

УДК 621.396.41

И.В. Кутков, М.И. Пехтелев

Качественный и количественный анализ пленок нитрида кремния методом ИК-спектроскопии

Исследовано влияние технологических параметров установки осаждения из газовой фазы в индуктивно-связанной плазме на состав получаемых пленок нитрида кремния с целью выработки оптимального режима для получения стехиометрического Si_3N_4 .

Ключевые слова: концентрация связей атомов, разложение пиков, технологические параметры осаждения.

Диэлектрические пленки нитрида кремния обладают рядом достоинств, обеспечивающих их применение в производстве СВЧ МИС в качестве маски, диэлектрического слоя МДМ-конденсаторов или пассивирующего покрытия. Достоинства пленок: высокая диффузионная стойкость по отношению к влаге, ионам; хорошие электроизолирующие и диэлектрические свойства: низкие токи утечки, высокое пробивное напряжение; видоизменяет поверхностные состояния GaAs, создавая поверхностный положительный заряд; удовлетворительная совместимость по величине коэффициента термического расширения с полупроводниковыми подложками; высокая термостабильность.

Широкому применению нитрида кремния способствует получение пленок по технологии плазмохимического осаждения из газовой фазы в индуктивно-связанной плазме (ICP CVD) путем разложения силана и азота. Основные параметры процесса: давление, ВЧ-мощность (подаваемая на катушку, которая служит для индуктивного возбуждения тлеющего ВЧ-разряда пониженного давления), соотношение потока газов. Данные параметры являются взаимозависимыми, и малейшее изменение одного параметра приводит к необходимости регулирования других, что создает проблемы в управлении осаждением. Состав получаемых пленок в большинстве случаев не соответствует стехиометрическому соотношению Si_3N_4 , также в пленках содержится связанный водород, который ухудшает электрические параметры пленки [1].

Методика эксперимента. В работе использован метод ИК-спектроскопии. Метод информативен, причем результаты исследования сильно зависят от навыков исследователя, так как зачастую исходный спектр сложен и требует предварительной обработки. Данный метод исследования дает информацию о присутствующих в пленках связях атомов и их концентрации.

Для экспериментов использовались пластины полуизолирующего GaAs, предварительно обработанные в водном растворе аммиака.

Подготовлено было 12 образцов. Осаждение пленок проводилось при различных технологических параметрах: давление в рабочей камере менялось от 0,25 до 1,07 Па; ВЧ-мощность – от 300 до 700 Вт; соотношение потоков силана и азота (SiH_4/N_2) – 1:1,3.

Эксперименты по измерению спектров пропускания проводились на Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-801».

Проведение качественного анализа спектров. На рис. 1 представлен ИК-спектр одного из образцов, на котором на основе литературных данных [2–4] расшифрованы пики связей атомов.

Спорный пик (по литературным данным) с волновым числом в диапазоне $1080\div 1150\text{ см}^{-1}$ был отнесен к связи N–H, так как особенности конструкции установки (шлюзовая загрузка пластин, постоянная откачка рабочей камеры) предполагают минимальное содержание кислорода в пленках. Аналогичные пики связей наблюдаются на спектрах других образцов, различны только площади пиков.

Коэффициент пропускания образца больше 100% связан с эффектом просветления благодаря нанесению пленки.

Количественный анализ. Интегральная интенсивность связи (площадь пика) является количественной характеристикой, которая рассчитывается из спектра и отражает изменения, возникающие в структуре пленки.

Параметром, по которому можно сравнивать и характеризовать связи молекул между собой, является концентрация связей C (плотность колеблющихся осцилляторов). Рассчитать концентрацию связей можно по формуле [5]

$$C = \frac{27c^2}{\pi \cdot e^2} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot \mu}{(\varepsilon + 2)^2} \cdot S, \quad (1)$$

где e – заряд электрона; ε – диэлектрическая проницаемость пленки на частоте минимума пропускания; c – скорость света в вакууме; μ – приведенная масса связи; S – интегральная интенсивность полосы (площадь пика под кривой).

В процессе расчета интегральной интенсивности S производились преобразования: пересчет из коэффициента пропускания в коэффициент поглощения [5], выравнивание по базовой линии, разложение сложных пиков на составляющие (рис. 2), расчет и суммирование интегральной интенсивности для каждого типа связи.

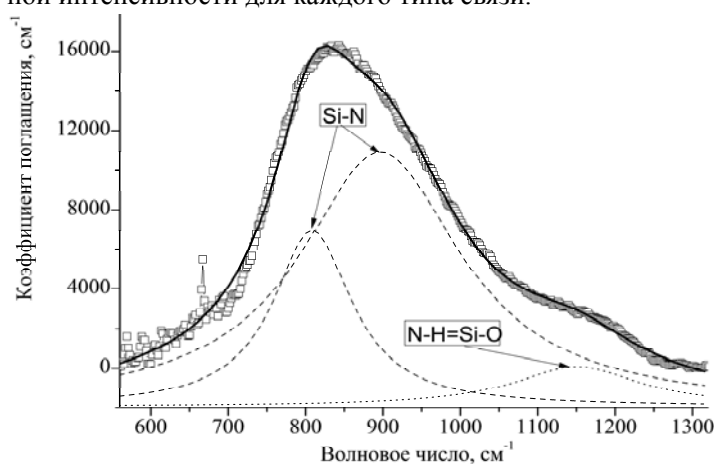


Рис. 2. Пик колебаний связей Si–N и N–H, разложенный на три составляющие

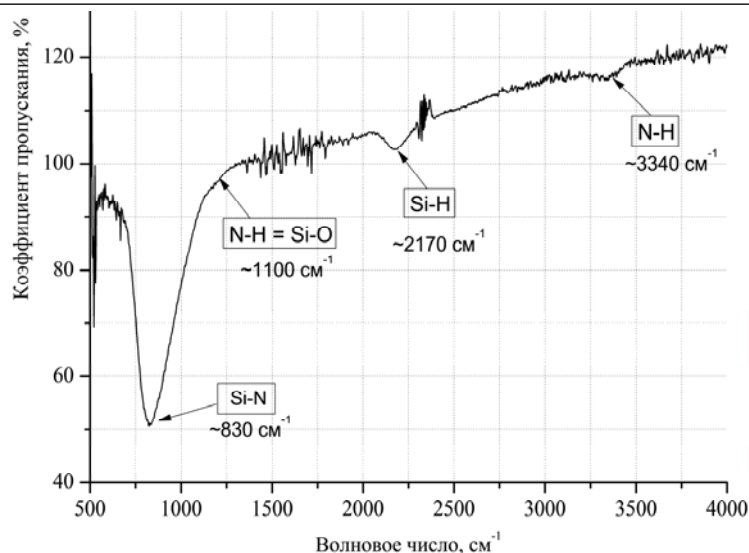


Рис. 1. Качественный анализ ИК-спектра

Разложение пиков производилось в программных пакетах Origin 7.5 и Origin 8.1. Количество составляющих, на которые раскладывается сложный пик, задавалось вручную, 99% совпадение реальной и аппроксимирующей кривых удалось получить при числе простых пиков, равном 3.

Вычисление содержания водорода и азота в пленках [6]:

$$C[H] = C[Si-H] + C[N-H], \quad (2)$$

$$C[N] = (C[Si-N] + C[N-H])/3. \quad (3)$$

Результаты расчетов концентрации связей и атомов для некоторых образцов приведены в таблице.

Данные расчетов концентрации связей и атомов и технологические параметры образцов

Образец	Тип связи			Тип атома		Давление	ВЧ-мощность	SiH ₄ /N ₂
	Si–N	N–H	Si–H	H	N			
	C · 10 ²² см ⁻³	C · 10 ²² см ⁻³	C · 10 ²² см ⁻³	C · 10 ²² см ⁻³	C · 10 ²² см ⁻³	Па	Вт	
1	6,9	2,8	4,6	7,4	3,2	1,07	300	1
2	5,8	2,6	4,5	7,1	2,8	1,07	300	1,12
3	7,4	3,1	4,8	7,9	3,5	1,07	300	1,3
4	1,6	0,2	2,4	2,6	5,5	0,53	500	1,12
5	9,5	4,2	2,7	6,9	4,5	0,53	300	1,12
6	14,8	1,2	1,6	2,9	5,3	0,53	700	1,12
7	12,8	1,1	4,4	5,5	4,6	0,25	300	1,12
...

В источнике [2] приводятся результаты количественного анализа пленок нитрида кремния, полученных по технологии PECVD, порядки данных из литературы и экспериментальных данных совпадают.

Заключение. Сопоставив полученные значения концентрации связей и атомов образцов с технологическими параметрами осаждения, сделаны следующие выводы:

- С уменьшением давления в камере с 1,07 до 0,25 Па концентрация атомов водорода уменьшается. Связано это с улучшением отвода продуктов реакции из камеры.

• Увеличение ВЧ-мощности, подаваемой на катушку, приводит к улучшению разложения компонентов реакции, что влечет увеличение концентрации Si–N связей и уменьшение концентрации атомов водорода в пленке.

• Изменение соотношения потоков SiH₄/N₂ приводит к переизбытку свободного кремния или азота, которые вступают в соединения с водородом, присутствующим в камере после диссоциации силана, и как следствие к увеличению числа Si–H или N–H связей.

Оптимальным вариантом получения стехиометрического Si₃N₄ будет достижение равенства Si–H и N–H связей, а также минимальное содержание атомов водорода (образец № 6). В этом случае система будет находиться в устойчивом термодинамическом состоянии.

Литература

1. Ковалгин А.Ю. Исследование процессов плазмохимического осаждения пленок нитрида кремния: дис. ... канд. техн. наук: – СПб., 1995. – 237 с.

2. Characterisation of the silicon nitride thin films deposited by plasma magnetron / A. Batan, A. Franquet, J. Vereecken and F. Reniers // The 12th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis. – Brussels, Belgium, 2008. – Vol. 40, Iss. 3–4. – P. 754–757.

3. Characterization of Multi Temperature and Multi RF Chuck Power Grown Silicon Nitride Films by PECVD and ICP Vapor Deposition [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.arl.army.mil/arlreports/2010/ARL-TR-5105.pdf>, свободный (дата обращения: 11.05.2012).

4. Development and characterisation of KOH resistant PECVD silicon nitride for microsystems applications [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/0367.pdf>, свободный (дата обращения: 23.04.2012).

5. Ковтонюк Н.Ф. Измерение параметров полупроводниковых материалов / Н.Ф. Ковтонюк, Ю.А. Концевой. – М.: Металлургия, 1970. – 432 с.

6. Effect of the hydrogen content in the optical properties and etching of silicon nitride films deposited by PECVD for uncooled microbolometers [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://promerca.sep.gob.mx/archivospdf/produccion/Productos791915.PDF>, свободный (дата обращения: 12.08.2013).

Кутков Илья Викторович

Магистрант каф. физической электроники ТУСУРа

Тел.: 8-923-420-06-97

Эл. почта: fatilwut@mail.ru

Пехтелев Михаил Игоревич

Инженер-технолог ЗАО НПФ «Микран»

Тел.: 8-960-979-73-70

Эл. почта: oser@micran.ru

Kutkov I.V., Pekhtelev M.I.

Qualitative and quantitative analysis of silicon nitride films using by IR spectroscopy

In the research we investigated the influence of technological parameters of equipment on silicon nitride films deposited by inductively coupled plasma CVD, with the aim to elaborate the optimal mode for obtaining the stoichiometric Si₃N₄.

Keywords: concentration of atomic bonds, fitting peaks, technological parameters of the deposition.