

Влияние электронного облучения на характеристики плёнок нитрида кремния

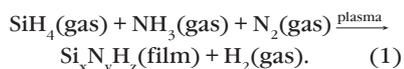
Анна Дедкова, Николай Дюжев, Валерий Киреев, Дмитрий Новиков, Николай Патюков (Москва)

В статье приведены результаты исследования изменения физических характеристик и химического состава плёнок нитрида кремния, осаждённых в плазмоактивируемом силаново-аммиачном процессе, под воздействием электронного облучения различной энергии с дозой 27,1 мкКл. Показано, что электронное облучение не изменяет толщину плёнок нитрида кремния, но приводит к уменьшению показателя преломления и уменьшению содержания кремния на облучённых участках плёнки нитрида кремния. Эти факты необходимо учитывать при проведении электронно-микроскопических исследований и плазменных обработок плёнок нитрида кремния.

Причинами написания настоящей статьи послужили многочисленные экспериментально зафиксированные случаи изменения физико-химических характеристик диэлектрических плёнок под воздействием электронного облучения, как при их обработке в газоразрядной плазме, так и в процессе их электронно-микроскопических исследований [1, 2].

В качестве объекта исследований в настоящей работе была выбрана плёнка нитрида кремния (Si_3N_4) толщиной 0,12 мкм, осаждённая на слой термического оксида кремния (SiO_2) толщиной 0,6 мкм, сформированного на тестовой пластине монокремния КДБ-12 (100) диаметром 150 мм.

Плёнка нитрида кремния осаждалась в плазмоактивируемом силаново-аммиачном процессе при пониженном давлении [3, 4]:



Этот процесс проводился на установке Concept-One компании Novellus Systems Inc. (США) при следующих значениях операционных параметров:

- рабочее давление – 372 Па (2,8 мм рт. ст.);
- газ-носитель – азот (N_2);
- температура – 350°C;
- расходы компонентов газовой смеси: $Q(\text{N}_2) = 1$ л/мин; $Q(\text{SiH}_4) = 0,28$ л/мин; $Q(\text{NH}_3) = 1,8$ л/мин;
- мощность высокочастотного (HF, High Frequency) с частотой 13,56 МГц плазменного генератора – $W(\text{HF}) = 320$ Вт;

- мощность низкочастотного (LF, Low Frequency) перестраиваемого с частотами (100–400) кГц плазменного генератора – $W(\text{LF}) = 480$ Вт.

В химической реакции (1) указана общая формула $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ плёнки нитрида кремния, которая может содержать от 10 до 20 атомных процентов (at %) водорода в виде связей Si–H и N–H [3]. Но для простоты и наглядности плёнка нитрида кремния в настоящей статье будет обозначаться формулой Si_3N_4 . Однако при анализе изменения состава плёнки нитрида кремния под воздействием электронного облучения будет учитываться содержание водорода в её составе.

В указанном режиме на пластине была осаждена плёнка нитрида кремния, которая имела следующие характеристики:

- неравномерность по толщине $\leq 4,5\%$ (3σ) по диаметру 150 мм;
- показатель преломления $n(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1,964 \pm 0,002$;
- плотность $\rho(\text{Si}_3\text{N}_4) = 2,65 \pm 0,15$ г/см³.

Следует отметить, что плотность слоя термического оксида кремния $\rho(\text{SiO}_2)$, на который осаждалась плёнка Si_3N_4 , составляла $2,2 \pm 0,1$ г/см³, а его показатель преломления $n(\text{SiO}_2) = 1,45 \pm 0,01$.

На установке прецизионной лазерной маркировки МЛП2-002-А с помощью процесса лазерной абляции в центре тестовой кремниевой пластины была сформирована метка, показанная на рисунке 1. Метка состоит из четырёх квадратов 1, 2, 3 и 4 размером 345 × 345 мкм, расположенных внутри большого квадрата размером 790 × 790 мкм.

Кроме того, на рисунке 1 показаны области 5 и 6, расположенные в 10 мм соответственно справа и слева от боковых границ большого квадрата.

Облучение электронами плёнки Si_3N_4 проводилось в центральных областях квадратов 2 и 4 размером (120 × 240) мкм, на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV компании JEOL Co (Япония) при давлении 10^{-3} Па ($7,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.). Центральная область квадрата 2 облучалась электронным пучком с энергией $E_{2e} = 5$ кэВ, током $I_{2e} = 5$ нА в течение периода времени $t_2 = 1,5$ часа. Следовательно, доза облучения области $D_{2e} = 27,1$ мкКл. Центральная область квадрата 4 облучалась электронным пучком с энергией $E_{4e} = 10$ кэВ, током $I_{4e} = 5$ нА в течение периода времени $t_4 = 1,5$ часа. При этом доза облучения области $D_{4e} = 27,1$ мкКл.

Согласно [5], проекция пробега электронов в поликристаллических и аморфных материалах на нормаль к их поверхности R_{ep} (глубина проникновения электронов в материал с плотностью ρ до их остановки) определяется по экспериментальной формуле:

$$R_{ep} [\text{мкм}] = (0,064 / \rho [\text{г/см}^3]) \times E_e^{1,68} [\text{кэВ}]. \quad (2)$$

Для квадрата 2 пробег электронов с энергией $E_{2e} = 5$ кэВ в слое нитрида кремния с плотностью $\rho(\text{Si}_3\text{N}_4) = 2,65$ г/см³ составит $R_{2ep} = 0,36$ мкм, т.е. электроны пролетят через весь слой Si_3N_4 толщиной 0,12 мкм и ещё пройдут в слой оксида кремния толщиной 0,6 мкм и плотностью 2,2 г/см³ на глубину около 0,3 мкм.

Для квадрата 4 электронов с энергией $E_{4e} = 10$ кэВ в слое нитрида кремния с плотностью $\rho(\text{Si}_3\text{N}_4) = 2,65$ г/см³ составит $R_{4ep} = 1,16$ мкм, т.е. электроны пролетят через весь слой Si_3N_4 толщиной 0,12 мкм, через весь слой SiO_2 толщиной 0,6 мкм и плотностью 2,2 г/см³ и войдут в слой монокремния с плотностью 2,42 г/см³ на глубину около 0,5 мкм.

Аналогичные результаты по расчёту глубины проникновения электронов

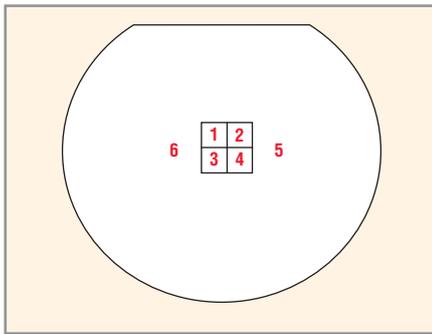


Рис. 1. Нумерация областей электронного облучения (2 и 4) и областей исследований (1–6)

с энергией в диапазоне 0,5...3000 кэВ в материалы с плотностью ρ даёт эмпирическая формула [6]:

$$R_{ep} [\text{мкм}] = (0,1 / \rho [\text{г/см}^3]) \times E_c^{1,5} [\text{кэВ}]. \quad (3)$$

В связи с тем, что энергия облучающих центральную область квадрата 4 электронов в два раза больше, чем энергия электронов, облучающих аналогичную область квадрата 2, то скорость их движения в слое Si_3N_4 квадрата 4, исходя из уравнения [7]:

$$v_{4e} = (E_{4e} / E_{2e})^{1/2} \times v_{2e}, \quad (4)$$

больше в $(2)^{1/2} = 1,4$, т.е. $v_{4e} = 1,4 \cdot v_{2e}$.

Поэтому эффективное время воздействия электронов, а, следовательно, и доза воздействия, на слой нитрида кремния (время пролёта электронов через слой) в квадрате 2 будет больше, чем в квадрате 4, т.е. $t_{2ef} = 1,4 \times t_{4ef}$ и $D_{2cef} = 1,4 \times D_{4cef}$. Но следует помнить, что электроны с большей энергией имеют меньшую длину волны, и обладают большей способностью к разрыву химических связей при взаимодействии с различными материалами.

Для электронов в качестве длины волны используется длина волны де Бройля, которая определяется по формуле [8, 9]:

$$\lambda_e = \lambda_B = h / (2m_e \times E_e)^{0,5}, \quad (5)$$

где $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Дж \times с – постоянная Планка; $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$ кг и $e = 1,602 \times 10^{-19}$ Кл – масса покоя и заряд электрона; E_e – энергия электронов в эВ.

Подставляя и сокращая значения постоянных, и преобразовав формулу (5) для практически удобных единиц измерения, можно получить выражение для длины волны электронов в нанометрах[7]:

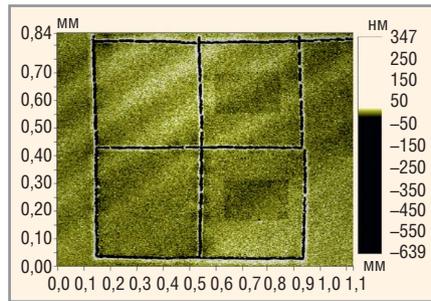


Рис. 2. Визуализация областей электронного облучения в квадратах 2 и 4 на оптическом профилометре в режиме VSI

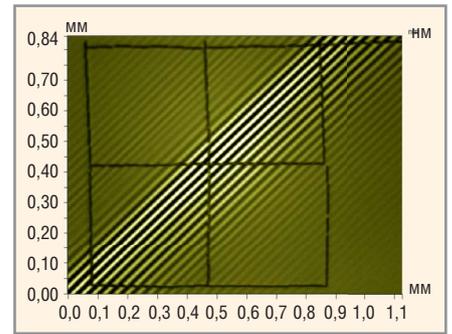


Рис. 3. Изображение интерференционных полос в квадратах 1–4

$$\lambda_e = 1,23 / (E_e)^{0,5} [\text{нм}], \quad (6)$$

где E_e – энергия электронов в эВ. Например, $\lambda_e = 0,017$ нм при $E_e = 5$ кэВ, а $\lambda_e = 0,012$ нм при $E_e = 10$ кэВ.

В отличие от оптического, экстремального ультрафиолетового (ЭУФ) и рентгеновского излучений поток электронов не является электромагнитным излучением. Электрон несёт заряд, что позволяет формировать (фокусировать) и отклонять пучок электронов с помощью электрических и магнитных полей, генерируемых электронно-оптическими системами.

При попадании быстро движущихся электронов в слой любого твёрдого молекулярного материала они теряют часть своей кинетической энергии за счёт электростатического взаимодействия с электронами, входящими в состав молекул материала. При этом происходит: либо выбивание молекулярных электронов, т.е. ионизация молекул, либо переход молекулярных электронов на более высокую орбиту, т.е. возбуждение молекул. Ионизированные и возбуждённые молекулы облучаемого электроном материала диссоциируют и образуют свободные радикалы.

Таким образом, первичное воздействие электронов на твёрдый материал, например слой нитрида кремния, проявляется в образовании в его объёме ионов, а также свободных атомов и радикалов. Эти активные группы в дальнейшем вступают в реакции между собой или диффундируют и десорбируются из облучённого слоя. В зависимости от структуры и химического состава материала, они могут образовывать новые молекулы, как с большим, так и с меньшим стехиометрическим соотношением компонент по сравнению с молекулами необлучённого материала.

На рисунке 2 указанные области облучения электронами были визуализированы с помощью оптического профилометра Wyko NT 9300 компании Veeco (США) в режиме вертикальной сканирующей интерферометрии (Vertical Scanning Interferometry, VSI).

При этом, как показано на рисунке 3, сдвига интерференционных полос при переходе с необлучённых электронами областей на облучённые области не наблюдается, т.е. они имеют одинаковую толщину и не формируют между собой ступеньку.

Дальнейшая проверка наличия или отсутствия рельефа между облучёнными и необлучёнными электронами областями в квадратах 2 и 4 проводилась с помощью контактного профилометра Alpha Step 200 компании KLA-Tencor Corporation (США). На рисунке 4 показаны направления, участки и результаты сканирования в квадратах 2 и 4 между облучёнными и необлучёнными электронами областями.

Рисунки наглядно показывают отсутствие ступеньки рельефа между облучёнными и необлучёнными электронами областями в квадратах 2 и 4, а это означает, что оптический контраст между этими областями должен быть связан с изменениями оптических свойств слоя нитрида кремния при электронном облучении. Наличие больших случайных пиков на сканах связано с дефектами, привносимыми на поверхность плёнки в процессе формирования метки на тестовой пластине.

Определение толщин слоёв двуокиси и нитрида кремния, а также показателя преломления слоя нитрида кремния $n(\text{Si}_3\text{N}_4)$ на облучённых и необлучённых электронами исследуемых областях кремниевой пластины, проводилось на сканирующем спектральном эллипсометре Auto SE компании HORIBA Scientific (Япония). Полученные результаты сведены в таблице 1.

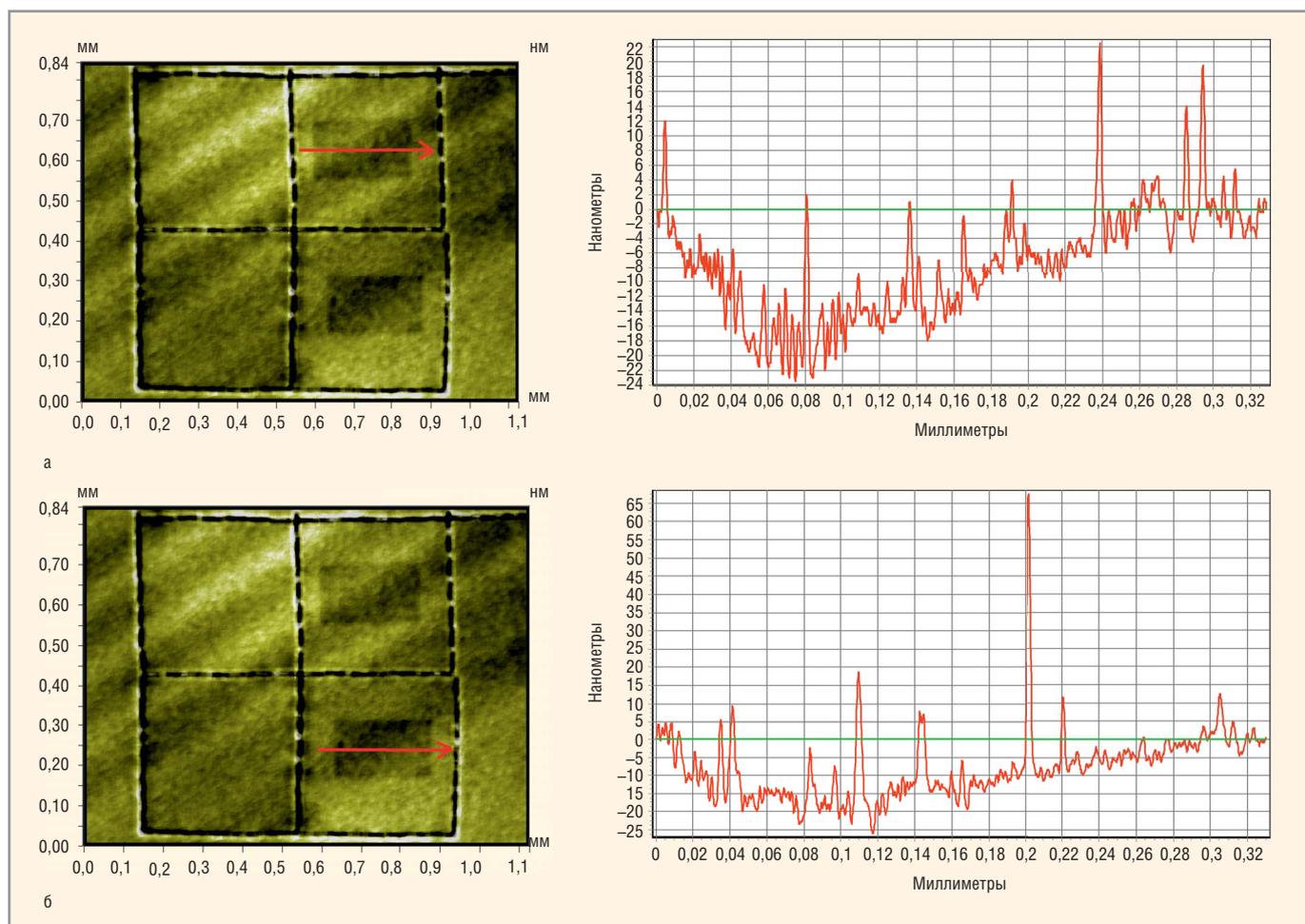


Рис. 4. Области электронного облучения и результаты исследований плёнки нитрида кремния на тестовой пластине: а – положение и направление сканирования иглой контактного профилометра Alpha Step 200, отмеченное красной стрелкой в квадрате 2 по области электронного облучения, и результаты этого сканирования; б – положение и направление сканирования иглой контактного профилометра Alpha Step 200, отмеченное красной стрелкой в квадрате 4 по области электронного облучения, и результаты этого сканирования

Из данных таблицы 1 видно, что значения коэффициента преломления облучённой плёнки Si_3N_4 в квадратах 2 и 4 на две сотые величины меньше значений $n(Si_3N_4)$ необлучённой плёнки Si_3N_4 в квадратах 1 и 3 и в областях 5 и 6 (см. рис. 1), при точности метода $\pm 0,001$. Уменьшение показателя преломления облучённых элект-

ронами областей плёнки нитрида кремния однозначно свидетельствует о снижении в нём относительной концентрации атомов кремния и повышении относительной концентрации атомов азота [4].

Определение химического состава на облучённых и необлучённых электронами областях плёнки нитрида крем-

ния на тестовой кремниевой пластине проводилось методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV компании JEOL Co (Япония). Полученные результаты сведены в таблице 2.

Данные таблицы 2 показывают, что в облучённой электронами области 4 атомная концентрация кремния в среднем на 10% меньше, а атомная концентрация азота в среднем на 10% больше по сравнению с необлучённой областью 5. Этот факт наиболее логично может быть объяснён с привлечением атомов водорода, содержащихся в плёнке нитрида кремния, но не фиксируемых энергодисперсионным рентгеновским микроанализом.

Действительно, под воздействием электронного облучения происходит разрыв связей Si–H и N–H, содержащихся в плёнке нитрида кремния. Энергия разрыва связи Si–H составляет 3,09 эВ, а связи N–H – 3,42 эВ [4]. В результате маленькие и подвижные освобождён-

Таблица 1. Значения толщин слоёв двуокиси $d(SiO_2)$ и нитрида $d(Si_3N_4)$ кремния, а также показателя преломления слоя нитрида кремния $n(Si_3N_4)$ на облучённых и необлучённых электронами исследуемых областях кремниевой пластины

Область исследования	Толщина слоя двуокиси кремния $d(SiO_2)$, Å	Толщина слоя нитрида кремния $d(Si_3N_4)$, Å	Показатель преломления слоя нитрида кремния $n(Si_3N_4)$, б/р
1 (необлучённая)	6277 ± 3	1234 ± 3	1,966 ± 0,001
2 (облучённая)	6274 ± 3	1236 ± 3	1,942 ± 0,001
3 (необлучённая)	6275 ± 3	1235 ± 3	1,966 ± 0,001
4 (облучённая)	6278 ± 3	1233 ± 3	1,944 ± 0,001
5 (необлучённая)	6285 ± 4	1236 ± 4	1,962 ± 0,001
6 (необлучённая)	6269 ± 4	1234 ± 4	1,962 ± 0,001

ные атомы водорода быстро покидают плёнку нитрида кремния, а более крупные и медленные атомы азота захватываются свободными связями кремния. Таким образом, за счёт ухода атомов водорода снижается относительная концентрация атомов кремния и повышается относительная концентрация атомов азота в плёнке нитрида кремния.

Так как энергия электронов, облучивших область 2, в два раза ниже, чем энергия электронов, облучивших область 4, то в области 2 произойдёт меньшее количество разрывов водородных связей. Следовательно, меньше атомов водорода уйдёт из плёнки нитрида кремния, и поэтому относительная концентрация атомов кремния снизится меньше, а относительная концентрация атомов азота возрастёт меньше в области 2, чем в области 4. И этот экспериментальный факт наблюдается в таблице 2.

Изменения химического состава в облучённых электронами областях плёнки нитрида кремния практически не распространяются за пределы облучённых областей. Как показано в таблице 2, несмотря на эффекты:

- электростатического расталкивания электронов при заряде диэлектрической плёнки нитрида кремния,
- рассеяния пучка электронов в толщине этой плёнки,
- отражения электронов от границ раздела слоёв,

уже на расстояниях 5 мкм от облучаемых областей химический состав плёнки нитрида кремния практически стабилизируется и незначительно отличается от химического состава не облучаемой плёнки.

В заключение следует отметить следующий факт, что в отличие от водородосодержащих плёнок нитрида и оксида кремния, осажждённых в низкотемпературных плазмохимических процессах, плёнки нитрида и оксида кремния, сформированные в высокотемпературных процессах, практически не содержат в своём составе атомов водорода [3, 4]. Для таких высокотемпературных плёнок Si₃N₄ и SiO₂ электронное облучение приводит к росту в них концентрации кремния и снижению концентрации соответственно азота и кислорода, а, следовательно, к увеличению скорости травления облучённых электронами участков этих плёнок в жидкостных химических травителях, например, на основе плавиковой кислоты [1].

Авторы выражают свою благодарность начальнику участка диффузии и осаждения слоёв А.П. Онуфриенко за помощь в осаждении плазмохимических плёнок нитрида кремния.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение №14.578.21.0001, уникальный идентификатор RFMEFI57814X0001) с использованием оборудования Центра кол-

лективного пользования «Микро-системная техника и электронная компонентная база».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Simon J.F., Johnson J.E., O'Keeffe T.W.* Method and Apparatus for Selective Etching of Insulating Layers. Patent USA. Class 148-187. №3580749. The priority date 13.10.1968.
2. Вопросы плёночной электроники. Сборник статей. М. «Светское радио». 1966. 472 с.
3. *Киреев В.Ю., Столяров А.А.* Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. М. «Техносфера». 2006. 192 с.
4. Плазменная технология в производстве СБИС. Пер. с англ. Под редакцией Айнспрука Н. и Брауна Д. М. «Мир». 1987. 469 с.
5. *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких плёнок. Пер. с англ. М. «Мир». 1989. 344 с.
6. *Коваленко В.Ф.* Теплофизические процессы и электровакуумные приборы. М. «Советское радио». 1975. 215 с.
7. *Киреев В.Ю.* Нанотехнологии в микроэлектронике. Нанолитография – процессы и оборудование. Долгопрудный. Издательский Дом «Интеллект». 2016. 320 с.
8. Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology. Edited by Y. Nishi and R. Doering. Marcell Dekker Inc. N.Y. USA. Second Edition. 2008. 1722 pp.
9. Handbook of Photomask Manufacturing Technology. Edited by S. Rizvi. CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton. 2005. 632 pp.



Таблица 2. Элементный химический состав плёнки нитрида кремния, облучённой и необлучённой электронами в различных областях тестовой пластины (см. рис. 1 и 2)

Область исследования	Химический элемент	Атомный номер, Z	Весовые проценты wt, %	Атомные проценты at, %	Среднее квадратическое отклонение σ (wt, %)
5 необлучённая	Углерод	6	0,77	1,31	0,26
	Азот	7	35,44	51,37	6,65
	Кислород	8	2,25	2,85	0,59
	Кремний	14	61,54	44,48	7,96
4 облучённая	Углерод	6	1,90	2,96	0,44
	Азот	7	45,80	61,08	6,93
	Кислород	8	2,35	2,74	0,54
	Кремний	14	49,95	33,22	5,20
4 необлучённая 5 мкм от облучённой	Углерод	6	0,58	0,97	0,21
	Азот	7	36,88	52,94	6,46
	Кислород	8	2,44	3,06	0,60
	Кремний	14	60,10	43,03	7,23
2 облучённая	Углерод	6	1,67	2,65	0,41
	Азот	7	43,09	58,65	6,77
	Кислород	8	2,35	2,80	0,55
	Кремний	14	52,88	35,90	5,70
2 необлучённая 5 мкм от облучённой	Углерод	6	0,67	1,10	0,23
	Азот	7	38,07	54,19	6,59
	Кислород	8	2,28	2,84	0,57
	Кремний	14	58,98	41,87	6,99