

Исследование влияния атомарного состава на скорость плазмохимического травления нитрида кремния в силовых транзисторах на основе AlGaIn/GaN-гетероперехода

© В.И. Гармаш¹, В.Е. Земляков², В.И. Егоркин², А.В. Ковальчук², С.Ю. Шаповал²

¹ Национальный исследовательский университет „Московский институт электронной техники“, 124498 Москва, Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

E-mail: garmashvalentine@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 марта 2020 г.

В окончательной редакции 31 марта 2020 г.

Принята к публикации 31 марта 2020 г.

Исследовано влияние атомарного состава на скорость плазмохимического травления нитрида кремния в силовых транзисторах на основе AlGaIn/GaN-гетероперехода. Показано, как от конфигурации вхождения примесных атомов водорода в молекулярную структуру осажденного в плазме слоя нитрида кремния зависит последующий процесс его плазмохимического травления. Исследована зависимость скорости травления от параметров технологического процесса (рабочее давление в камере, мощность генератора плазмы, потоки рабочих газов, температура осаждения). Показано, что скорость травления пленки $H_xSi_rN_zH_y$ не зависит напрямую от содержания водорода, но существенно зависит от соотношения [Si–H]/[N–H]-связей. Скорость травления $H_xSi_rN_zH_y$ в плазме высокой плотности при малых мощностях значительно меньше зависит от конфигурации водородных связей, чем скорость травления этого диэлектрика в буферном травителе.

Ключевые слова: плазмохимическое травление, плазмохимическое осаждение, нитрид кремния, ИК-фурье-спектроскопия, водородные связи.

DOI: 10.21883/FTP.2020.08.49646.9398

1. Введение

Осаждение и травление плазмохимического нитрида кремния — это одна из самых важных технологических операций в производстве силовых транзисторов на основе AlGaIn/GaN на кремнии. Слои нитрида кремния применяются при изготовлении конденсаторов [1], межслойной изоляции [2], герметизации (гидроизолирующие слои) [3], временных (жертвенных) [4] и пассивирующих [5,6] слоев. Особую роль нитрид кремния играет в пассивации поверхности транзисторов на основе гетероперехода [5]. Недотрав или перетрав диэлектрика под затвором резко ухудшает свойства транзистора. Ранее для получения топологического рисунка в таких слоях использовались процессы жидкостного травления, позднее стали активно использовать сухое плазменное травление. Несомненными преимуществами жидкостного способа травления являются: низкая стоимость технологического оборудования, высокая производительность, хорошая селективность. При плазменном травлении есть возможность быстро начинать и останавливать процесс, в то время как при жидкостном травлении погружение и извлечение пластин из раствора приводят к возникновению градиента толщин. Использование лазерных интерферометров при плазменном травлении позволяет точно определить момент окончания процесса, в реальном времени контролировать глубину и скорость травления.

Также плазменное травление менее чувствительно к небольшим изменениям температуры подложки. Что в сумме обеспечивает высокую воспроизводимость и высокую точность задания топологических норм при изготовлении затворов полевых транзисторов, обкладок конденсаторов и слоев пассивации.

В ряде работ уже показано, что слои, полученные в результате плазменного осаждения, содержат большое количество примесей, и зачастую эти примеси определяют оптические, электрические, механические и химические свойства диэлектрических покрытий [7–9]. Исследования таких слоев методами эллипсометрии, инфракрасной ИК-фурье-спектроскопии, вторично-ионной масс-спектроскопии (ВИМС) показали, что основной примесью в плазмохимическом нитриде кремния является водород, и в зависимости от параметров процесса его содержание может достигать до десятков процентов [10]. Удобно при исследовании свойств плазмохимического нитрида кремния использовать формулу $H_xSi_rN_zH_y$ и индексы x, y, z, r записывать в атомарных процентах, так что $x + y + z + r = 1$. Авторы работы [10] ввели формулу для нитрида кремния, именно как $H_xSi_rN_zH_y$, с точки зрения различного влияния водорода H_x , связанного с кремнием, и водорода H_y , связанного с азотом, на основные свойства нитрида.

В работе [9] мы рассматривали влияние условий осаждения нитрида кремния на скорость его химического

травления. В данной работе мы рассмотрим влияние примесных атомов водорода в зависимости от конфигурации их вхождения в молекулярную структуру на процесс плазмохимического травления слоев нитрида кремния, полученных при различных параметрах плазменного осаждения.

2. Экспериментальное оборудование и методики научных исследований

В нашей работе для применения слоев нитрида кремния в качестве диэлектрика в силовых транзисторах мы вначале исследовали эти слои, осажденные разными способами и осажденные на оборудовании от разных производителей. Оказалось, что слои, осажденные в стандартных процессах и показавшие на эллипсометрических измерениях одинаковый показатель преломления, имеют разную скорость химического и плазмохимического травления. Для исследования этого явления мы рассчитывали атомарный состав слоев нитрида кремния посредством математической обработки ИК-фурье-спектров, сканированных с осажденных образцов. Сканирование спектров проводилось на современном ИК-фурье-спектрометре профессионального класса. В работе [11] представлены данные о величинах коэффициентов экстинкции полос ИК-поглощения. В работе [12] разработано математическое обеспечение, позволяющее использовать данные ИК-спектрометрии для расчета процентного атомарного состава в слоях нитрида кремния $H_xSi_rN_zH_y$ субмикронной толщины (500–3000). В данной работе ИК-спектры представлены с нормировкой основного пика в спектрах на единицу оптической плотности $A_{max} = 1$. Автором работы [12] было введено для таких спектров название: Инфра Красный Спектр Абсолютный Нормализованный (ИКСАН). Было рассчитано содержание атомов O, Si, N и атомов водорода H_x , H_y на соответствующих химических связях. Видно, что в отличие от пиролитического нитрида кремния плазмохимический нитрид кремния содержит несколько десятков процентов водорода. Водород, в зависимости от условий плазмохимического осаждения, связан на атомах кремния и азота в различных процентных соотношениях (рис. 1). Стрелками на рис. 1 указаны положения полос валентных (вал.) и деформационных (деф.) колебаний химических связей.

Для плазмохимического осаждения использовалась установка PECVD Corial D250 фирмы Corial. Камера нанесения основана на концепции высокотемпературного изотермического реактора, находящегося внутри вакуумной камеры. Во время процесса давление в вакуумной камере намного ниже, чем в реакторе, и не происходит загрязнения наносимой пленки диэлектрика кислородом от холодных стенок камеры. Таким образом, подложкодержатель и реактор оказываются в термостате с контролем температуры подложки $\pm 1^\circ\text{C}$. Толщина диэлектрика измерялась в процессе осаждения, при помощи

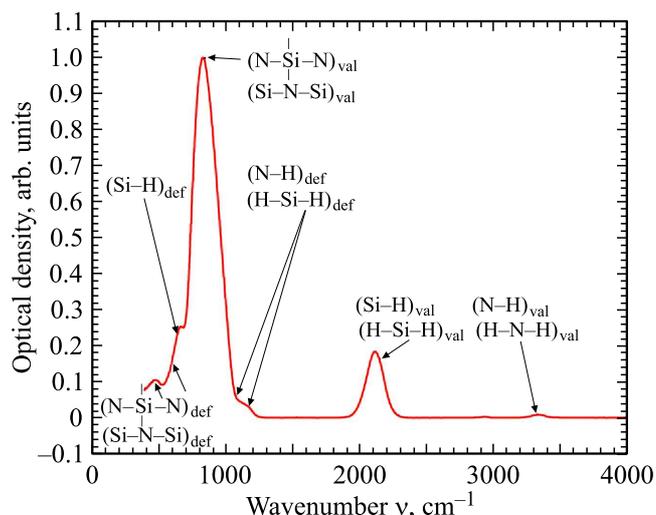


Рис. 1. ИКСАН плазмохимического нитрида кремния $H_xSi_rN_zH_y$. Атомарный состав: $[H_x] = 35.1\%$, $[H_y] = 1.6\%$, $[H] = 36.7\%$, $[Si] = 31.9\%$, $[N] = 31.4\%$.

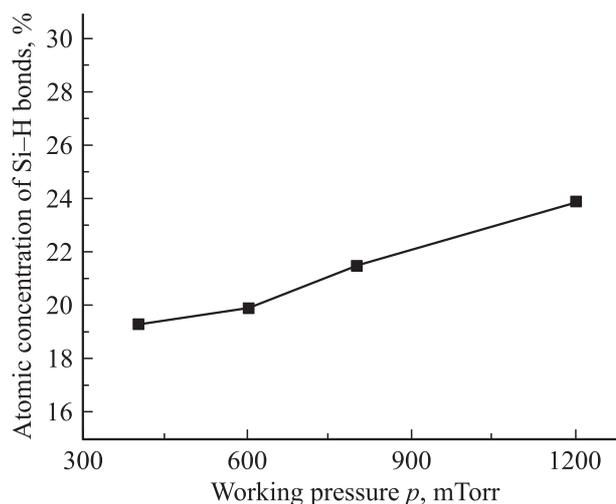


Рис. 2. Зависимость содержания Si–H-связей от рабочего давления в камере.

автоматического лазерного датчика окончания процесса (EPD) с CCD камерой Horiba JobinYvon. Для осаждения нитрида кремния использовалась смесь газов NH_3 , N_2 , SiH_4 переменного состава. Диэлектрические слои, полученные из разных смесей, обладают разной стехиометрией, различными электрическими, химическими, оптическими и механическими свойствами. Кроме этого на стехиометрию и свойства слоя оказывают влияние соотношение потоков рабочих газов, температура и давление в реакторе, мощность RF-генератора [9,13,14].

Содержание Si–H-связей в слое зависит от рабочего давления (рис. 2) и мощности (рис. 3) за счет того, что энергия диссоциации N_2 и NH_3 выше, чем у SiH_4 . Увеличение диссоциации N_2 и NH_3 на высокой мощности

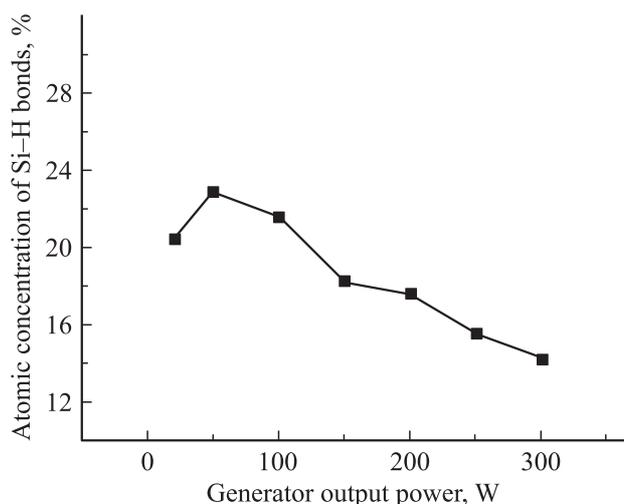


Рис. 3. Зависимость содержания Si–H-связей от выходной RF мощности генератора.

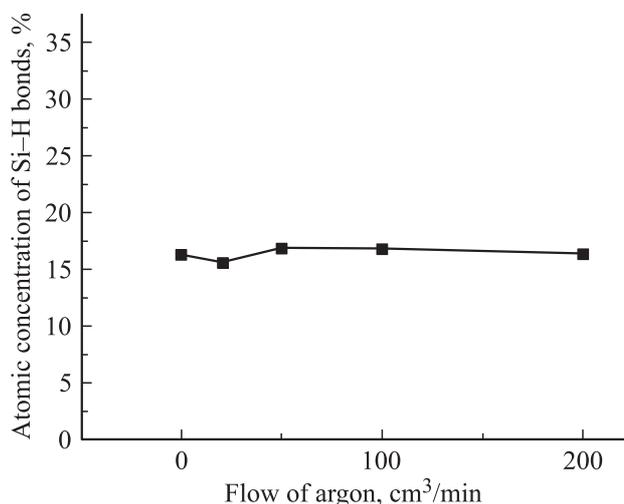


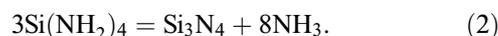
Рис. 4. Зависимость содержания Si–H-связей от потока аргона в процессе осаждения.

будет давать больше химически активного азота, таким образом повышается вклад азотосодержащих радикалов в кинетику плазмохимического процесса.

Добавление аргона в процессе плазмохимического осаждения нитрида кремния практически не оказывает влияние на содержание Si–H-связей в пленке (рис. 4). Однако добавлять аргон имеет смысл для повышения безопасности, чтобы разбавить моносилан.

Мы осаждали нитрид кремния из смеси SiH_4/NH_3 с добавкой N_2 . Подобные пленки по сравнению с полученными из смеси SiH_4/N_2 обладают лучшими диэлектрическими свойствами [15]. В смеси с NH_3 весь SiH_4 должен превращаться в тетрааминсилан $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ и радикалы триаминсилана $^*\text{Si}(\text{NH}_2)_3$. Эти частицы адсорбируются поверхностью, на которой протекают гетерохимические реакции с образованием стехиометрического Si_3N_4 и

выделением аммиака. Ранее предполагалось, что пленка должна формироваться в ходе двух реакций [16]:



В действительности мы получаем аморфную пленку с большим содержанием водорода. Такая пленка, даже имея идеальное соотношение Si/N, равное 3/4, имеет большое количество оборванных Si–N, которые будут способствовать образованию N–H- и Si–H-связей. Причем соотношение $[\text{N–H}]/[\text{Si–H}]$ будет зависеть от соотношения Si/N. При заданной температуре осаждения содержание водорода практически не изменяется, но водород как бы перекачивается с атомов кремния на атомы азота [9]. В пленке, обогащенной азотом, будут доминировать N–H-связи, в пленке, обогащенной кремнием, доминируют Si–H-связи. Регулируя соотношение потоков рабочих газов, можно получать пленки $\text{SiN}_x\text{:H}$, обогащенные Si или N. Газофазная реакция получения нитрида кремния $\text{SiN}_x\text{:H}$ в смеси $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{N}_2$, реализуемая в условиях плазменного разряда в диапазоне температур от 200 до 350°C, записывается в виде



Процесс плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) может быть настроен так, чтобы отношение z/r концентрации z атомов N к концентрации r атомов Si в нанесенном слое нитрида кремния $\text{H}_x\text{Si}_r\text{N}_z\text{H}_y$ было бы близким к стехиометрическому отношению 4/3, как в кристаллическом нитриде кремния Si_3N_4 . Если $z/r = 4/3$, то молекулярная структура $\text{H}_x\text{Si}_r\text{N}_z\text{H}_y$ будет находиться в локальном минимуме потенциальной энергии при любой суммарной $(x+y)$ концентрации атомов H. Отклонение отношения z/r от стехиометрического отношения 4/3 более чем на 10% приведет к термодинамической нестабильности нанесенного слоя нитрида кремния [12]. Это необходимо учитывать при формировании пассивирующих слоев и диэлектриков для конденсаторов.

Процесс плазмохимического травления слоев нитрида кремния проводился на установке Corial 200L. Установка позволяет проводить как RIE процессы, так и травить пленки в режиме ICP. Камера со 100-кратным увеличением позволяет наблюдать за процессом травления с помощью монитора. Автоматический лазерный датчик окончания процесса (EPD) с CCD камерой Horiba Jobin Yvon использовался для измерения скорости травления, измерения глубины, на которую протравлена пленка, и для определения окончания процесса.

3. Экспериментальные данные и результаты научных исследований

Изучалось изменение скорости химического и плазмохимического травления слоя нитрида кремния, который

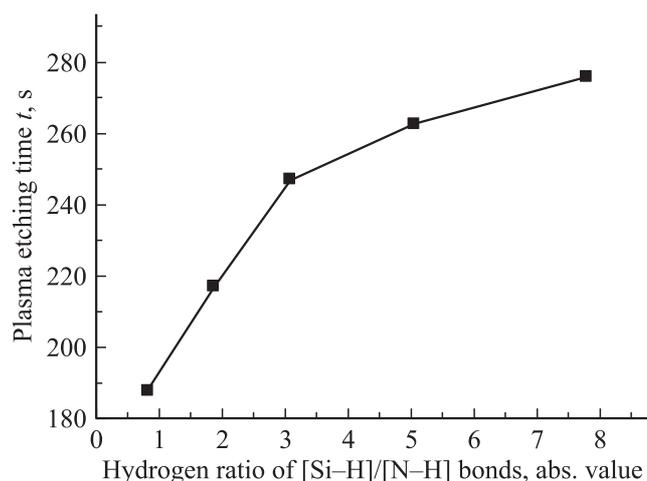


Рис. 5. Зависимость времени плазменного травления слоя $\text{H}_x\text{Si}_y\text{N}_z$, толщиной 200 нм от соотношения водородных $[\text{Si-H}]/[\text{N-H}]$ -связей. Серия измерений проводилась для пленок, осажденных при потоках аммиака от 50 до 800 $\text{см}^3/\text{мин}$.

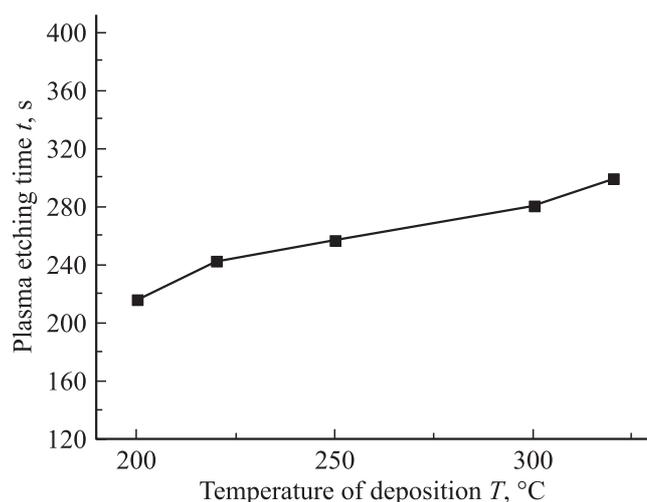


Рис. 6. Зависимость времени травления нитрида кремния толщиной 200 нм в плазме от температуры плазмохимического осаждения слоя.

был осажден на кремниевую пластину в плазмохимическом реакторе при разных параметрах процесса. На рис. 5, 6 показаны зависимости скорости и времени химического и плазмохимического травления от параметров процесса осаждения и состава слоя.

Как видно из графиков (рис. 5 и 6), скорость плазмохимического травления пленок нитрида кремния зависит как от рабочей температуры осаждения, так и от соотношения моносилана и аммиака в процессе осаждения практически в равной степени. Также из графиков видно, что скорость плазмохимического травления значительно меньше зависит от параметров процесса осаждения, чем скорость жидкостного травления в буферном травителе. Это, возможно, связано с различными меха-

низмами травления и разной ролью в этих процессах водородных связей. Так, для жидкостного травления в буферном растворе лимитирующей реакцией, вероятнее всего, является взаимодействие F^- с поверхностными группами SiNH_3^+ , прежде всего с Si-NH_3^+ -группой, и также с группой Si-NH_2^+ [17]. В то же время скорость плазмохимического травления $\text{H}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ определяется прежде всего концентрацией химически активных частиц (атомарного фтора), которая в наибольшей степени зависит от плотности плазмы [18].

Некоторые исследователи предполагали, что скорость травления $\text{H}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ возрастает с ростом концентрации водорода [13]. В действительности скорость травления плазмохимического нитрида кремния, зависит от соотношения $[\text{Si-H}]/[\text{Si-N}]$ -связей (рис. 5). Отметим также, что, хотя скорость химического травления резко падает при соотношении $[\text{Si-H}]/[\text{N-H}] > 5$ [9], при плазменном травлении подобного эффекта не наблюдается.

4. Заключение

В работе исследована зависимость скорости травления плазмохимического нитрида кремния от параметров технологического процесса его осаждения. Показано, что скорость травления пленки $\text{H}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ довольно слабо зависит от содержания водорода в слое и больше зависит от соотношения водородных $[\text{Si-H}]/[\text{N-H}]$ -связей (рис. 5). Скорости травления $\text{H}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ в плазме высокой плотности значительно меньше зависят от конфигурации водородных связей (соотношения концентраций $[\text{Si-H}]/[\text{N-H}]$), чем скорости травления в буферном травителе. Изменение скорости может достигать 50%, что объясняет разные скорости травления слоя нитрида кремния в стандартных процессах. Полученные в работе результаты особенно важны при разработке технологических процессов формирования активных областей приборов (затворов, истоков, стоков), где перетрав или недотрав диэлектрического слоя катастрофически сказывается на параметрах транзисторов и МИС.

Финансирование работы

Полученные в статье результаты исследований достигнуты в ходе реализации проекта НИУ МИЭТ с использованием мер государственной поддержки развития кооперации российских образовательных организаций высшего образования, государственных научных учреждений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства, предусмотренных постановлением Правительства Российской Федерации от апреля 2010 г. № 218.

Название проекта НИУ МИЭТ „Разработка технологии и технологическая подготовка к производству кристаллов транзисторов на основе гетероструктур нитрида галлия на подложке кремния диаметром 150 мм для силовых преобразовательных модулей“. Соглашение № 075-11-2019-068 от 26 ноября 2019 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W.-Sh. Feng, Y.J. Chen. Appl. Mech. Mater., **397-400** (2013).
- [2] S.P. Murarka, M. Eizenberg, A.K. Sinha. *Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies* (Academic Press., 2003) ISBN 978-0-12-511221-5
- [3] X. Li, X. Yin, L. Zhang, T. Pan. Mater. Sci. Eng. A, **527** (1-2), 103 (2009).
- [4] B. Zheng, C. Zhou, Q. Wang, Y. Chen, W. Xue. Adv. Mater. Sci. Eng., **2013**, 835942 (2013).
- [5] П.А. Юнин, Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, С.А. Королев, А.И. Охапкин, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин. ФТП, **49** (11), 1469 (2015).
- [6] H. Mackel, R. Ludemann. J. Appl. Phys., **92** (5): 2602 (2002).
- [7] В.А. Бабуров, В.Е. Земляков, В.А. Красник. Электрон. техн. Сер. 1. СВЧ-техника, **2** (505), 50 (2010).
- [8] W.A.P. Claassen, W.G.J.M. Valkenburg, W.M.V.D. Wijgert et al. Thin Sol. Films, **129** (3/4), 239 (1985).
- [9] В.И. Гармаш, В.И. Егоркин, В.Е. Земляков, А.В. Ковальчук, С.Ю. Шаповал. Изв. вузов. Электроника, **109**, (5), 33 (2014).
- [10] A. Kovalchuk, G. Beshkov, S. Shapoval. J. Res. Phys., **31** (1), 37 (2007).
- [11] W.A. Lanford, M.J. Rand. J. Appl. Phys., **49**, 2473 (1978).
- [12] А.В. Ковальчук, С.Ю. Шаповал, С.С. Лебедев, С.А. Стеблин, А.В. Волосов, Н.И. Каргин. *Применение ИК-Фурье спектроскопии для определения атомарного состава субмикронных слоев нитрида кремния $H_xSi_rN_zH_y$* .
- [13] L.J. Tang, Y.F. Zhu, J.L. Yang, Y. Li, W. Zhou, J. Xie et al. J. Semicond., **30** (9), 096005 (2009).
- [14] D.L. Smith. J. Vac. Sci. Technol. A, **11**, 1843 (1993).
- [15] D.L. Smith, A.S. Alimonda, C-c. Chen, H.C. Tuan. J. Electron. Mater., **19**, 19 (1990).
- [16] D.L. Smith, A.S. Alimonda, C-c. Chen, S.E. Ready, B. Wacker. J. Electrochem. Soc., **137**, 614 (1990).
- [17] D.M. Knotter, T.J.J. Denteneer. J. Electrochem. Soc., **148** (3), F43 (2001).
- [18] S.-G. Oh, K.-S. Park, Y.-J. Lee, J.-H. Jeon, H.-H. Choe, J.-H. Seo. Adv. Mater. Sci. Eng., **2014**, 608608 (2014).

Редактор А.Н. Смирнов

Investigation of the effect of atomic composition on the plasma-chemical rate etching of silicon nitride in power transistors based on AlGaN/GaN heterojunction

V.I. Garmash¹, V.E. Zemlyakov², V.I. Egorkin², A.V. Kovalchuk², S.Y. Shapoval²

¹ Moscow Institute of Electronic Technology (Technical University), National Research University of Electronic Technology (MIET), 124498 Moscow, Russia

² Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials, Russian Academy of Sciences, 142432 Moscow, Russia

Abstract The effect of atomic composition on the rate of plasma chemical etching of silicon nitride in power transistors based on an AlGaN/GaN heterojunction is studied. It is shown how the subsequent process of its plasma-chemical etching depends on the configuration of the incorporation of hydrogen impurity atoms into the molecular structure of the silicon nitride deposited in the plasma. The dependence of the etching rate on the parameters of the process (the working pressure in the chamber, the power of the plasma generator, the flow of working gases, the deposition temperature) is investigated. It was shown that the etching rate of the $H_xSi_rN_zH_y$ film does not depend directly on the hydrogen content, but significantly depends on the ratio of $[Si-H]/[N-H]$ bonds. The etching rate of $H_xSi_rN_zH_y$ in a high-density plasma at low powers is much less dependent on the configuration of hydrogen bonds than the etching rate of this dielectric in a buffer etchant.