

低温氮化硅薄膜的介电性能研究

叶 超 宁兆元 马云秀¹⁾ 沈明荣 汪 浩 甘肇强

(苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

1)(苏州市第三中学, 苏州 215005)

(1996 年 9 月 16 日收到; 1996 年 12 月 27 日收到修改稿)

研究了微波电子回旋共振等离子体化学汽相沉积低温氮化硅薄膜在 $5\text{--}10^6\text{ Hz}$ 频率范围内的介电性能. 由于低温氮化硅薄膜为具有分形结构的纳米非晶薄膜, 致使氮化硅薄膜的介电谱、损耗谱在低频区和高频区具有两种不同的分布规律. 在低频区介电谱具有 $\epsilon' \propto \omega^{n_1-1}$ 的关系, n_1 在 $0.82\text{--}0.88$ 之间, 是电子跳跃导电的结果; 在高频区介电谱具有 $\epsilon' \propto \omega^{n_2-1}$ 的关系, n_2 在 0.05 左右, 是分形结构导电的结果.

PACC: 7720; 6820; 8115H

1 引 言

由于氮化硅(SiN_x)薄膜具有绝缘性好、硬度高、化学惰性等许多优良性质, 因而在微电子器件、光电子器件、光学器件以及材料表面改性等领域, 都具有广阔的应用前景.

随着应用领域的拓展, 在低沉积温度下制备优质 SiN_x 薄膜已成为 SiN_x 薄膜技术发展的重要研究内容. 在各种薄膜制备技术中, 微波电子回旋共振(ECR)等离子体化学汽相沉积(CVD)技术具有反应基团活性好、粒子对膜的轰击损伤小、沉积的膜大面积均匀等优点, 因而成为低温(甚至接近室温)条件下沉积优质 SiN_x 薄膜的重要技术之一. 但是由于成膜技术和成膜条件的差异, ECR-CVD 低温 SiN_x 薄膜的结构与其他 SiN_x 薄膜不完全相同, 因而导致薄膜的物性存在差异. 对于微波 ECR-CVD SiN_x 薄膜, 人们已对其电学性能、光学性能、分子结构等作过较多研究^[1-6], 但关于其显微结构和介电性质的研究报道还不多见.

本文采用永磁微波 ECR-CVD 技术在近室温条件下沉积了 SiN_x 薄膜, 分析了低温 SiN_x 薄膜的结构, 测量了低温 SiN_x 薄膜的介电频率特性, 说明了导致低温 SiN_x 薄膜异常介电性能的可能原因.

2 实 验

SiN_x 薄膜是采用永磁微波 ECR-CVD 系统制备的, 该系统的特性、等离子体参数和沉积 SiN_x 薄膜的实验过程已作过详细介绍^[7,8]. 本文采用的 SiN_x 薄膜, 在沉积过程中没有加热, 但是由于粒子对基片的轰击作用, 沉积过程中基片温度稍有升高, 不超过 $73\text{ }^\circ\text{C}$

(对应于 580 W 微波功率);微波功率的变化范围为 65—580 W;气源采用高纯硅烷(浓度为 10%,用 N_2 稀释)和电子级高纯氮,实验中保持 N_2/SiH_4 气压比为 12:1;沉积气压为 8.5×10^{-2} Pa;沉积的 SiN_x 薄膜厚度在 120—180 nm 之间;基片采用(100)取向的 Si 单晶片(n 型,电阻率为 $5-8 \Omega \cdot cm$)和 NaCl 单晶的新鲜解理面。

用 Rigaku D/max-III C 型 X 射线衍射仪和 Hitachi H600 A 透射电子显微镜分析了低温 SiN_x 薄膜的结构.用 HP4192 A 低频阻抗分析仪测量了 SiN_x 薄膜的介电性能,测试频率范围为 5— 10^6 Hz;为了测量介电性能,在膜面和 Si 基片侧各蒸镀了 100 nm 厚的 Al 膜,形成良好的欧姆接触,Al 电极的面积为 $5 \times 10^{-2} cm^2$ 。

3 低温 SiN_x 薄膜的结构特征

根据透射电子显微镜(TEM)观察低温 SiN_x 薄膜显微结构的结果,发现在较高微波功率下(520 W)沉积的膜中存在分形结构,如图 1 所示,这种分形结构的分形维数为 1.45,与动力学集团凝聚模型^[9]的结果一致;并且发现在中等微波功率下(260 W)沉积

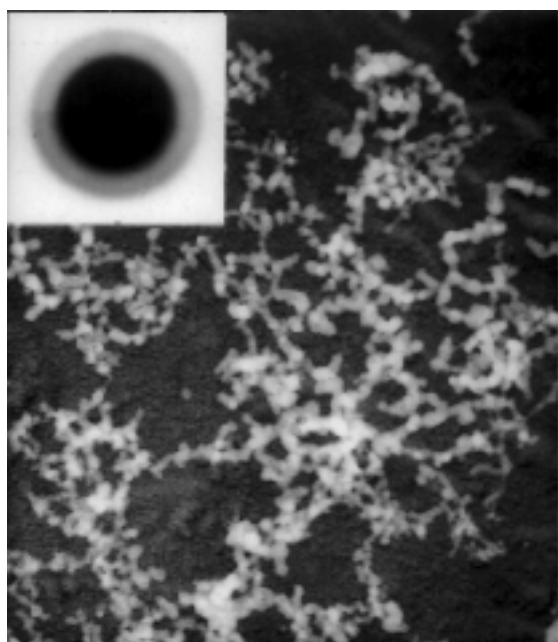


图 1 低温 SiN_x 薄膜分形结构的 TEM 照片($\times 50\,000$)和电子衍射像

的膜中存在与形成分形结构相关的 SiN_x 颗粒凝聚集团.实验结果表明:低温 SiN_x 薄膜中分形结构的形成是随着微波功率升高而形成的.微波功率的提高,将导致等离子体密度增大和电子温度升高,对于沉积 SiN_x 薄膜,这种变化将提高反应基团的活性并改变基片(和膜面)的表面状态,从而影响 SiN_x 基团在表面的吸附和迁移,因此低温 SiN_x 薄膜中分形结构的形成是特定成膜条件的结果。

用 X 射线衍射(XRD)和微区电子衍射分析了低温 SiN_x 薄膜的结构,XRD 谱在衍射角 $2\theta=25^\circ\text{--}35^\circ$ 之间呈一宽峰(图 2),分形结构区和非分形结构区的电子衍射像相同,均呈晕状环(图 1);另外,根据 TEM 结果,低温 SiN_x 薄膜是由尺寸在 5—40 nm 之间的 SiN_x 颗粒组成.这些结果表明:低温 SiN_x 薄膜为纳米非晶膜.

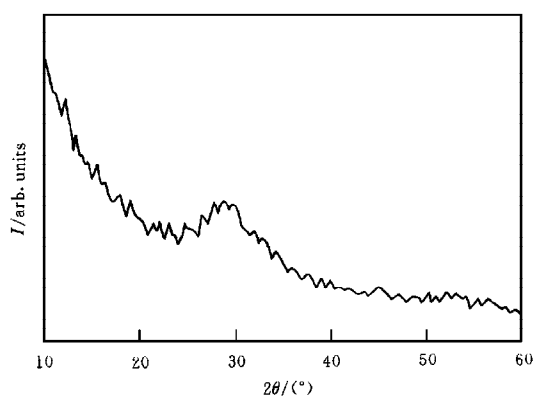


图 2 低温 SiN_x 薄膜的 XRD 谱

根据以上实验结果,低温 SiN_x 薄膜为具有分形(或类分形)结构的纳米非晶膜,这种结构特征致使该低温 SiN_x 薄膜的介电性能不同于其他非晶 SiN_x 的介电性能.

作为对比,分析了较高温度下制备的 SiN_x 薄膜的介电性能和结构.图3为在 200°C 、



图 3 非晶 SiN_x 膜的 TEM 照片($\times 30\,000$)

微波功率 400 W 条件下沉积的 SiN_x 薄膜的 TEM 照片, SiN_x 薄膜平整致密, 不存在分形或类分形结构, 组成薄膜的 SiN_x 颗粒尺寸为 30 nm; 根据 XRD 结果, 这种 SiN_x 薄膜仍为非晶膜.

4 低温 SiN_x 薄膜的介电频率特性

4.1 介电谱

Goto 等^[10]研究了非晶 Si_3N_4 的本征介电性能, 在 $60\text{—}3 \times 10^6 \text{ Hz}$ 频率范围内得出了 $(\epsilon' - \epsilon'_\infty) \propto \omega^{n-1}$, $\epsilon'' \propto \omega^{n-1}$ ($n = 0.8\text{—}0.9$) 的介电频率关系, 认为是由于非晶膜中电子跳跃导电的结果.

对于呈平整致密结构的 ECR-CVD 非晶 SiN_x 膜, 其介电频谱如图 4 所示, 在 $5\text{—}10^6 \text{ Hz}$ 的频率区域, ϵ' 与频率遵循 $\epsilon' \propto \omega^{n-1}$ 的关系, $n = 0.83$, 与 CVD 非晶 Si_3N_4 的介电频率关系相同, 这表明对于这种不存在分形结构的纳米非晶膜, 具有与非晶 Si_3N_4 一致的介电性能, 并且是电子跳跃导电的结果. 对于具有分形或类分形结构的低温 SiN_x 薄膜, 在 $5\text{—}10^6 \text{ Hz}$ 频率范围内呈现出异常的介电频率关系, 如图 5 所示. 图 5 的两个样品分别在 260, 520 W 微波功率条件下沉积. 这种介电频率关系与 Wang 等^[11]获得的纳米非晶 SiN_x

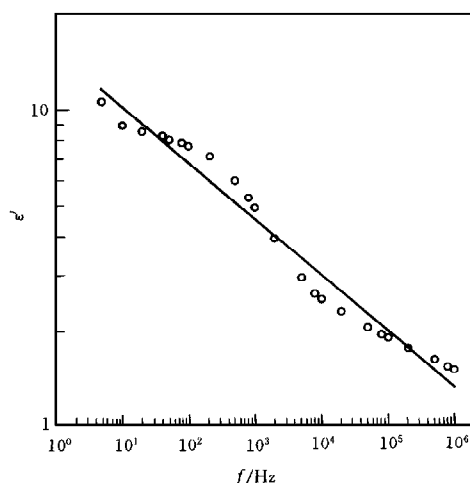


图 4 非晶 SiN_x 薄膜的介电谱

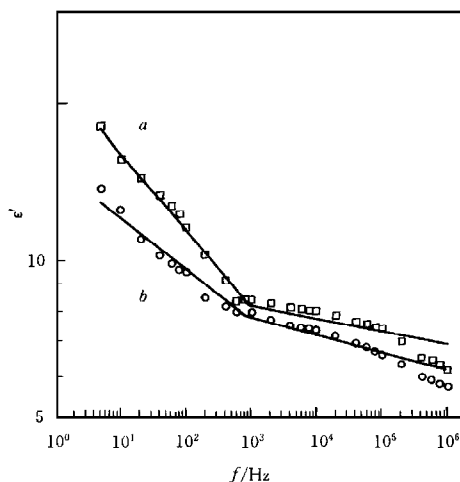


图 5 低温 SiN_x 薄膜的介电谱 样品沉积的微波功率分别为 520 W(a)和 260 W(b)

的介电频率关系趋势相似, 但是没有纳米非晶 SiN_x 那样异常大的介电常数, 低温 SiN_x 薄膜在 1 kHz 频率点的介电常数在 5.73—8.45 之间, 与其他方法制备的非晶 SiN_x 膜的介电常数(5—7)一致^[10]. 低温 SiN_x 薄膜的 ϵ' 频率关系由两部分组成, 在 $5\text{—}10^3 \text{ Hz}$ 的低频区, ϵ' 随频率增大而迅速减小, 遵循 $\epsilon' \propto \omega^{n_1-1}$ 的关系, n_1 在 0.82—0.88 之间, 与 CVD 非

晶 Si_3N_4 的本征介电频率特性一致^[10]. 这表明在这个频率区域, SiN_x 薄膜的交流导电机制主要为非晶膜中近费密能级定域态的电子跳跃导电. 随着频率升高, 在 $10^3\text{--}10^6\text{ Hz}$ 的高频区, ϵ' 随频率升高呈弱衰减趋势, ϵ' 与频率遵循 $\epsilon' \propto \omega^{n_2-1}$ 的关系, n_2 在 0.05 左右, 根据 Niklasson 的结果^[12], 这种介电特性与膜中的分形结构有关, 可能是由膜中分形结构的导电过程所致.

根据上述结果, 低温 SiN_x 薄膜的介电谱由低频、高频两部分不同的频率关系组成, 这种介电关系与其含有分形集团的纳米非晶结构有关, 是由于在两个不同频率区交流导电机制分别由电子跳跃导电和分形结构导电为主要导电过程的结果.

4.2 损耗谱

图 6 为低温 SiN_x 薄膜的损耗谱, 同样 ϵ'' 的频率关系也由两部分组成, 在 $5\text{--}10^4\text{ Hz}$ 频率区, ϵ'' 随频率升高而急剧减小, ϵ'' 与频率遵循 $\epsilon'' \propto \omega^{m_1-1}$, m_1 在 0.13 左右; 而在 $10^4\text{--}10^6\text{ Hz}$ 频率区, ϵ'' 随频率升高而逐渐增大, ϵ'' 与频率有 $\epsilon'' \propto \omega^{m_2}$ 的关系, m_2 在 0.37 左右, 与其他非晶 SiN_x 的损耗谱不一致. 这表明低温 SiN_x 薄膜除了在低频率区损耗较大外, 在高频率区的损耗也有增大的趋势, 这可能是由于分形结构的存在, 导致膜结构疏松损耗增大的缘故. 而对于结构致密的非晶 SiN_x 膜, 在 $5\text{--}10^6\text{ Hz}$ 频率区, ϵ'' 与频率遵循 $\epsilon'' \propto \omega^{m-1}$ 的关系(图 7), $m=0.79$, 并且损耗值较小. 这与 CVD 非晶 Si_3N_4 的损耗谱一致 ($m=0.75\text{--}0.85$), 而与含分形结构的低温 SiN_x 膜不一样. 另外, ϵ'' 与 ϵ' 随频率变化的关

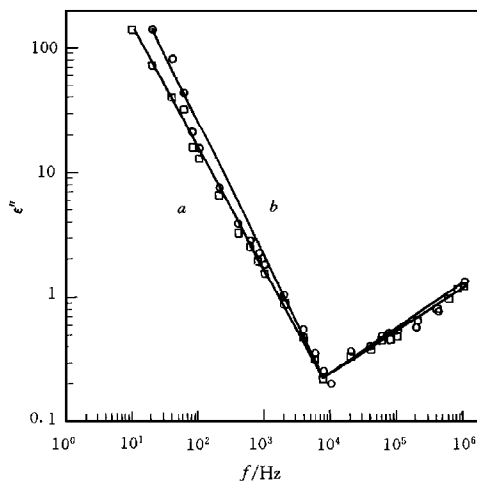


图 6 低温 SiN_x 薄膜的损耗谱 样品沉积的微波功率分别为 520 W(a)和 260 W(b)

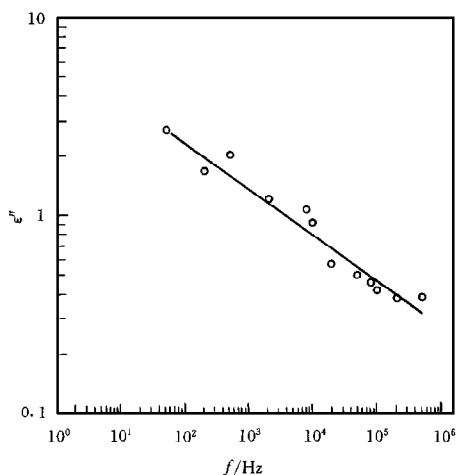


图 7 非晶 SiN_x 薄膜的损耗谱

系不完全一致, 这种差异目前还不能作出解释, Goto 认为可能是由于电子跳跃导电对 ϵ' 的影响比 ϵ'' 大的结果.

5 结 论

1. 微波 ECR-CVD 低温 SiN_x 薄膜是具有分形或类分形结构的纳米非晶膜。

2. 特殊的结构导致了低温 SiN_x 薄膜的异常介电性能, 低频、高频区不同的介电频率特性, 是由于低温 SiN_x 薄膜在不同频率区电子跳跃导电和分形结构导电为主要导电机制的结果。

- [1] Y. Manabe, T. Mitsuyu, *J. Appl. Phys.*, **66**(1989), 2457.
- [2] Y. C. Jeon, H. Y. Lee, S. K. Joo, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 979.
- [3] D. E. Kotecki, J. D. Chapple-Sokol, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 1284.
- [4] T. Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**(1988), 30.
- [5] J. Ahn, K. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 3249.
- [6] S. Garcia, J. M. Martin, I. Martil *et al.*, *Vacuum*, **10**(1994), 1027.
- [7] 叶 超、宁兆元、甘肇强, 核聚变与等离子体物理, **15**(1995), 43.
- [8] 叶 超、宁兆元、金宗明等, 功能材料, **27**(1996), 339.
- [9] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1119.
- [10] T. Goto, T. Hirai, *J. Mater. Sci.*, **24**(1989), 821.
- [11] T. Wang, L. D. Zhang, J. M. Mou, *Chin. Phys. Lett.*, **10**(1993), 676.
- [12] G. A. Niklasson, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), R1.

DIELECTRIC PROPERTIES OF SiN_x FILMS DEPOSITED AT LOW TEMPERATURE

YE CHAO NING ZHAO-YUAN MA YUN-XIU^{a)} SHEN MING-RONG

WANG HAO GAN ZHAO-QIANG

(*Institute of Physical Science and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006*)

a)(*Suzhou No.3 School, Suzhou 215005*)

(Received 16 September 1996; revised manuscript received 27 December 1996)

ABSTRACT

The dielectric properties of SiN_x films, which were deposited at low temperature by microwave electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition, have been investigated. The frequency dependence of ϵ' and ϵ'' have two kinds of power-law dependence in the frequency range of $5\text{--}10^6$ Hz due to the fractal structure in nanometer-sized amorphous films. The relationship between ϵ' and ω^{n_1-1} with $n_1 = 0.82\text{--}0.88$ due to electron hopping are obtained at low frequency region, and the relationship between ϵ' and ω^{n_2-1} with $n_2 = 0.05$ due to the fractal structure conduction are obtained at high frequency region.

PACC: 7720; 6820; 8115H