以及 SiO_2 和Si界面处存在着表面电荷,会引起双极型晶体管的特性变化,因此其钝化作用并不十分理想。从60年代中期开始,各种新的钝化介质膜不断地涌现出来,目前表面钝化材料主要有 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、磷硅玻璃、硼硅玻璃、半绝缘多晶硅以及金属氧化物和有机聚合物等。目前应用最广泛的无机表面钝化膜为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Si_3N_4 。不同的介质薄膜具有不同的性质和用途,现就这几种主要的表面无机钝化膜的性质、制备和应用情况简单分述如下。

2 集成电路表面钝化膜的特点

半导体表面钝化膜大体上可分两类。第一类钝化膜是与制造器件的单晶硅材料直接接触的。其作用在于控制和稳定半导体表面的电学性质,控制固定正电荷和降低表面复合速度,使器件稳定工作。第二类钝化膜通常是制作在氧化层、金属互连布线上面的,它应是能保护和稳定半导体器件芯片的介质薄膜,需具有

隔离并为金属互连和端点金属化提供机械保护作用,它既是杂质离子的壁垒,又使器件表面具有良好的力学性能。我们通常所说的表面钝化膜大多是指第二类钝化膜。

2.1 二氧化硅薄膜(SiO_2)

SiO_2 薄膜是半导体器件表面最常用的表面保护和钝化膜。 SiO_2 薄膜的制备方法多种多样,如热氧化、热分解淀积、溅射、真空蒸发、阳极氧化、外延淀积等等,不同方法制备的薄膜具有不同的特点,其具体用途也有所差别。例如,热氧化制备的 SiO_2 膜广泛应用于Si外延表面晶体管、双极型和MOS(金属—氧化物—半导体)集成电路中扩散掩蔽膜,作为器件表面和p-n结的钝化膜以及集成电路的隔离介质和绝缘栅等;直流溅射制备的 SiO_2 膜可用于不宜进行高温处理器件的表面钝化,而射频溅射的 SiO_2 膜则可在集成电路中用作多层布线和二次钝化。尽管 SiO_2 膜在集成电路表面钝化方面具有广泛的用途,但也存在一些不足,其最明显的缺点就是薄膜结构相对疏松,针孔密度较高,因此 SiO_2 膜的防潮和抗金属离子沾污能力相对较差,易被污染。为此,人们开发了一系列掺杂的 SiO_2 膜,如磷硅玻璃(PSG)、硼硅玻璃(BSG)以及掺氯氧化硅等。PSG是 SiO_2 同五氧化二磷(P_2O_5)的混合物,它可以用低温沉积的方法覆盖于 SiO_2 上面,也可在高温下对热生长的 SiO_2 通磷(P)蒸汽处理而获得。与 SiO_2 相比,PSG针孔密度低,膜内应力小,特别是PSG对 Na^+ 具有提取和阻挡作用,同时因为Na的分配系数在PSG中比 SiO_2 层中要大三个数量级以上,所以 Na^+ 几乎集中固定在远离Si— SiO_2 界面的PSG层中。但采用PSG— SiO_2 钝化层时必须适当控制PSG中P含量和PSG层的厚度。若P原子太少则达不到足够的钝化效果,相反,P浓度过高或PSG太厚,则PSG要发生极化现象,而且P浓度大时还会产生耐水性差的问题,导致器件性能的恶化。PSG主要用作器件的二次(中间和最终)钝化膜和多层布线中的绝缘介质。

为获得优质的氧化层,在硅热氧化时,在干氧的气氛中添加一定数量的含氯(Cl)物质可以制备掺氯氧化硅,这种膜对 Na^+ 具有吸收和钝化作用。吸收作用是由于氧化气氛中的氯通过形成挥发性的氧化物而阻止 Na^+ 进入生长的氧化膜中,而钝化作用是由于氯在氧化时被结合进 SiO_2 中,并分布在靠近Si— SiO_2 界面附近,进入氧化膜中的 Cl^- 可以把 Na^+ 固定,或 Na^+ 穿过氧化层后,被Si— SiO_2 界面附近的氯捕获而变成中性,使Si器件的特性保持稳定。此外,氯掺入氧化层后,

可以同界面附近的过剩 Si 相结合, 形成 Si—Cl 键, 减少氧空位和 Si 悬挂键, 从而减少氧化层的固定电荷和界面态密度; 同时由于掺氯氧化层的缺陷密度有所降低, 使得氧化层的击穿电压提高。

2.2 三氧化二铝薄膜(Al_2O_3)

Al_2O_3 膜是针对 SiO_2 膜存在的缺点而发展的一种介质膜, 它具有较强的抗辐射能力, Na^+ 在其中的迁移率也比较低, 所以适宜作为抗钠沾污和抗辐射的二次钝化膜, 但 Al_2O_3 膜不能用通常的光刻技术, 需用 SiO_2 或金属膜作腐蚀掩蔽膜, 需在高温磷酸中进行蚀刻, 而且由于 Al_2O_3 硬度大且带韧性, 因而划片也比较困难。 Al_2O_3 钝化膜的制备大体上可分为两类: 物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。作为钝化膜, Al_2O_3 必须淀积在热生长的 SiO_2 上面, 因为在 Al_2O_3 与 SiO_2 的界面以及在 Al_2O_3 层中存在一些电子陷阱能级, 如果将 Al_2O_3 直接淀积在 Si 表面, 则形成的是 Si—天然氧化层— Al_2O_3 的结构。因为天然的氧化层很薄, Al_2O_3 — SiO_2 界面陷阱同半导体之间可以由隧道效应透过天然氧化层交换电子, 因而在界面处会出现负电荷效应而造成不稳定性, 而热生长的 SiO_2 层厚度都在几百埃以上, Al_2O_3 — SiO_2 界面陷阱同 Si 之间不再能直接交换电子, 从而克服了不稳定性。

2.3 氮化硅薄膜(Si_3N_4)

为了弥补 SiO_2 膜的不足, 在 60 年代中期开始了大量有关 Si_3N_4 薄膜的生产工艺及其应用的研究, 进一步提高了器件的可靠性和稳定性。与 SiO_2 膜相比, Si_3N_4 膜在抗杂质扩散(如 Na^+)和水汽渗透能力方面具有明显的优势, 而且由于其高度的化学稳定性, 在 600°C 时不会与 Al 发生反应, 而 SiO_2 在 500°C 时与 Al 的反应已比较显著, 使用 Si_3N_4 膜可提高对电极反应的惰性, 当然, Si_3N_4 膜也有其不足— Si_3N_4 —Si 结构界面应力大且界面态密度高。总的来说, Si_3N_4 薄膜介电常数大, 抗热震性好, 化学稳定性高, 致密性好, 抗杂质扩散和水汽渗透能力强, 而且具有良好的力学性能和绝缘性能, 以及抗氧化、抗腐蚀和耐摩擦等性能, 因而 Si_3N_4 薄膜是半导体集成电路中最具应用前景的表面钝化材料之一。

Si_3N_4 膜的制备大体上可分为 PVD 和 CVD 两种。PVD 法主要包括直流溅射和射频溅射, 而 CVD 法可获得高质量的薄膜, 是目前最常用的方法, 主要有常压(APCVD)和低压(LPCVD)两种。LPCVD 采用 $0.5\sim 1.0$ 托的低压, 使得极近片距下的质量迁移限制同片子表

面的化学反应速率相比已无足轻重, 因而可以采用直立密集装片的方式, 具有极高的装片密度, 使得制造成本大幅下降, 因此自 1976 年以后, APCVD 逐步被 LPCVD 所代替成为制备 Si_3N_4 薄膜的主要方法。

由于传统的热 CVD 所需基底温度较高(一般 $\geq 800^\circ\text{C}$), 这往往会引起 Si 芯片中晶格缺陷的生长、蔓延和杂质的再分布, 及受热应力作用而产生严重翘曲等现象, 所以通常采用等离子体辅助法(PECVD), 使基底温度降到 400°C 左右。80 年代以来, 国内外逐步开展了 Si_3N_4 薄膜 PECVD 的研究。随着研究的不断深入, 人们发现由于 PECVD 反应选择性较差, 使反应产物的控制比较困难, 因此很难保证沉积薄膜准确的化学计量比(化学计量的 Si_3N_4 薄膜具有最佳的介电性), 难于得到纯净的薄膜, 往往在沉积膜中残留杂质(特别是 H, 而 H 将降低 Si_3N_4 薄膜的化学稳定性、绝缘性及介电性)。尤其是 PECVD 中采用的高能等离子体对芯片容易造成轰击损伤, 因此具有很大的局限性。特别是随着集成电路微细化、高集成化的发展, 等离子体轰击损伤带来的不利因素越来越明显, 等离子体轰击损伤所带来的危害将成为新一代集成电路发展的制约因素, 因此发展低温的热 CVD 工艺来沉积 Si_3N_4 表面绝缘钝化膜是集成电路发展的必然趋势。由于热 CVD 薄膜具有较低浓度的 C、H 杂质含量等优点, 而且设备简单, 易于控制, 生产效率高, 因此该工艺在半导体集成电路领域具有广阔的应用前景。

一般的硅烷或硅卤化合物等硅源用传统的热 CVD 工艺难于在低于 800°C 的温度下沉积 Si_3N_4 薄膜, 这就使得热 CVD 在微电子半导体领域的应用受到了极大的限制, 因此开发新的 Si 源、N 源前驱体是解决这一难题的有效方法。一般地说, 这些前驱体物质在相对较低的温度下应有足够高的蒸气压, 在气化温度之下热力学稳定, 在气化温度之上最好有单一明确的反应机制, 以保证反应的高选择性和产物的准确化学计量。从安全角度考虑, 为便于使用、运输和储藏, 非易燃、易爆、非腐蚀性、低毒甚至无毒等环境友好物质是较好的选择。此外, 成本因素也是一个值得重视的方面。

3 结 语

对于高性能高可靠性集成电路来说, 表面钝化已成为不可缺少的工艺措施之一。表面钝化膜的种类很多, 如氧化硅、氧化铝、氮化硅、磷硅玻璃、硼硅玻璃、半

绝缘多晶硅等等,不同的介质薄膜具有不同的性质和用途。总的来说,氮化硅薄膜是半导体集成电路中最具应用前景的表面钝化材料,发展低温的热 CVD 工艺来沉积氮化硅表面钝化膜是集成电路发展的必然趋势,而开发新的能满足低温沉积氮化硅薄膜的新的硅源、氮源先驱体是解决这一难题的有效方法。

参 考 文 献

- 1 管绍茂,王 讯编著. 半导体表面钝化技术及其应用. 北京: 国防工业出版社, 1981
- 2 田民汉,刘德令编著. 薄膜科学与技术手册. 北京: 机械工业出版社, 1991
- 3 邹斯洵,王季陶. 等离子体化学气相沉积. 材料表面技术及其应用手册. 钱苗根主编. 北京: 机械工业出版社, 1998