

Низкотемпературное осаждение пленок SiN_x в индуктивно-связанной плазме $\text{SiH}_4/\text{Ar} + \text{N}_2$ в условиях сильного разбавления силана аргоном

© А.И. Охапкин, С.А. Королёв, П.А. Юнин, М.Н. Дроздов, С.А. Краев, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603087 Нижний Новгород, Россия

E-mail: andy-ohapkin@yandex.ru

(Получена 27 апреля 2017 г. Принята к печати 12 мая 2017 г.)

Получены пленки SiN_x на кремнии в индуктивно-связанной плазме $\text{SiH}_4/\text{Ar} + \text{N}_2$ в условиях сильного разбавления силана аргоном. Изучены зависимости скорости осаждения и свойств нитрида кремния от газового состава плазмы, давления, мощности емкостного и индуктивного разрядов. В ряде случаев характер найденных зависимостей отличается от литературных данных, известных для неразбавленных реагентов. Установлено, что наименьшее содержание примесей в пленках и их наилучшие свойства реализуются при соотношении азота и силана, близком к 1.4. Возрастание мощности емкостного разряда способствует получению более гладких образцов за счет полирующего действия ионов аргона.

DOI: 10.21883/FTP.2017.11.45099.13

1. Введение

Нитрид кремния — широко применяемый в микроэлектронике материал для пассивации полупроводниковых приборов с целью уменьшения обратного тока диодов, а также в качестве подзатворного диэлектрика в транзисторных структурах [1]. Существует несколько методов его нанесения. Традиционным считается CVD-процесс (Chemical Vapor Deposition) [2], в котором используется реакция диссоциации силана или его производных и аммиака (азота) на поверхности подложки, нагретой до высокой температуры ($> 700^\circ\text{C}$). Методом CVD можно получать пленки очень хорошего качества и с высокой скоростью. Недостатком метода является высокая температура процесса ($700\text{--}900^\circ\text{C}$), что во многих случаях ограничивает применение CVD-технологии. Низкотемпературное осаждение обеспечивает метод PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), при котором диссоциация реагирующих газов происходит под воздействием высокой энергии ионов и радикалов плазмы [3–6]. Благодаря термодинамической неравновесности процесса, температура осаждения ($\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$) существенно снижается. Тем не менее даже такая температура может негативно влиять на качество полупроводниковых структур и не позволяет проводить осаждение в окнах фоторезистивных масок. На наш взгляд, наиболее подходящим методом получения пассивирующих слоев SiN_x на завершающих стадиях формирования приборных структур является осаждение в индуктивно-связанной плазме ICPCVD (Inductive Coupling Plasma Chemical Vapor Deposition). Данный метод предполагает использовать индуктивно-связанный разряд в качестве источника плазмы высокой плотности [7–12], что способствует снижению температуры осаждения до 150°C и ниже. Другими достоинствами ICPCVD является малый расход реагентов при со-

хранении высокой скорости нанесения диэлектрических покрытий и относительная простота процесса по сравнению с *in situ* пассивацией [13].

Однако, несмотря на значительную популярность ICPCVD метода, до сих пор влияние параметров плазмы на свойства выращенных пленок SiN_x изучено не полностью и не для всех газовых смесей. Имеются работы, в которых показано, что добавка аргона в состав плазмы способствует получению морфологически более гладких пленок по сравнению с использованием чистого моносилана [7,10,11]. Есть сведения [12] о применении добавки аргона в процессе осаждения пленок нитрида кремния с целью улучшения их адгезионных свойств.

Но детального исследования этих эффектов проведено не было. В связи с этим в данной работе изучена зависимость скорости осаждения, химического состава, морфологических и диэлектрических свойств пленок нитрида кремния, полученных на кремнии в индуктивно-связанной плазме $\text{SiH}_4/\text{Ar} + \text{N}_2$, от параметров процесса: соотношения реагентов, давления, мощности емкостного (*RF*, Radio Frequency) и индуктивного (*ICP*, Inductive Coupling Plasma) разряда в условиях сильного разбавления силана аргоном.

2. Методика эксперимента

Осаждение пленок SiN_x проводили в установке плазмохимического травления Oxford Plasmalab 80 Plus с источником индуктивно-связанной плазмы ICP65 при температуре ниже 150°C . Предварительно установка была модифицирована для осуществления процессов осаждения диэлектриков путем размещения в камере реактора газораспределительного кольца для напуска силана. Перед осаждением поверхность проводящей кремниевой подложки очищали от слоя оксида путем травления в плавиковой кислоте. В качестве источника

кремния использовали 4% смесь SiH_4/Ar , изготовленную из моносилана с чистотой 99.9994%. Преимущество выбора такой сильноразбавленной смеси заключается в безопасности проведения процесса осаждения, а также в подавлении побочных газозазных реакций. Источником азота служил N_2 марки ОСЧ (99.999%). Дополнительно азот очищали от воды, пропуская через цеолиты, с последующей каталитической очисткой в системе Entegris. Общий поток реагентов составил $148 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Толщину, плотность и шероховатость пленок измеряли методом рентгеновской рефлектометрии на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover. Для определения элементного состава пленок использовали метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС, масс-спектрометр TOFSIMS-5). Поверхность образцов исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ, сканирующий зондовый микроскоп СММ-2000) и оптической интерферометрии белого света (интерференционный микроскоп Talysurf CCI 2000).

Также были определены электрофизические характеристики пленок: поле пробоя, удельное сопротивление и диэлектрическая проницаемость. Для этого на поверхности структур с помощью фотолитографии и магнетронного напыления изготавливали металлические контакты. Омический контакт к подложке формировали путем вжигания капель индия. Измерения заключались в получении вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик между проводящей подложкой и контактами площадью $\sim 10^{-4} \text{ см}^2$ на поверхности нитрида кремния. Вольт-амперные характеристики снимали с помощью измерителя характеристик полупроводников Л2-56 и системы измерения параметров полупроводников Keithley 4200-SCS, вольт-фарадные характеристики получали с помощью прецизионного измерителя LCR Keysight E4980A.

3. Результаты и обсуждение

Скорость осаждения пленок оказалась максимальной при соотношении $\text{N}_2/\text{SiH}_4 = 1.4$ (рис. 1). Данная закономерность объясняется тем, что соотношение азота и силана, равное 1.4, близко к стехиометрическому значению брутто-формулы Si_3N_4 . Избыток азота, как и его недостаток, способствует уменьшению скорости осаждения.

Зависимость скорости осаждения пленок от мощности емкостного разряда также имеет максимум (рис. 2). В диапазоне от 10 до 25 Вт скорость осаждения увеличивается с 39.7 до 47 нм/мин. Это связано с увеличением степени ионизации азота и силана при повышении RF -мощности. Однако далее скорость осаждения постепенно снижается до 21.4 нм/мин (при 250 Вт) в результате бомбардирующего действия частиц Ar^+ аналогично зависимости, представленной в [7].

Изменение давления по причине сильного разбавления силана не оказывает существенного влияния на

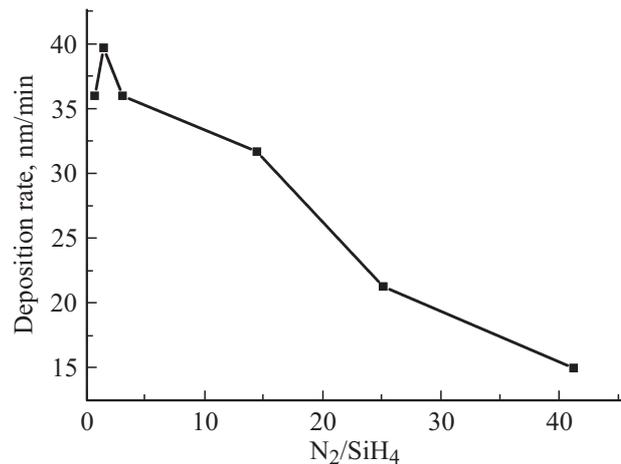


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения пленок SiN_x от соотношения N_2/SiH_4 . Давление = 50 мТорр, RF -мощность = 10 Вт, ICP -мощность = 250 Вт.

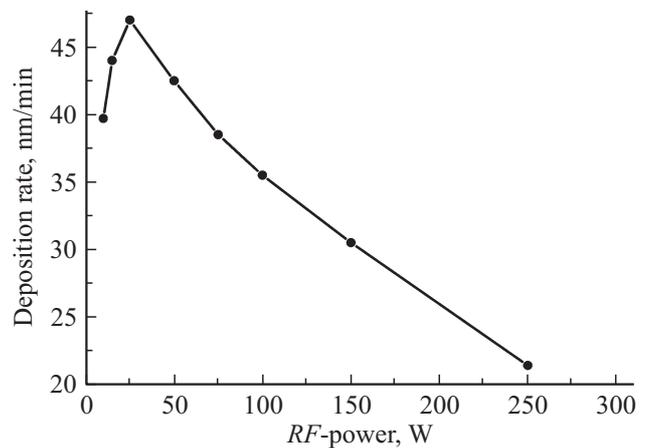


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения пленок SiN_x от мощности емкостного разряда. Здесь и далее давление = 50 мТорр, $\text{N}_2/\text{SiH}_4 = 1.4$, ICP -мощность = 250 Вт.

скорость осаждения SiN_x , но с его уменьшением ухудшается морфология пленок. На поверхности наблюдается формирование крупных неоднородностей в виде кластеров диаметром 5 мкм и высотой порядка 100 нм. При давлении в реакторе от 50 мТорр и выше указанные дефекты не проявляются.

Зависимость скорости осаждения от мощности индуктивного разряда имеет слабый возрастающий характер, поскольку с увеличением мощности ICP в плазме повышается концентрация ионов, образованных из реагентов, но в значительно меньшей степени, чем при использовании неразбавленных газов.

Анализ осажденных пленок методом ВИМС показал, что при уменьшении доли азота в газовой смеси состав пленок кардинально меняется. При его избытке выращенные пленки обогащены кислородом. Промежуточные значения соответствуют получению оксинитрида кремния, а при соотношении $\text{N}_2/\text{SiH}_4 = 1.4$ образуется

нитрид кремния с примесью водорода и кислорода (рис. 3). При этом массовая доля последнего снижается с увеличением мощности RF .

Кислород как загрязняющая примесь всегда присутствует в технологических газах, несмотря на их тщательную предварительную очистку. Кроме того, кислород в адсорбированном виде остается на стенках реактора после его периодического вскрывания на воздух и регулярной обработки в O_2 -плазме.

По данным рентгеновской рефлектометрии, с повышением мощности емкостного разряда увеличивается плотность пленок (с 2.2 до 2.6 г/см³) и уменьшается

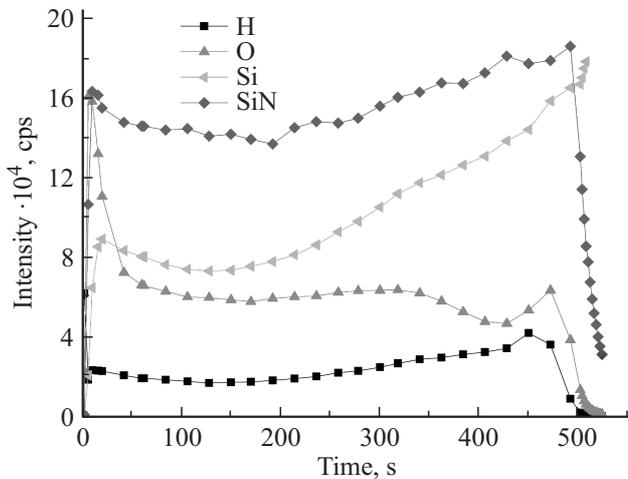


Рис. 3. Профиль распределения по глубине элементов H, O, Si и N (по линии Si) пленки SiN_x , осажденной при мощности емкостного разряда 10 Вт.

Size: [1.105 $\mu m \times 1.124 \mu m \times 1.107 nm$] (512 \times 512 pt)

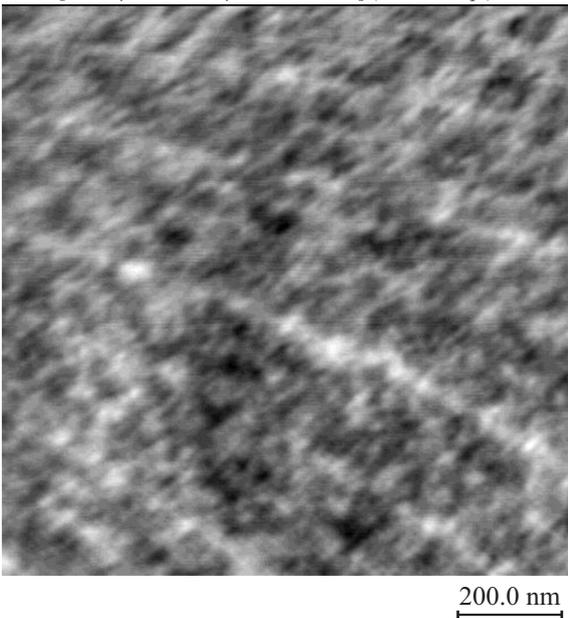


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности гладкой пленки SiN_x , осажденной при мощности емкостного разряда 150 Вт.

Диэлектрические свойства осажденных на кремнии пленок SiN_x (RF -мощность = 10 Вт, ICP -мощность = 250 Вт, давление = 50 мТорр)

N_2/SiH_4	Толщина, нм	ρ , Ом·см	$E_{br} \cdot 10^7$, В/см	ϵ
41	45	$\sim 10^{13}$	~ 0.1	–
25	61	$> 10^{14}$	0.8	5.1
14	99		1.2	5.5
3	108		1.2	5.1
1.4	119		1.0	6.1
1.4*	283		1.2	6.5
0.7	108		0.9	5.5

Примечание. * RF -мощность = 150 Вт.

шероховатость поверхности. В частности, при мощности RF 150 Вт удалось получить гладкую пленку SiN_x со среднеквадратичной шероховатостью 0.7 ± 0.2 нм. По-видимому, при такой высокой RF -мощности бомбардировка ионами аргона препятствует образованию неоднородностей на поверхности и в то же время не ухудшает морфологию самой пленки. Анализ образцов методом АСМ показал, что все пленки, выращенные при малой мощности RF , состоят из зерен с характерным размером 30–40 нм. Возможно, поэтому они и имеют плотность ниже табличного значения (3.1 г/см³) [14]. По сравнению с ними поверхность SiN_x , полученных при 150 Вт, является гладкой (рис. 4). Перепад высот составляет ~ 1 нм.

Пленки, имеющие толщину > 50 нм, демонстрировали хорошие диэлектрические свойства, не зависящие от состава газовой смеси (см. таблицу): поле пробоя E_{br} составило для них $0.8\text{--}1.2 \cdot 10^7$ В/см (табличное значение 10^7 В/см) [14]; удельное сопротивление $\rho > 10^{14}$ Ом·см. По сравнению с ними пробивные характеристики тонких пленок (< 50 нм) значительно хуже.

Диэлектрическая проницаемость образцов ϵ варьировалась в диапазоне 5.1–6.5 (табличное значение 7.5) [14], причем наблюдалась некоторая корреляция между ее величиной и толщиной пленки. Чем толще была пленка нитрида кремния, тем выше для нее значение ϵ при аналогичных параметрах процесса. Это объясняется образованием тонкого буферного слоя переменного состава с меньшей диэлектрической проницаемостью на начальной стадии осаждения. Низкое значение диэлектрической проницаемости может быть также связано с достаточно большим количеством кислорода ($\epsilon = 3.9$), присутствующим в пленках.

4. Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптимальный режим осаждения пленок SiN_x в индуктивно-связанной плазме $SiH_4/Ar + N_3$ в условиях сильного разбавления силана аргоном реализуется

при соотношении азота и силана, равном 1.4, давлении 50 мТорр, мощности емкостного и индуктивного разрядов 150 и 250 Вт соответственно. При таких параметрах удается получать диэлектрические покрытия SiN_x с хорошей морфологией поверхности (шероховатость = 0.7 ± 0.2 нм), с наименьшим содержанием примесей и с высокими значениями диэлектрических характеристик (удельное сопротивление $> 10^{14}$ Ом·см, поле пробоя $\sim 10^7$ В/см). Роль аргона при этом заключается не только в подавлении побочных реакций в газовой фазе, но и в полирующем действии пленки, эффект которого усиливается с увеличением давления и мощности емкостного разряда.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-32-00189). Осаждение пленок, а также морфологические, структурные и диэлектрические измерения осуществлялись на оборудовании ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Список литературы

- [1] П.А. Андриевский. Успехи химии, **64** (3), 311 (1995).
- [2] С.Е. Morosanu, E. Segal. Mater. Chem., **7**, 79 (1982).
- [3] N. Susa, H. Kanbe, H. Ando, Y. Ohmachi. Jpn. J. Appl. Phys., **19**, L675 (1980).
- [4] H. Huang, K.J. Winchester, A. Suvorova, B.R. Lawn, Y. Liud, X.Z. Hud, J.M. Dell, L. Faraone. Mater. Sci. Engin. A, **435–436**, 453 (2006).
- [5] T. Takagi, Y. Nakagawa, Y. Watabe, K. Takechi, S. Nishida. Vacuum, **51** (4), 751 (1998).
- [6] M. Mikolajunas, R. Kaliasasa, M. Andruleviciusb, V. Grigaliunasb, J. Baltrusaitisc, D. Virzonisa. Thin Sol. Films, **516** (23), 8788 (2008).
- [7] J.W. Lee, K.D. Mackenzie, D. Johnson, J.N. Sasserath, S.J. Pearton, F. Ren. J. Electrochem. Soc., **147** (4), 1481 (2000).
- [8] M. Shi, X. Shao, H. Tang, T. Li, Y. Wang, X. Li, H. Gong. Infr. Phys. Technol., **67**, 197 (2014).
- [9] I.O. Parm, K. Kim, D.G. Lim, J.H. Lee, J.H. Heo, J. Kim, D.S. Kim, S.H. Lee, J. Yi. Solar Energy Mater. and Solar Cells, **74** (1-4), 97 (2002).
- [10] J. Yota, J. Hander, A.A. Saleh. J. Vac. Sci. Technol. A, **18** (2), 372 (2000).
- [11] A. Kshirsagar, P. Nyaupane, D. Bodas, S.P. Duttagupta, S.A. Gangal. Appl. Surf. Sci., **257**, 5052 (2011).
- [12] S. Maity, S. Sahare. Optik, **127**, 5240 (2016).
- [13] П.А. Юнин, Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, С.А. Королев, А.И. Охаккин, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин. ФТП, **49** (11), 1469 (2015).
- [14] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1981).

Редактор Г.А. Оганесян

Low temperature SiN_x films deposition by $\text{SiH}_4/\text{Ar} + \text{N}_2$ inductively coupled plasma under strong silane dilution in argon

A.I. Okhapkin, S.A. Korolyov, P.A. Yunin, M.N. Drozdov, S.A. Kraev, O.I. Khrykin, V.I. Shashkin

Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603087 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract SiN_x films have been deposited on silicon substrate using $\text{SiH}_4/\text{Ar} + \text{N}_2$ inductively coupled plasma under strong silane dilution in argon. Dependencies of the deposition rate and silicon nitride properties on plasma parameters such as gas composition, pressure, radio frequency power and inductive power were studied. Some of obtained results differ from well-known data for undiluted reagents. It was found that the lowest impurity content and films best properties were obtained for the nitrogen/silane ratio close to 1.4. The increase of radio frequency power leads to more smooth film surface due to polishing action of argon ions.