

УДК 535.016; 535.323; 535.328; 535.412.3; 535.415; 535.46; 538.975
DOI: <https://doi.org/10.30970/eli.13.14>

ЗАСТОСУВАННЯ КОМБІНОВАНОЇ ОПТИЧНОЇ МЕТОДИКИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК НІТРИДУ КРЕМНІЮ НА ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

В. Белюх, Б. Павлик

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
belyukh@electronics.lnu.edu.ua*

Уточнено перший етап комбінованої оптичної методики контролю фізичних параметрів тонких діелектричних плівок на поверхні напівпровідників. Показано, що цей оптичний метод досліджень стає ефективнішим, якщо на першому етапі виконувати еліпсометричні вимірювання діелектричних плівок за багатокутовою методикою. Це дає змогу одержати однозначну відповідь на питання про застосовність моделі “прозора оптично ізотропна плівка – поглинаюча оптично ізотропна підкладка” до досліджуваних структур “плівка-підкладка”, і точно визначити товщину плівки. Ефективність методики підтверджено результатами досліджень структур a-SiN_x:H–Si. Доведено, що комбінована оптична методика може бути ефективно застосована для плівок Si₃N₄:H товщиною $d > 80$ нм. Результати еліпсометричних вимірювань динаміки зміни показника заломлення n_1 від товщини плівки d підтвердили висновок про пряму залежність хімічного складу плівки від тиску газової суміші у технологічному процесі хімічного осадження плівок. Показано, що зменшення тиску газової суміші призводить до осадження плівок a-SiN_x:H з відхиленням від стехіометрії у бік зростання молярної частки азоту N ($x > 4/3$).

Ключові слова: тонкі діелектричні плівки, еліпсометрія, інтерференція, дисперсія показника заломлення, нітрид кремнію.

Вступ.

Досліджуючи плівки нітриду кремнію, слід пам'ятати, що, взагалі кажучи, нітридом кремнію називають цілий спектр сполук, які описують хімічною формулою Si_xN_y. Так званий стехіометричний склад нітриду кремнію (Si₃N₄) однозначно відповідає тільки кристалічним фазам цієї сполуки (α- і β-Si₃N₄). Аморфні плівки нітриду кремнію, одержані хімічним осадженням з газової фази (CVD – chemical vapor deposition), досить часто мають відхилення від стехіометрії у той чи інший бік. Відомий дослідник нітриду кремнію Robertson J. [1-3] плівки, одержані таким методом, взагалі описував хімічною формулою a-SiN_x:H (пояснення див. далі). Такий підхід поділяють і деякі інші дослідники (див., наприклад [4]). Навіть, якщо співвідношення Si/N і є дуже близьким до стехіометричного (0,75), то все ж найбільш точною буде формула a-Si₃N₄:H (або просто Si₃N₄:H). Однак, прийнято вважати, що аморфні плівки нітриду кремнію, які використовують у технологічному процесі виготовлення інтегральних мікросхем (ІМС), мають хімічний склад дуже близький до стехіометричного (Si₃N₄), і тому у монографіях і навчальних посібниках міцно закріпилась саме ця хімічна формула. У цій праці ми

намагались так викладати результати досліджень, щоб із контексту було зрозуміло про яку сполуку йде мова.

Добре відомо [5–9], що аморфний нітрид кремнію ($a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$) є одним з основних діелектриків у сучасних кремнієвих ІМС. Нітрид кремнію є дуже хорошим бар'єром для дифузії домішок лужних металів, майже водонепроникний і має низьку швидкість окислення. Стехіометричний $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$, одержаний методом хімічного осадження із газової фази за температур 700-900°C, у технології ІМС успішно застосовують як маску для травлення окислу при створенні планарних структур, як підзатворний діелектрик у комбінації з діоксидом кремнію (SiO_2) і як матеріал для пасивації поверхонь. Досить сказати, що шар $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ товщиною всього 30 нм є надійною маскою проти дифузії домішок. Нітрид кремнію має вищу діелектричну проникність ($\epsilon \approx 7$) у порівнянні з діоксидом кремнію ($\epsilon \approx 3,9$), що дає змогу використовувати його як конденсаторний діелектрик в оперативних запам'ятовуючих пристроях, для ізоляції у багаторівневій конфігурації металічних провідників у ІМС, а також як блокуючий діелектрик у флеш-елементах пам'яті з плаваючим затвором. Нітрид кремнію з успіхом застосовують у перемикачах (switches) на основі радіочастотних мікроелектромеханічних систем (RF MEMS - radio frequency micro electromechanical systems). Такі перемикачі вважають дуже перспективними для використання у мобільному і супутниковому зв'язку. Плівки нітриду кремнію використовують у MEMS через його твердість, хімічну інертність і хороші електроізоляційні властивості [10]. У порівнянні з SiO_2 нітрид кремнію (Si_3N_4) має значно вищу концентрацію електронних і діркових пасток ($\approx 10^{19}\text{см}^{-3}$ [11,12]), які є глибокими з енергією іонізації $\approx 1,5$ eV [13]. Завдяки цьому нітрид кремнію володіє ефектом пам'яті, тобто здатністю локалізувати (захоплювати на пастки) інжектвані в нього електрони і дірки з гігантським часом життя у такому локалізованому стані (до ≈ 10 років за температури до 85°C). Такий ефект пам'яті використовують для розробки енергонезалежних (тобто таких, які зберігають інформацію навіть за умови вимкнення живлення) приладів флеш-пам'яті [14]. Зрозуміло, що оптичні і електричні властивості плівок нітриду кремнію (у загальному випадку, $a\text{-SiN}_x\text{:H}$) повинні бути оптимізовані для кожного типу приладів. З огляду на такий широкий спектр практичних застосувань, важливість одержання високоякісних плівок нітриду кремнію з потрібними фізичними параметрами є очевидною. Зрозуміло, що контроль цих параметрів у ході технологічного процесу виготовлення таких приладів автоматично стає необхідною процедурою. Запропонована нами у праці [15] комбінована оптична методика якраз і дає змогу не тільки ефективно контролювати такі важливі параметри як показник заломлення і товщину одержаних плівок, але й досліджувати дисперсію показника заломлення. У цій праці, застосовуючи цю методику для дослідження структур "аморфна плівка $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ – монокристалічний Si", ми доповнюємо її перший етап важливою процедурою.

Експериментальна частина.

Як і у попередній праці [15], ми досліджували високоякісні аморфні діелектричні плівки нітриду кремнію на підкладках монокристалічного кремнію, виготовлені в заводських умовах. Плівки одержували піролітичним осадженням із газової суміші силану SiH_4 і аміаку NH_3 ,



Як відомо [5], процесом хімічного осадження плівок нітриду кремнію можна керувати шляхом зміни температури, загального тиску в реакторі, концентрації реагентів і градієнту температури у печі.

У нашому випадку плівки осаджували за температури $\approx 1000^\circ\text{C}$ і робочому газі-носії N_2 . Слід зауважити, що плівки нітриду кремнію, осаджені за температур в діапазоні $700\text{--}900^\circ\text{C}$ і робочому газі-носії H_2 , являють собою аморфний діелектрик, який може містити певну кількість водню (до 8 ат.% [5]). Кількість зв'язаного водню залежить від температури осадження і співвідношення реагентів у газовій суміші. Більша концентрація водню спостережена у плівках за нижчої температури осадження (наприклад, 8,1 ат.% за $T=700^\circ\text{C}$ і 6,5 ат.% за $T=900^\circ\text{C}$ [16]) і за більш високої концентрації аміаку в газовій суміші [5]. Атоми водню у таких плівках утворюють хімічні зв'язки з атомами Si і N.

У праці [16] встановлено, що у хімічно осаджених за температури 900°C плівках нітриду кремнію водень утворює зв'язки лише з атомами азоту. Як бачимо, Robertson J. [3] мав всі підстави описувати плівки нітриду кремнію, одержані осадженням з газової фази, формулою $a\text{-SiN}_x\text{:H}$. Оскільки у нашому випадку температура осадження становила $\approx 1000^\circ\text{C}$ і газом-носієм був азот, то слід очікувати, що концентрація водню у досліджуваних нами плівках не перевищувала 4-5 ат.% навіть після осадження. А відповідним відпалом плівок, який був виконаний по завершенню осадження, концентрацію зв'язаного водню було значно зменшено (за даними праці [16] таким відпалом концентрацію водню можна зменшити на 1-3 ат.% залежно від часу відпалу).

Однак, впевнено стверджувати, що залишковий водень суттєво не впливав на стехіометрію сполуки, можна лише вимірюваннями відповідних фізичних параметрів плівок. Багаторічна практика одержання плівок нітриду кремнію показує, що плівки осаджені за таких умов мають густину порядку $3000\text{--}3100\text{ кг/м}^3$ і показник заломлення у межах 2,00-2,01. Діелектричні плівки $a\text{-SiN}_x\text{:H}$, які осаджені за низьких значень концентрації NH_3 відносно SiH_4 у газовій суміші, містять більше кремнію у порівнянні зі стехіометричним складом. Якщо у газову суміш додати кисень, то за таких умов виростають плівки оксинітриду кремнію, $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$, які мають проміжні властивості між плівками нітриду кремнію (Si_3N_4) і його оксиду (SiO_2). Зокрема, значення показника заломлення $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$, в залежності від молярної частки кисню у сполуці, плавно змінюється від $\approx 2,01$ (Si_3N_4) до $\approx 1,46$ (SiO_2) [17]. У таких сполуках ($\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$) вище значення показника заломлення, ніж у Si_3N_4 , вказує на присутність у плівках надлишкового кремнію, а нижче значення – на наявність домішки кисню.

Зауважимо, що кисень у плівці нітриду кремнію збільшує швидкість її травлення. Однак, наші плівки нітриду кремнію осаджували із газової суміші, в якій взагалі не було кисню. Тому у нашому випадку зменшення значення показника заломлення у порівнянні із стехіометричним Si_3N_4 не можна пов'язувати з наявністю у плівці кисню (див. далі). Отже, показник заломлення і швидкість травлення є, фактично, основними параметрами для контролю якості осаджених плівок.

Плівки нітриду кремнію, досліджені у цій праці, були осаджені на площинах (100) Si (марка KEF-4,5) і (100) Si (марка КДБ-10). Діапазон товщини досліджуваних плівок становив 100-140 нм. Еліпсометричні вимірювання виконували на лазерному еліпсометрі ЛЕФ-3М-1 ($\lambda=632,8\text{ нм}$). Спектри відбивання досліджуваних плівок вимірювали на спектрофотометрі Specord M40 у спектральному діапазоні 185-900 нм.

Результати досліджень та їх аналіз.

Для кращого сприйняття результатів досліджень нагадаємо, що запропонована у праці [15] комбінована оптична методика складається з двох етапів. На першому етапі виконують еліпсометричні вимірювання діелектричних плівок на поверхні кремнієвих пластин. Основна мета першого етапу комбінованої оптичної методики – це якомога точніше визначення товщини d діелектричної плівки (див. рис.1 у праці [15]). На другому етапі виконують вимірювання спектрів відбивання діелектричних плівок на поверхні кремнієвих пластин з метою одержання виразної інтерференційної картини. З одержаних спектрів відбивання визначають спектральне положення інтерференційних максимумів і мінімумів, і розраховують дисперсію показника заломлення плівки, $n_1 = f(\lambda)$, у тому спектральному діапазоні, у якому виконані вимірювання спектрів відбивання.

У [15] ми акцентували увагу на бажаності використання на першому етапі багатокутової методики еліпсометричних вимірювань з метою усунення проблеми неоднозначного визначення товщини плівки. Однак у процесі подальших досліджень структур $a\text{-SiN}_x\text{:H-Si}$ було з'ясовано, що застосування такої методики є не просто бажаним, а фактично необхідним кроком. Такий підхід, насамперед, дає змогу одержати однозначну відповідь на питання про застосовність моделі “прозора оптично ізотропна плівка – поглинаюча оптично ізотропна підкладка” (див. рис.1 у праці [15]) до досліджуваної структури. Окрім того, він автоматично усуває проблему неоднозначного визначення товщини плівки.

Для обґрунтування цього твердження наведемо результати досліджень двох зразків структури $a\text{-SiN}_x\text{:H-Si}$. У зразку №2 діелектрична плівка нітриду кремнію була осаджена на площині (100) Si (марка KEF 4,5). У табл.1 представлені результати еліпсометричних досліджень цієї структури, виконаних за різних кутів падіння. У цьому разі ми мали змогу попередньо виміряти комплексний показник заломлення підкладки, який дорівнював $N_0 = n_0 - i \cdot k_0 = 3,8442 - i \cdot 0,191$. Саме це значення $N_0 = n_0 - i \cdot k_0$ і використовується для обчислення показника заломлення n_1 і товщини d діелектричної плівки. Як бачимо розкид значень n_1 і d має цілком випадковий характер.

Якщо виконати усереднення, попередньо відкинувши найбільші і найменші значення цих величин, то одержимо $n_1 = 2,030 \pm 0,004$ і $d = 137,0 \pm 0,1$ нм. Такі результати є дуже вагомим аргументом для впевненого застосування для аналізу даної структури $a\text{-SiN}_x\text{:H-Si}$ моделі “прозора оптично ізотропна плівка – поглинаюча оптично ізотропна підкладка”. Окрім того, як ми вже і відзначали, проблема неоднозначного визначення товщини плівки вирішена автоматично. Саме це значення ($d \approx 137,0$ нм) і є правильною товщиною плівки, оскільки інші значення, одержані шляхом додавання до нього періоду товщини плівки, d_{per} , будуть різними для різних кутів падіння лазерного променя еліпсометра.

У табл. 2 наведені результати розрахунку дисперсії показника заломлення n_1 цієї плівки, одержані на основі аналізу інтерференційної картини у спектрах відбивання структури $a\text{-SiN}_x\text{:H-Si}$. На рис.1 дисперсійна залежність $n_1 = f(\lambda)$ для зразка №2 представлена у графічному вигляді. Характер залежності $n_1 = f(\lambda)$ цієї плівки $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ майже ідентичний таким залежностям, одержаним як у наших дослідженнях [15], так і представленим в інших публікаціях [13,18].

Таблиця 1.

Результати еліпсометричних вимірювань структури a-SiN_x:H – Si (зразок №2), виконаних за різних кутів падіння лазерного променя.

Кут падіння, φ (град)	Показник заломлення плівки, n_1	Товщина плівки, d (нм)	Період товщини, d_{per} (нм)
45	2,0339	136,9	165,9
48	2,0296	137,2	167,5
50	2,0338	136,7	168,0
53	2,0288	137,1	170,0
55	2,0304	137,0	170,3
58	2,0287	137,1	171,7
60	2,0303	136,9	172,3
62	2,0289	137,0	173,2
65	2,0287	137,0	174,3
70	2,0271	137,0	176,2
75	2,0269	137,0	177,6
80	2,0264	137,1	178,7

Таблиця 2.

Результати аналізу інтерференційної картини у спектрі відбивання структури a-SiN_x:H – Si (зразок №2) і розрахунку дисперсії показника заломлення діелектричної плівки.

Тип екстремуму	Порядок інтерференції, k	Хвильове число, ν (см ⁻¹)	Довжина хвилі, λ (нм)	Показник заломлення плівки, n_1
Min	3	46060	217,1	2,7732
Max	3	41950	238,4	2,6102
Min	2	36960	270,6	2,4690
Max	2	31250	320,0	2,3358
Min	1	24840	402,6	2,2040
Max	1	17560	569,5	2,0785

У табл.3 представлені результати еліпсометричних досліджень іншої структури a-SiN_x:H–Si [зразок №38, плівка осаджена на площині (100) Si (марка КЕФ–4,5)], також виконаних за різних кутів падіння.

У цьому разі ми не мали змоги попередньо виміряти комплексний показник заломлення підкладки, тому для обчислень використане стандартне для цієї марки кремнію значення $N_0 = n_0 - i \cdot k_0 = 3,85 - i \cdot 0,2$. Як бачимо, для цього зразка існує незначна кутова залежність у значеннях показника заломлення і товщини плівки нітриду кремнію. Зокрема значення n_1 із збільшенням кута падіння дещо зростає, а значення d – дещо зменшується. Така закономірність у зміні n_1 і d може вказувати на певну невідповідність ідеалізованої оптичної моделі реальній структурі. Причиною такої невідповідності може бути слабка неоднорідність плівки за хімічним складом по товщині. Надалі це припущення ми обґрунтуємо результатами досліджень іншого зразка. Усереднення значень n_1 і d , виконане так само як і для попереднього зразка, дало такі результати: $n_1 = 2,026 \pm 0,003$ і $d = 108,35 \pm 0,15$ нм. Як бачимо, навіть у разі слабкої неоднорідності плівки точність визначення локальних значень n_1 і d залишається високою. Що стосується точності визначення, наприклад, товщини плівки d , то слід зазначити таке. Наші дослідження із застосуванням багатокутової методики еліпсометричних вимірювань показують, що навіть у разі високоякісних діелектричних плівок локальна точність (тобто, точність визначення d в одній точці) не перевищує $\pm 0,1$ нм.

Таблиця 3.

Результати еліпсометричних вимірювань структури a-SiN_x:H–Si (зразок №38), виконаних за різних кутів падіння лазерного променя.

Кут падіння, φ (град)	Показник заломлення плівки, n_1	Товщина плівки, d (нм)	Період товщини, d_{per} (нм)
45	2,0318	108,0	166,1
48	2,0284	108,3	167,6
50	2,0287	108,2	168,4
53	2,0270	108,3	169,8
55	2,0271	108,3	170,6
58	2,0258	108,4	172,0
60	2,0259	108,3	172,8
62	2,0250	108,4	173,6
65	2,0252	108,4	174,7
70	2,0230	108,5	176,6
75	2,0235	108,4	178,0
80	2,0226	108,5	179,1

У табл. 4 наведені результати розрахунку дисперсії показника заломлення n_1 цієї плівки, одержані на основі аналізу інтерференційної картини у спектрах відбивання структури a-SiN_x:H–Si, а на рис.1 дисперсійна залежність $n_1 = f(\lambda)$ зразка №38 представлена у графічному вигляді. На цьому ж рисунку для порівняння показані дисперсійні криві ще двох зразків. Легко зауважити, що характер дисперсійних залежностей всіх трьох зразків однаковий, але значення показників заломлення n_1 дещо відрізняються. Дисперсійні криві тонших плівок (зразок №38, $d \approx 108$ нм і зразок №2, $d \approx 137$ нм) майже збігаються, і значення показників заломлення цих плівок у всьому спектральному діапазоні досліджень є вищими, ніж у товщій плівки (зразок №34, $d \approx 238$ нм [15]).

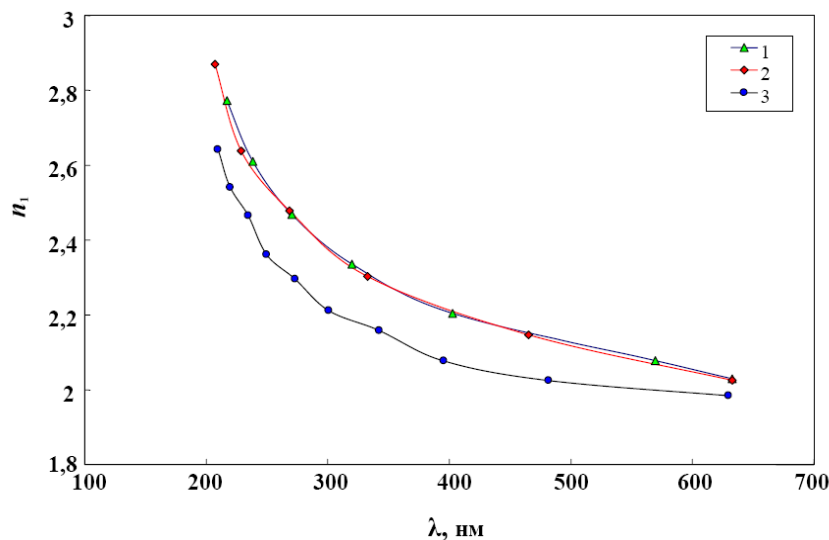


Рис.1. Дисперсійні залежності показника заломлення плівки нітриду кремнію, $n_1 = f(\lambda)$, для трьох зразків структури a-SiN_x:H–Si: 1 – зразок №2 (товщина зразка, визначена з еліпсометричних вимірювань, $d = 137,0 \pm 0,1$ нм), 2 – зразок №38 ($d = 108,35 \pm 0,15$ нм) і 3 – зразок №34 ($d = 238,0 \pm 0,5$ нм).

У питанні стосовно значення показника заломлення, яке відповідає стехіометричному складу нітриду кремнію (Si₃N₄), повної єдності немає. Якщо проаналізувати праці, які стосуються досліджень оптичних властивостей нітриду кремнію, то одержимо приблизно такий діапазон: $n_1 = 1,96 - 2,03$ ($\lambda = 632,8$ нм) [4,17-24]. Однак, більшість дослідників стехіометричному складу нітриду кремнію (Si₃N₄) ставлять у відповідність значення показника заломлення, яке знаходиться в межах $n_1 = 2,00 - 2,01$ ($\lambda = 632,8$ нм). Тому саме зразок №34 має майже ідеально стехіометричний склад: a-SiN_x:H ($x = 4/3$). У зразків №2 і №38 значення є дещо вищими, що вказує на відхилення від стехіометрії у бік зростання молярної частки Si у цій сполуці, тобто, $x < 4/3$.

У праці [21] зазначено, що такий ефект властивий плівкам, хімічно осадженим за більш високої температури. Однак результати наших досліджень показують, що таке відхилення від стехіометрії можливе і у разі збільшення тиску газової суміші. І навпаки,

у разі зменшення тиску газової суміші хімічний склад плівок матиме відхилення від стехіометрії у бік зростання молярної частки N і, можливо, H.

Таблиця 4.

Результати аналізу інтерференційної картини у спектрі відбивання структури a-SiN_x:H – Si (зразок №38) і розрахунку дисперсії показника заломлення діелектричної плівки.

Тип екстремуму	Порядок інтерференції, k	Хвильове число, ν (см ⁻¹)	Довжина хвилі, λ (нм)	Показник заломлення плівки, n_1
Max	3	48250	207,3	2,8699
Min	2	43720	228,7	2,6384
Max	2	37250	268,5	2,4781
Min	1	30060	332,7	2,3030
Max	1	21490	465,3	2,1472

Цей висновок ми обґрунтуємо результатами досліджень динаміки зміни показника заломлення n_1 від товщини плівки d . Причому виконали ми такі дослідження у дещо незвичний спосіб.

Річ у тому, що у процесі хімічного осадження плівок нітриду кремнію у відповідних реакторах плівка осаджується не тільки на фронтальній робочій поверхні пластини Si, але й частково на її зворотній неробочій поверхні. Причому плівка на зворотній поверхні є неоднорідною за товщиною: товщина плівки зменшується від краю пластини до її центра. На окремих пластинах Si товщина плівки на зворотній поверхні змінювалась досить плавно. Саме це і дало нам змогу дослідити залежність $n_1=f(d)$.

Зрозуміло, що одразу ж виникає питання стосовно коректності таких вимірювань, оскільки товщина плівки є плавно змінною функцією координати уздовж радіуса пластини. Однак, по-перше, еліпсометрія є локальним методом досліджень, і, якщо правильно вибрати конфігурацію вимірювань, то вплив неоднорідності плівки за товщиною можна звести до мінімуму.

У нашому випадку ми виконували вимірювання перпендикулярно до лінії радіуса, тобто, уздовж концентричних кіл майже однакового кольору. По-друге, на кожному етапі вимірювань ми застосовували багатокутову методику, щоб упевнитись у застосовності моделі “прозора оптично ізотропна плівка – поглинаюча оптично ізотропна підкладка”. Зокрема, у табл.5 наведено результати вимірювань зразка №20 [плівка осаджена на площині (100)Si (марка КДБ–10), $d \approx 111$ нм] на одному з етапів. Як бачимо розкид значень n_1 і d має цілком випадковий характер. Усереднення значень n_1 і d , виконане так само як і для попередніх зразків, дає такі локальні параметри плівки: $n_1 = 1,9575 \pm 0,0020$ і $d = 42,3 \pm 0,2$ нм. Такі результати не залишають сумнівів у коректності обраного методу досліджень. На рис.2 залежність $n_1=f(d)$ для зразка №20 показана у графічному вигляді. Як бачимо зміна показника заломлення із зростанням товщини плівки є майже лінійною. Причому плівки меншої товщини мають очевидне відхилення від стехіометрії у бік зростання молярної частки азоту N і, можливо, водню H. Обґрунтуємо такий висновок.

Таблиця 5.

Результати еліпсометричних вимірювань структури a-SiN_x:H – Si (зразок №20, зворотна поверхня пластини Si), виконаних за різних кутів падіння лазерного променя.

Кут падіння, φ (град)	Показник заломлення плівки, n_1	Товщина плівки, d (нм)	Період товщини, d_{per} (нм)
45	1,9478	42,2	174,3
50	1,9567	42,1	175,7
55	1,9574	42,2	178,0
60	1,9596	42,3	180,0
65	1,9555	42,5	182,6
70	1,9649	42,2	183,4
75	1,9585	42,5	185,7
80	1,9581	42,4	187,0

По-перше, зменшення показника заломлення внаслідок утворення оксинітридної структури (Si_xO_yN_z), з огляду на раніше розглянуті умови технологічного процесу хімічного осадження плівок, є неможливим через відсутність кисню у газовій суміші. По-друге, переважаючий вплив водню на відхилення від стехіометрії також є малоімовірним через те, що газом-носієм у технологічному процесі був саме азот, а не водень. Цей висновок цілком узгоджується з результатами, одержаними в праці [21]. Зрозуміло, однак, що з огляду на раніше розглянуті особливості технології осадження нітриду кремнію, зростання молярної частки водню Н також є цілком можливим наслідком. Причиною такого відхилення від стехіометрії є, на наш погляд, зменшення тиску потоку газової суміші на зворотній бік кремнієвої пластини. Очевидно, що за такої конфігурації осадження плівок (пластини Si розташовані в реакторі вертикально, перпендикулярно до напрямку потоку газової суміші) зворотна поверхня пластин Si буде знаходитись у зоні розрідження. І чим ближче до центра пластини, тим тиск потоку газу буде меншим. Саме тому товщина плівки зростає від центра пластини до її краю. Такий висновок цілком узгоджується з результатами досліджень у праці [10], у якій досліджували плівки a-SiN_x:H, одержані методом плазмохімічного осадження (PECVD – plasma enhanced chemical vapor deposition). Подібного результату можна досягнути і внаслідок зменшення температури осадження плівки [21]. Однак у нашому випадку температура в реакторі була приблизно однаковою в усьому об'ємі, тому цей чинник у даному разі не міг бути причиною такого ефекту. Отже, як показує рис.2, у міру зростання тиску газової суміші товщина плівки збільшується, тобто, зростає швидкість осадження плівок. При цьому змінюється також хімічний склад плівки. На підставі зміни показника заломлення (рис.2) можна стверджувати, що спочатку відбувається плавний перехід від структури a-SiN_x:H (з надлишком азоту N у порівнянні з Si₃N₄, $x > 4/3$) до стехіометричного складу (Si₃N₄), а потім і до структури з деяким надлишком кремнію Si ($x < 4/3$). Таким чином, застосування комбінованої оптичної методики дає змогу

контролювати технологічний процес осадження плівок нітриду кремнію і, у разі необхідності, вносити в нього корективи.

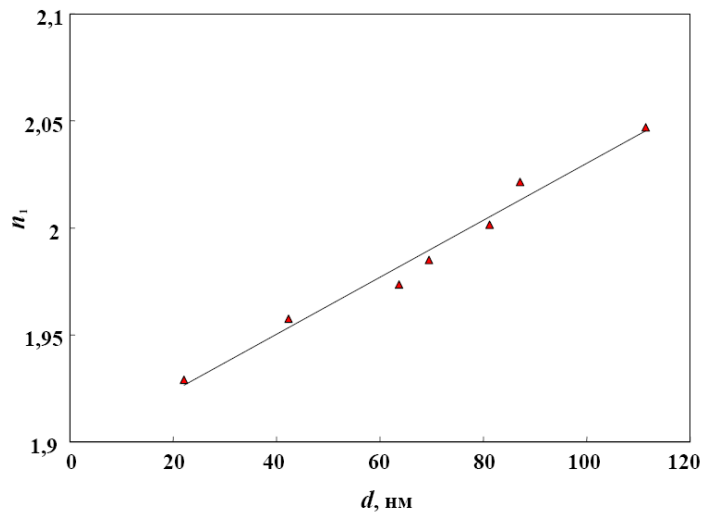


Рис. 2. Залежність показника заломлення плівки нітриду кремнію, $a\text{-SiN}_x\text{:H}$, від товщини плівки, $n_1 = f(d)$, одержана за результатами еліпсометричних вимірювань на зворотній поверхні кремнієвої пластини структури $a\text{-SiN}_x\text{:H-Si}$ (зразок №20, товщина плівки на фронтальній поверхні зразка $d=111,4 \pm 0,1$ нм, показник заломлення $n_1=2,047 \pm 0,002$).

У [15] нами був зроблений висновок, що комбінована оптична методика може бути ефективно застосована для плівок нітриду кремнію, товщина яких $d > 150$ нм. Однак результати досліджень, наведені у цій праці дають змогу уточнити граничне значення товщини плівок $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$, для якого застосування даної методики є ефективним. Як бачимо для плівок товщиною $d \approx 100$ нм у спектрі відбивання у спектральному діапазоні Spscored M40 (185-900 нм) можна чітко зафіксувати п'ять інтерференційних мінімумів і максимумів, як це, наприклад, має місце для дещо товщої плівки $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ (зразок №38, табл.4). Очевидно, що такої кількості точок цілком достатньо для висновків про відповідність структури плівки стехіометричному складу (Si_3N_4) або відхилення від нього у той чи інший бік. Теоретичний аналіз показує, що, наприклад, для плівки Si_3N_4 товщиною $d \approx 80$ нм у зазначеному спектральному діапазоні можна зафіксувати два інтерференційних максимуми і один мінімум. Зрозуміло, що для побудови повноцінної дисперсійної кривої цього дещо замало, однак основний висновок про характер залежності $n_1 = f(\lambda)$ зробити, безперечно, можна. Тому ми вважаємо, що комбінована оптична методика може бути ефективно застосована для плівок Si_3N_4 товщиною $d > 80$ нм.

Висновки.

Таким чином, результати досліджень структур $a\text{-SiN}_x\text{:H-Si}$, *по-перше*, дають змогу дещо уточнити комбіновану оптичну методику контролю фізичних параметрів тонких діелектричних плівок на поверхні монокристалічного кремнію. Як і у своєму початковому варіанті [15], дана методика складається з двох етапів. На першому етапі

виконують еліпсометричні вимірювання діелектричних плівок на поверхні напівпровідникових підкладок з **обов'язковим застосуванням багатокутової методики вимірювань**. Такий підхід дає змогу впевнено відповісти на питання про застосовність моделі “прозора оптично ізотропна плівка – поглинаюча оптично ізотропна підкладка” до одержаних у технологічному процесі структур “плівка-підкладка”, а також однозначно і точно визначити товщину плівки. На другому етапі виконують вимірювання спектрів відбивання діелектричних плівок з метою одержання виразної інтерференційної картини. *По-друге*, на підставі проведених у цій праці вимірювань можна впевнено стверджувати, що дана методика може бути ефективно застосована для плівок Si_3N_4 товщиною $d > 80$ нм.

Окрім того, результати еліпсометричних вимірювань динаміки зміни показника заломлення n_1 від товщини плівки d , виконані на зворотній поверхні кремнієвої пластини, підтвердили висновок про пряму залежність хімічного складу плівки від тиску газової суміші у технологічному процесі хімічного осадження плівок. Слід особливо підкреслити те, що основний акцент у нашій праці зроблено саме на можливості ефективного використання пропонованої комбінованої оптичної методики для технології ІМС. Можливо деякі наші висновки про хімічний склад плівок і динаміку його зміни у процесі осадження можуть бути предметом для дискусії. Однак це, на нашу думку, не зменшує ефективності застосування цієї методики у технологічному процесі виготовлення ІМС. Докладне знання всіх параметрів технологічного процесу (як то, хімічний склад і тиск газової суміші, швидкість потоку, час і температура осадження плівок) у поєднанні з даною методикою контролю дають змогу ефективно оптимізувати технологічний процес осадження діелектричних плівок.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Robertson J.* The electronic properties of silicon nitride // *Philos. Mag. B* – 1981. – Vol.44, №2. – P. 215–237.
2. *Robertson J.* Electronic structure of silicon nitride // *Philos. Mag. B* – 1991. – Vol.63, №1. – P. 47–77.
3. *Robertson J.* Defects and hydrogen in amorphous silicon nitride // *Philos. Mag. B* – 1994. – Vol.69, №2. – P. 307–326.
4. *Jun B-H. et al.* Composition, oxidation, and optical properties of fluorinated silicon nitride film by ICP enhanced CVD // *J. Mater. Res.* – 1999. – Vol.14, №3. – P. 995–1001.
5. *Технология СБИС: В 2-х кн. Кн.1.* / Под ред. С. Зи. – М.: Мир, 1986. – 404 с.
6. *Маллер Р., Кейминс Т.* Элементы интегральных схем. – М.: Мир, 1989. – 630 с.
7. *Тилл У., Лаксон Дж.* Интегральные схемы: Материалы, приборы, изготовление. – М.: Мир, 1985. – 501 с.
8. *Броудай И., Мерей Дж.* Физические основы микротехнологии. – М.: Мир, 1985. – 496 с.
9. *Ферри Д., Эйкерс Л., Гринич Э.* Электроника ультрабольших интегральных схем. – М.: Мир, 1991. – 327 с.
10. *Rahman H. U., Johnson B. C., Mccallum J. C., Gauja E., Ramer R.* Fabrication and characterization of PECVD silicon nitride for RF MEMS applications // *Microsyst. Technol.* – 2013. – Vol.19. – P. 131–136.
11. *Гриценко В. А.* Строение и структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах. – Новосибирск: Наука, 2003. – 280 с.

12. *Gritsenko V. A.* Electronic Structure and Optical Properties of Si₃N₄. // In: Silicon Nitride in Electronics. – New York: Elsevier, 1986. –P. 138–424.
13. *Гриценко В. А.* Электронная структура нитрида кремния // УФН. – 2012. – Т.182, №5. – P. 531–541.
14. Синтез, свойства и применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах. / Отв. ред. А. Л. Асеев, В. А. Гриценко. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 158 с.
15. *Белюх В., Павлик Б.* Комбінована оптична методика контролю фізичних параметрів тонких діелектричних плівок на поверхні монокристалічного кремнію // Електроніка та інформаційні технології. – 2019. – Випуск 11. – С. 128–137.
16. *Peercy P. S., Stein H. J., Doyle B. L., Picraux S. T.* Hydrogen concentration profiles and chemical bonding in silicon nitride // J. Electron. Mat. – 1979. – Vol.8, №1. – P. 11–24.
17. *Sorokin A. N., Karpushin A. A., Gritsenko V. A., Wong H.* Electronic structure of amorphous silicon oxynitride with different compositions // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol.105. – P. 073706-1–073706-4.
18. *Philipp H.R.* Optical properties of silicon nitride // J. Electrochem. Soc. – 1973. – Vol.120, №2. – P. 295–300.
19. *Dun H., Pan P., White F. R., Douse R.W.* Mechanism of Plasma Enhanced Silicon Nitride Deposition Using SiH₄/N₂ Mixture // J. Electrochem. Soc. – 1981. – Vol.128, №7. – P. 1555–1563.
20. *Olson J. M.* Analysis of LPCVD process conditions for the deposition of low stress silicon nitride. Part I: preliminary LPCVD experiments // Materials Science in Semiconductor Processing. – Vol.5. – P. 51–60.
21. *Pliskin W. A.* Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods // J. Opt. Soc. Am. – 1977. – Vol.14, №5. – P. 1064–1081.
22. *Sopori B.* Silicon Nitride Processing for Control of Optical and Electronic Properties of Silicon Solar Cells // J. Electronic Mat. – 2003. – Vol.32, №10. – P. 1034–1042.
23. *Xu G., Jin P., Tazawa M., Yoshimura K.* Optical investigation of silicon nitride thin films deposited by r.f. magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 425. – P. 196–202.
24. *Soman A., Antony A.* Broad range refractive index engineering of Si_xN_y and SiO_xN_y thin films and exploring their potential applications in crystalline silicon solar cells // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – Vol.197. – P. 181–191.

**APPLICATION OF THE COMBINED OPTICAL METHOD FOR THE STUDY
OF SILICON NITRIDE THIN FILMS ON THE SURFACE
OF MONOCRYSTALLINE SILICON**

V. Belyukh, B. Pavlyk

*Ivan Franko National University of Lviv,
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine
belyukh@electronics.lnu.edu.ua*

In this work, the combined optical technique is used to study the structures of a-SiN_x:H – Si. Thin films of silicon nitride, a-SiN_x:H, were obtained by chemical vapor deposition (CVD). The films were deposited on substrates of single-crystal Si at a temperature of ≈1000 °C from a gas mixture of silane,

SiH₄, and ammonia, NH₃, and the working carrier-gas N₂. After precipitation, the films were annealed to reduce the concentration of bound hydrogen. The thickness range of the studied films of silicon nitride was 100-140 nm. Ellipsometric measurements were performed on a laser ellipsometer LEF-3M-1 ($\lambda = 632.8$ nm). The reflection spectra of the investigated films were measured on a Specord M40 spectrophotometer in the spectral range of 185-900 nm. The results of studies of a-SiN_x:H – Si structures make it possible, first, to somewhat refine the combined optical method for monitoring the physical parameters of thin dielectric films on the surface of single-crystal silicon. As in its original version, this method consists of two stages. In the first stage, ellipsometric measurements of dielectric films on the surface of semiconductor substrates are performed with the obligatory use of a multi-angle measurement technique. This approach allows us to confidently answer the question of the applicability of the model "transparent optically isotropic film - absorbing optically isotropic substrate" to the obtained in the technological process structures "film-substrate", as well as unambiguously and accurately determine the film thickness. In the second stage, the reflection spectra of the dielectric films are measured in order to obtain a clear interference pattern. Secondly, on the basis of the measurements carried out in this work, it is safe to say that this technique can be effectively applied to Si₃N₄ films with a thickness of $d > 80$ nm. In addition, the results of ellipsometric measurements of the dynamics of change of refractive index n_1 from film thickness d , performed on the inverse surface of the silicon wafer partially covered with an inhomogeneous silicon nitride film, confirmed the conclusion that the chemical composition of the film directly depends on the gas mixture pressure in the chemical deposition process. In particular, it is shown that the decrease in the pressure of the gas mixture leads to the deposition of a-SiN_x:H films with a deviation from the stoichiometry in the direction of increasing the molar fraction of nitrogen N ($x > 4/3$), and possibly hydrogen H. It should be emphasized that the main emphasis in our work is on the possibility of effective use of the proposed combined optical technique for microchip technology. Perhaps some of our conclusions about the chemical composition of films and the dynamics of its change during deposition can be the subject of discussion. However, this, in our opinion, does not reduce the effectiveness of the application of this method in the technological process of manufacturing microchips. Detailed knowledge of all process parameters (such as chemical composition and gas mixture pressure, flow rate, time and temperature of film deposition) in combination with this control technique allows to effectively optimize the technological process of dielectric film deposition.

Key words: thin dielectric films, ellipsometry, interference, dispersion of the refractive index, silicon nitride

Стаття: надійшла до редакції 12.05.2020,
доопрацьована 25.05.2020,
прийнята до друку 26.05.2020