

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



ЛЯП

P13 - 11057

Б-94

1202/4-78

Ю.Бух, Я.Червенак

ПЛЕНКИ НИТРИДА КРЕМНИЯ,
ПОЛУЧЕННЫЕ ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

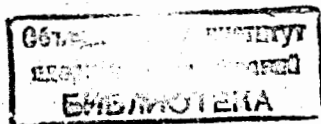
1977

P13 - 11057

Ю.Бух, Я.Червенак *

ПЛЕНКИ НИТРИДА КРЕМНИЯ,
ПОЛУЧЕННЫЕ ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

Направлено в "Thin Solid Films"



* Электротехнический институт САН, Братислава, ЧССР.

Бух Ю., Червенак Я.

P13 - 11057

Пленки нитрида кремния, полученные плазменным напылением

Описаны пленки Si_3N_4 , полученные реактивным плазменным напылением при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ Тор. Дан анализ парциальных давлений газов в рабочем реакторе во время напыления пленок. Определен химический состав получаемых пленок по инфракрасным спектрам пропускания в области длин волн 2,0-15,0 мкм и упругому рассеянию ^3He . Самые качественные пленки получены в чистом азоте при минимальном давлении остаточных газов. Главный минимум поглощения в спектрах, соответствующий образованию химических связей Si-N в молекуле Si_3N_4 , наблюдался в области 11,0 мкм. В этом случае состав пленок был близок к стехиометрическому. При содержании кислорода, парциальное давление которого больше 2%, наблюдалось образование оксид-нитридных пленок. В тех случаях, когда парциальное давление водорода превышало 10%, в пленках нитрида кремния наблюдалось образование дополнительных связей Si-H и N-H.

Работа выполнена в Отделе новых методов ускорения ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Buch J., Červenák J.

P13 - 11057

Silicon Nitride Films Prepared by Reactive Plasmatic Sputtering

The silicon nitride films are prepared by reactive plasmatic sputtering in nitrogen at pressure $2 \cdot 10^{-4}$ torr. The partial pressure of the gas components during sputtering were studied. The films composition by infrared transmission spectra (2.0 - 15.0 μm) and elastic scattering of ^3He (3.0 MeV) were provided. Good quality silicon nitride films can be prepared in clean nitrogen at minimum residual gas pressure. The main peak at 11.0 μm in the infrared spectra corresponding to chemical connection Si-N in the molecule Si_3N_4 and their element ratio was near to stoichiometric in this case. When the residual oxygen pressure was above 2%, the mixture of oxide-nitride films have been obtained. At residual hydrogen pressure above 10% the origin of new additional chemical connections between Si-H and N-H in the silicon nitride films were observed.

The investigation has been performed at the Department of New Acceleration Methods, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

В настоящее время в полупроводниковой технологии для создания электронных схем на основе кремния широко используются пленки нитрида кремния Si_3N_4 . Пиролитический метод получения однородных пленок с высокими электрическими параметрами требует высоких температур - до 1100°C^{1-3} . Это обстоятельство часто затрудняет применение пленок нитрида кремния, так как нарушает до сих пор хорошо отработанную технологию получения полупроводниковых элементов и интегральных схем.

Нашей задачей в этой работе было получение пленок Si_3N_4 при комнатных температурах. Для этого мы использовали реактивное плазменное напыление. В установке для катодного распыления был создан дополнительный и независимый источник ионизации рабочего газа с магнитным полем /рис. 1/, как описано и в других работах /4, 5/. Это позволило получать пленки нитрида кремния при давлении в рабочем реакторе $2 \cdot 10^{-4}$ Тор. Такое существенное улучшение вакуума позволило применить во время напыления высокочастотный анализатор парциальных давлений INDITRON /ГДР/. Прибор позволяет анализировать состав остаточных газов при общем давлении $2 \cdot 10^{-4}$ Тор в пределах атомных масс 1-250.

Вакуумный реактор выполнен из кварца $\varnothing = 100$ мм, распыляемый катод-мишень - из монокристаллического кремния с удельным сопротивлением $\rho = 100$ Ом·см. Напряжение распыления было постоянным и равным $U_p = 3000$ В. Напыляемые подложки можно было нагревать до температуры $T_{II} = 500^\circ\text{C}$. Держатель подложек снабжен

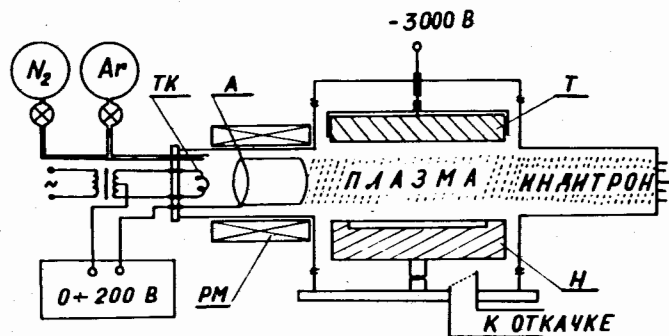


Рис. 1. Вакуумный реактор с независимым источником ионизации рабочего газа. Т - мишень из монокристаллического кремния с экранировкой, Н - держатель подложек с подогревом и системой дополнительных электродов, ТК - термокатод источника ионизации, А - цилиндрический анод, РМ - перманентные магниты.

системой заслонок и дополнительных электродов, позволяющих работать на подложках со смещением напряжения. Мишень находилась на расстоянии 45 мм от подложки. Удельная мощность и ток на мишени составляли $1,1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ и $0,3 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно.

Вакуумная система с азотной ловушкой и отжиг реактора до температур 450°C позволяли получить предельный вакуум перед напылением $8 \cdot 10^{-7} \text{ Тор}$. Основным компонентом остаточных газов являлся водород, давление которого составляло 86% от общего давления. Конструкция установки позволяла точно регулировать давление рабочих газов аргона и азота в реакторе.

Анализ состава получаемых пленок проводился по инфракрасным /ИК/ спектрам пропускания на автоматическом двухлучевом спектрометре PERKIN-ELMER-221 в области длин волн 2,0-15,0 мкм ($\nu = 5000-667 \text{ см}^{-1}$). Пленки для этих измерений напылялись на подложки из высокочистого кремния или NaCl.

Главный минимум пропускания в ИК-спектре в области 11,0-12,0 мкм отвечает частоте осцилляций атомов Si-N в молекуле Si_3N_4 ^{/6-9/}. Смещение этого минимума

в область более длинных волн и его расширение связывается с уменьшением плотности пленок и деформацией химических связей между атомами /10,11/. В некоторых работах наблюдается дополнительный минимум в области 4,5 мкм, что объясняется образованием ненасыщенных химических тройных связей Si-N при высоких скоростях конденсации пленок /10,12/.

Некоторые результаты по получению пленок Si_3N_4 реактивным плазменным напылением приведены на рис. 2-6.

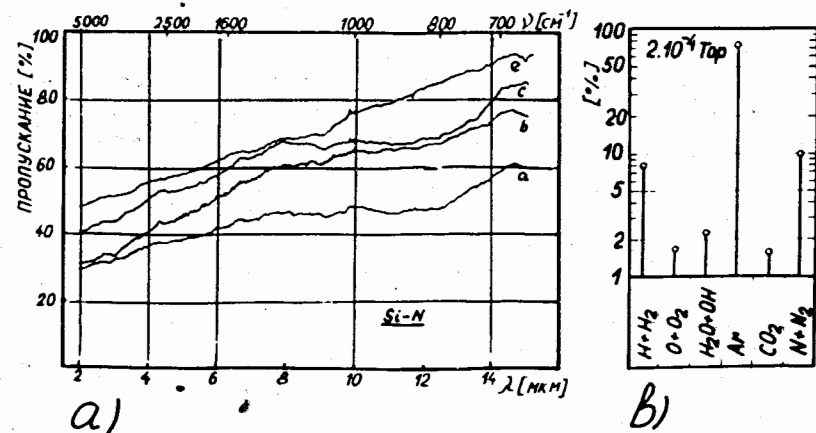


Рис. 2. а.-Инфракрасные спектры пропускания напыляемых пленок /а, в, с/ и подложки из кремния /а/. в.-Соответствующий состав газов в вакуумном реакторе во время напыления.

ИК-спектры пропускания пленок, полученных при давлении $2 \cdot 10^{-4} \text{ Тор}$ в смешанной среде рабочих газов /76% аргона, 10% азота и 14% остаточных газов/, показаны на рис. 2. Наблюдается образование неглубокого минимума пропускания в области 12,0 мкм, что свидетельствует лишь о частичном образовании новой фазы из Si_3N_4 в пленках.

Пленки Si_3N_4 , полученные в чистой азотной среде при давлении остаточных газов до 12%, имели острый

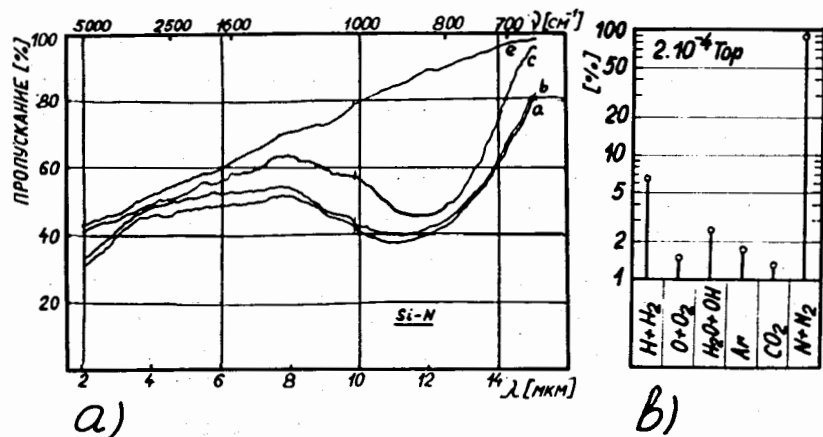


Рис. 3. а.-Инфракрасные спектры пропускания напыляемых пленок Si_3N_4 /а, в, с/ и подложки из кремния /е/. в.-Соответствующий состав газов в вакуумном реакторе во время напыления.

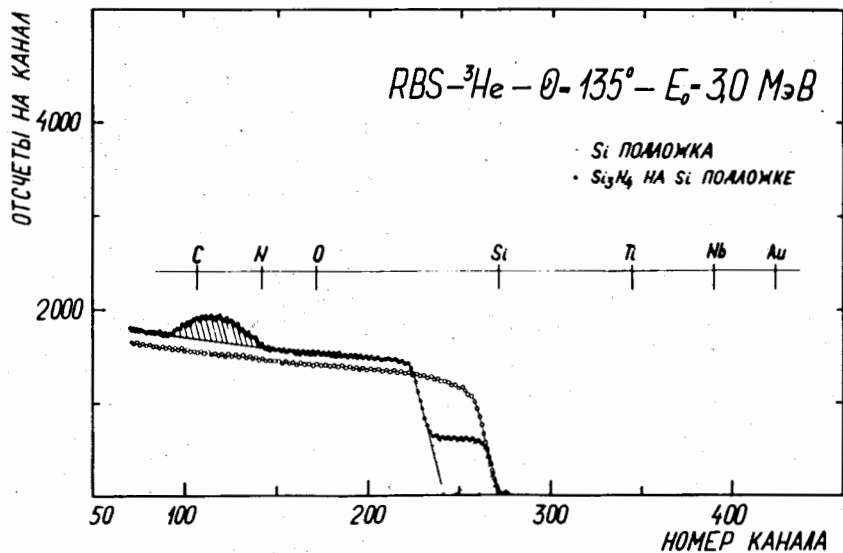


Рис. 4. Энергетические спектры упруго рассеянных частиц ^3He от пленки Si_3N_4 на кремниевой подложке и от самой подложки. Заштрихованные площади пропорциональны атомным концентрациям азота и кремния в пленке.

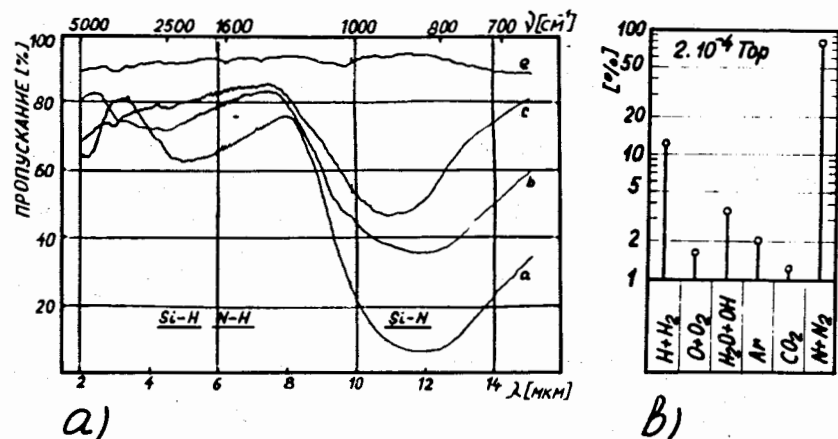


Рис. 5. а.-Инфракрасные спектры пропускания напыляемых пленок Si_3N_4 /а, в, с/ и подложки из кремния /е/, получаемые при повышенном содержании водорода. в.-Соответствующий состав газов в вакуумном реакторе во время напыления.

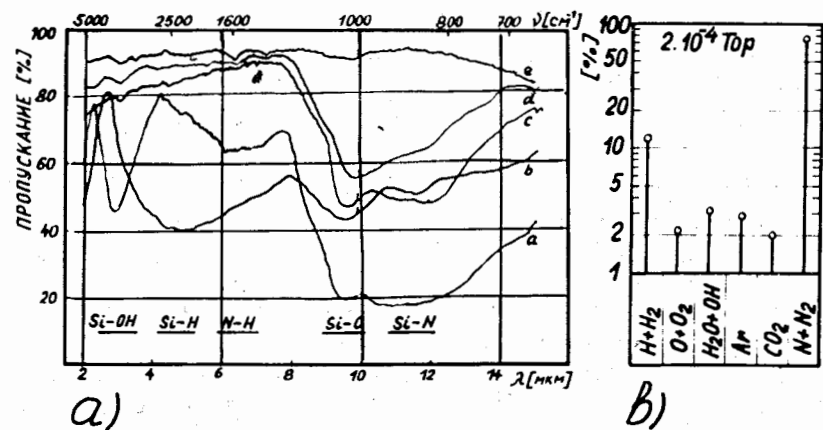


Рис. 6. а.-Инфракрасные спектры пропускания напыляемых оксид-нитридных пленок /а, в, с, d/ и подложки из NaCl (е), получаемые при повышенном содержании кислорода. в.-Соответствующий состав газов в вакуумном реакторе во время напыления.

минимум пропускания в области 11,0-12,0 мкм /рис. 3/. Указанное значение давления остаточных газов соответствовало оптимальным условиям получения нитридных пленок.

Для этих пленок мы определили соотношение их атомных концентраций по энергетическим спектрам упругого рассеяния ^3He /рис. 4/, где заштрихованные площади A_N и A_{Si} пропорциональны атомным концентрациям N_N и N_{Si} азота и кремния в пленке Si_3N_4 /13,14/.

$$\frac{N_{Si}}{N_N} = \frac{A_{Si}}{A_N} \cdot \frac{\sigma_N}{\sigma_{Si}} = \frac{11964}{3841} \cdot \frac{3,253 \cdot 10^{-25}}{1,371 \cdot 10^{-24}} = 0,739, \quad /1/$$

$$N_N + N_{Si} = 1, \quad /2/$$

$$\frac{N_N}{N_{Si}} = \frac{0,575}{0,425} = 1,352 \approx 4:3. \quad /3/$$

Получаемые соотношения атомных концентраций азота и кремния были близки их стехиометрическому соотношению для молекулы Si_3N_4 .

И в этом случае качество пленок Si_3N_4 определялось вакуумными условиями /предельным вакуумом, отжигом, чистотой рабочих газов/. От этих условий зависело давление остаточных газов в реакторе, которое составляло 12-22% от общего давления. Остаточные газы содержали в основном водород, кислород, воду с радикалом OH, аргон, двуокись водорода и некоторые легкие углеводы / CH , CH_2 , CH_4 /. Наблюдалось также присутствие тяжелых углеводородов /с атомными массами больше 120/ от фрагментов масла насосов.

В ряде случаев, когда парциальное давление водорода было больше 10% от общего, на ИК-спектрах наблюдался дополнительный минимум в области от 4,5 до 6,0 мкм /рис. 5/. Поэтому мы предполагаем, как и в работе /6/, что он соответствует образованию химических связей атомов Si-H /область 4,5 мкм/ и N-H /область 6,0 мкм/.

В других случаях, когда парциальное давление кислорода в реакторе превышало 2,0% от общего, наблюдалась конденсация оксид-нитридных пленок /рис. 6/. Спектры имеют двойной минимум поглощения, соответствующий образованию химических связей атомов Si-O, область 9,4 мкм /15,16/, и Si-N, область 12,0 мкм, в молекулах пленки. В некоторых спектрах наблюдаются минимумы и в области 4,5 - 6,0 мкм, а также 3,0 мкм, обусловленные образованием связей Si-H, N-H и Si-OH соответственно.

При работе в смежной среде аргон-кислород с содержанием кислорода до 5% от общего давления /дальнейшее повышение содержания кислорода связано с быстрым выходом термокатодов из строя/ можно было получать пленки двуокиси кремния SiO_2 . /рис. 7/. И так, в течение одного вакуумного цикла можно получать многослойные структуры с нитридными, оксидными или кремниевыми пленками.

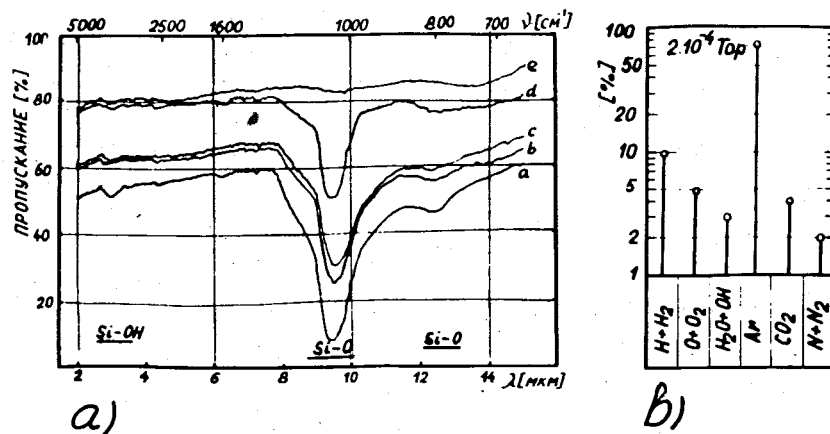


Рис. 7. а.-Инфракрасные спектры пропускания напыляемых пленок SiO_2 /а, в, с, d/ и подложки из NaCl (е). в.-Соответствующий состав газов в вакуумном реакторе во время напыления.

Из результатов этой работы видно, что вакуумные условия, а также соотношение содержания рабочего

и остаточного газов, определяют условия образования пленок. Повышение парциальных давлений выше 10% для водорода и 2% для кислорода способствует образованию химических связей атомов Si-H, Si-OH, Si-O и N-H в пленках Si_3N_4 , существенно изменяющих их электрические свойства.

Не менее серьезным условием, оказывающим большое влияние на скорость образования и состав пленок, имеет и состояние рабочего газа во время синтеза. Так, например, после образования азотной плазмы давление атомарного азота возрастало в три раза по сравнению с начальными условиями. Кислород во время напыления находился также только в атомарном состоянии.

В заключение можно сказать, что освоена методика получения пленок нитрида кремния реактивным плазменным напылением.

Использование самостоятельного источника ионизации рабочего газа позволило получать пленки при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ Тор. В этом случае существует возможность анализировать состав газов в вакуумном реакторе во время напыления пленок с помощью анализатора парциальных давлений.

Состав получаемых пленок анализировался по ИК-спектрам пропускания в области длин волн 2,0-15,0 мкм. Обнаружена непосредственная зависимость химического состава пленок от процентного содержания отдельных газов.

Самые качественные пленки нитрида кремния получены в чистом азоте при минимальном давлении остаточных газов /меньше 12%/ . Главный минимум пропускания в ИК-спектрах наблюдался в области 11,0 мкм и соответствовал образованию химической связи Si-N в молекуле Si_3N_4 .

Соотношение атомных концентраций азота и кремния по энергетическим спектрам упругого рассеяния ^3He от пленок было близко к их стехиометрическому составу в молекуле Si_3N_4 .

В случаях, когда парциальное давление кислорода превышало 2%, наблюдалось образование оксид-нитридных пленок. Если парциальное давление водорода пре-

вышало 10%, в пленках нитрида кремния наблюдалось образование и химических связей Si-H, N-H, которые соответствовали поглощению при 4,5 и 6,0 мкм.

При работе в смешанной среде аргон-кислород можно получать пленки двуокиси кремния SiO_2 .

Авторы благодарят Г.М.Осетинского за помощь при осуществлении экспериментов по упругому рассеянию ионов ^3He .

ЛИТЕРАТУРА

1. Doo V. e. a. *J.Elchem.Soc.*, 1968, 115, 61.
2. Meyer O., Schrerber W. *J.Phys.Chem.Sol.*, 1971, 32, 1909.
3. Gyulai J. e.a. *J.Appl.Phys.*, 1971, 42, 451.
4. Cervenák J., Živčáková A., Buch J. *Czech.J.Phys.*, 1970, B-20, 84.
5. Fiedler O. e.a. *Wiss.Z.Tech.Hochsch.*, 1970, 12, 483.
6. Taft A. *J.Elchem.Soc.*, 1971, 118, 1341.
7. Chu L. e.a. *J.Elchem.Soc.*, 1968, 115, 318.
8. Seki H., Moriama K. *Jap.J.Appl.Phys.*, 1967, 6, 1345.
9. Buch J. *Elektrotech.čas.*, 1973, 24, 188.
10. Hu S., Gregor L. *J.Elchem.Soc.*, 1967, 114, 826.
11. Chu T. e.a. *J.Elchem.Soc.*, 1967, 114, 717.
12. Gereth R., Schrerber W. *J.Elchem.Soc.*, 1972, 119, 1248.
13. Бух Ю. и др. ОИЯИ, P14-10021, Дубна, 1976.
14. Бух Ю. и др. ОИЯИ, P14-10446, Дубна, 1977.
15. Swan R., Pyne A. *J.Elchem.Soc.*, 1969, 116, 1014.
16. Kubota T., Kamoshida M. *Jap.J.Appl.Phys.*, 1972, 11, 15.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 ноября 1977 года.