

بررسی اثر استفاده از رادیکالهای گازی سیستم گازی آمونیاک و تری کلروسیلان
بر رشد و خصوصیات لایه نازک نیتريد سيليكون آمورف لایه‌نشانی شده
به روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار در فشار پایین

آرمین سلماسی^{۱*} و اسکندر کشاورز علمداری^۲

۱. پژوهشگاه مواد و انرژی ایران

۲. دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(دریافت مقاله: ۹۰/۶/۲۴ - دریافت نسخه نهایی: ۹۱/۵/۳)

چکیده -

طیف‌نگاری فوتوالکترون اشعه ایکس، طیف‌نگاری

تبدیل فوریه مادون قرمز، میکروسکوپ نیروی اتمی

واژگان کلیدی :

*: مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: arminalsalmasi@gmail.com

Characterization of amorphous silicon nitride thin films deposited by low pressure chemical vapor deposition Using free radicals of trichlorosilane and ammonia gaseous system

A. Salmasi¹ and E. Keshavarz Alamdari²

1. Nanotechnology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.
2. Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In this paper, preparation and characterization of $a\text{-SiN}_x$ thin films deposited by LPCVD method from free radicals of TCS and NH_3 gaseous system were investigated. These radicals are made by passing each of the precursor gases separately over Pt-Ir/ Al_2O_3 catalyst at the temperature of 600°C . Kinetics of this process was investigated at different total pressures, NH_3/TCS flow rate ratios and temperatures. Surface topography and chemical concentrations were studied by Ellipsometry, XPS, AFM and ADP. Our analyses of the performed experiments indicated that at the temperatures between 730°C and 830°C , the growth rate of thin films follows an Arrhenius behavior with activation energy of 166.3 kJ.mol^{-1} . The measured H_2 contamination in $a\text{-SiN}_x$ thin films is 1.05 at%, which is 17 times lower than the corresponding contamination in the films produced by PECVD and 3.4 times lower than the contamination in the LPCVD thin films with SiH_4 or DCS and NH_3 . The created surface topography of the prepared films is smooth and uniform.

Keywords: Gaseous free radicals, Pt-Ir/ Al_2O_3 catalyst, $a\text{-SiN}_x$, TCS, LPCVD.

۱- مقدمه

در تولید انبوه مدارهای مجتمع به ویژه در ابعاد نانومتری، کیفیت لایه محافظ نهایی تعیین کننده عمر مفید قطعه است. کیفیت ضعیف لایه محافظ در حس گرها و عملگرهای نانومتری دلیل اصلی خرابی قطعات است. لایه محافظ نهایی برای حفاظت قسمتهای حساس قطعات نانو الکترومکانیکی و میکرو الکترومکانیکی از آلودگی یونهای سدیم، رطوبت، خراشیدگی و ضربه است. لایه نازک نیتريد سيليكون آمورف به دلیل هدایت الکترونی کم، پایداری گرمایی زیاد، ختشی بودن شیمیایی و تشکیل سد نفوذی در مقابل یونهای سدیم و رطوبت، برای این منظور مناسب است. لایه نازک نیتريد سيليكون آمورف در تولید مدارهای مجتمع، قطعات نانو الکترومکانیکی و میکرو الکترومکانیکی برای ایجاد لایه محافظ، ماسک اکسیداسیون، سد نفوذی، عایق گیت در ترانزیستورهای لایه نازک^۱، لایه های بین فلزی در نیمه هادی فلز اکسیدی ترانزیستورهای اثر میدانی^۲، لایه نازک ارتجاعی در ساختار قطعات نانو الکترومکانیکی و میکرو الکترومکانیکی کاربرد دارد [۱-۴].

لایه های نازک نیتريد سيليكون آمورف معمولاً به روش لایه نشانی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما تهیه می شوند. لایه نازک نیتريد سيليكون آمورف نشاندۀ شده توسط لایه نشانی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما، آلودگی هیدروژنی بین ۱۵ تا ۳۰ درصد اتمی دارد و چگالی حفرات نانومتری ناشی از پلیمریزاسیون پلاسمایی در آن زیاد است؛ ولی مزیت اصلی لایه نشانی به روش لایه نشانی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما، دمای رسوب پایین (کمتر از 400°C درجه سانتیگراد) است [۵ و ۶].

مقدار زیاد هیدروژن در لایه نازک نیتريد سيليكون آمورف در قطعات مدارهای مجتمع، قطعات نانو الکترومکانیکی و میکرو الکترومکانیکی موجب اثرات مخربی مانند تشکیل عیوب و رسنا شدن لایه نازک در عایقهای گیت است. نفوذ اتمهای هیدروژن موجب تغییر خواص در نیمه هادی فلز اکسیدی ترانزیستورهای اثر میدانی شده و در دمای بالا، تبخیر هیدروژن موجب ایجاد تنش پسماند و به وجود آمدن نقص در سطح لایه نازک است. در ابزارهای نانو الکترومکانیکی و میکرو الکترومکانیکی چنین عیوبی موجب خرابی زود هنگام

قطعه خواهد شد [۷ و ۸].

رادیكالهای آزاد با عبور دادن مخلوط گازی آمونیاک و تری کلروسیلان از روی کاتالیزور سرامیکی پلاتین، ایریدیوم، آلومینا در دمای ۶۰۰ درجه تولید شد. پیش بینی می‌کردیم پیشگرم کردن و رادیکال‌سازی از گازهای واکنش‌دهنده، سینتیک تشکیل و کیفیت لایه نهایی را بهبود دهد. در این پژوهش، درستی این فرضیه را در مقایسه با تحقیقات پیشین بررسی کردیم.

۲- روش کار

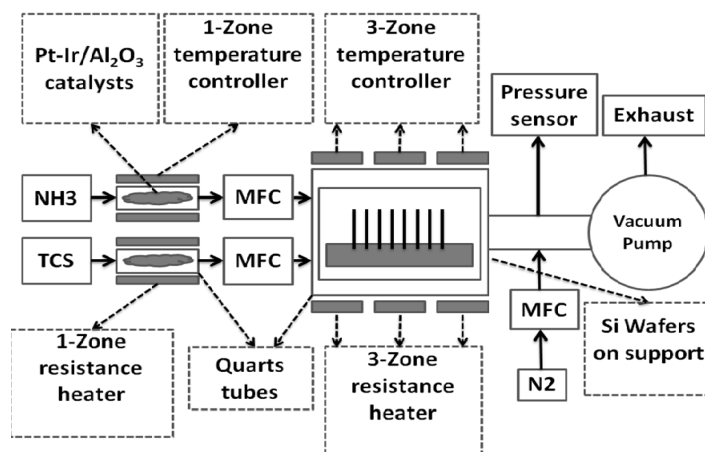
شکل (۱) نمایی از راکتور لایه نشانی از فاز بخار در فشار پایین استفاده شده در آزمونها را نشان می‌دهد. لایه نازک نیتريد سيليكون آمورف را از راديكالهاي آزاد گازی سیستم گازی آمونیاک و تری کلروسیلان روی زیر لایه سيليكوني <۱۱۰> آلدريچ نوع پی نشانديم و نيتروژن نیز به عنوان گاز حامل و تنظیم‌کننده فشار استفاده شد. گازهای اولیه از دو کوره لوله‌ای کوآرتز دیواره داغ حاوی کاتالیزور پلاتین ایریدیوم آلومینا در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد عبور داده شدند. مخلوط شدن گازها و تنظیم نرخ شارش آنها با یک کنترل‌کننده شارش جرمی^۵ انجام شد. در هر دور لایه‌نشانی ابتدا کوره‌ها و لوله‌های انتقال توسط یک پمپ خلاء روتاری تا فشار پایه ۰/۵ پاسکال تخلیه شدند. لایه‌نشانی را در شرایط کترلی با متغیرهای دما، فشار و نسبت‌های متفاوت نرخ شارش گازهای آمونیاک به تری کلروسیلان انجام دادیم. گازهای پسماند این سیستم به شدت سمی هستند. برای خنثی کردن پسماند، خروجی سیستم را وارد رگلاتور آبی کردیم و پلیمریزه شدن گازها در آب باعث بی اثر شدن گازهای سمی شد.

طبق نتایج بیضی‌سنجی لایه‌ها، ضخامت لایه‌ها بین ۱۰ تا ۱۱۰ نانومتر است. نرخ رشد متوسط بر مبنای ضخامت لایه و زمان اندازه‌گیری لایه‌نشانی محاسبه شد. ترکیب شیمیایی به روش انتگرال‌گیری سطح زیر پیکهای فوتو الکترونی طیف‌نگاری فوتونی اشعه ایکس و نرمالیزه کردن فاکتور حساسیت اتمی^۶ به دست آمد. در تمام نمونه‌ها، طیف حاصل از

تحقیقات زیادی روی آنیلینگ قطعات برای کاهش سطح هیدروژن و بهبود خواص شیمیایی، مکانیکی و الکتریکی لایه‌های نازک انجام شده است [۹]. ضعف اصلی آنیلینگ، دمای بالا و زمان طولانی این فرایند است که موجب نفوذ یونها بین لایه‌ها و واکنش آنها با زیر لایه است. ساخت لایه با هیدروژن کم، روش مناسبی برای برطرف کردن عیوب ناشی از تأثیر هیدروژن است. کیورگی و همکارانش [۱۰] لایه‌نشانی نیتريد سيليكون آمورف به روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما از مواد اولیه مختلف را بررسی کردند. آزمایشهای آنها شامل لایه‌نشانی از سیستم گازی سیلان و نیتروژن و سیستم گازی آمونیاک و سیلان و بررسی خواص لایه‌های حاصل است. نتایج این بررسی نشان داده است که آلودگی هیدروژن در لایه تولید شده از سیستم گازی آمونیاک و سیلان دو برابر آلودگی هیدروژن در لایه نشاندۀ شده از سیستم گازی نیتروژن و سیلان است. نتایج تحقیقات فوجیتا و همکارانش [۱۱] نیز درستی این نکته را تأیید کرد. هان و همکارانش [۸] لایه نیتريد سيليكون آمورف با آلودگی هیدروژنی کم را از روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز گاز به کمک پلاسماي کوپل القایی از سیستم گازی نیتروژن و سیلان تولید کردند.

روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار در فشار پایین به دلیل قابلیت تولید انبوه، کنترل استوکیومتری، همواری سطح و آلودگی کم هیدروژن مورد توجه محققان و تولیدکنندگان صنعتی است. ژو و همکارانش [۱۲] لایه‌نشانی لایه نازک نیتريد سيليكون آمورف به روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار در فشار پایین از سیستم گازی نیتروژن، آمونیاک و تری کلروسیلان را بررسی کردند.

در این پژوهش، ما رسوب لایه نازک نیتريد سيليكون آمورف به روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار در فشار پایین را از راديكالهاي آزاد سیستم گازی تری کلرو سیلان و آمونیاک در راکتور لوله‌ای با دیواره داغ انجام دادیم و خواص لایه حاصل را اندازه‌گیری و بررسی کردیم.



شکل ۱- شمای سیستم لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار در فشار پایین مورد استفاده در آزمایشها

ثابت فنر ۴۸ نیوتن بر متر بود. تنظیم دامنه نوسان ۸ نانومتر و فرکانس تشدید ۳۱۵ کیلو هرتز با سرعت روبش ۲٫۵-۲ هرتز بود.

۳- بحث

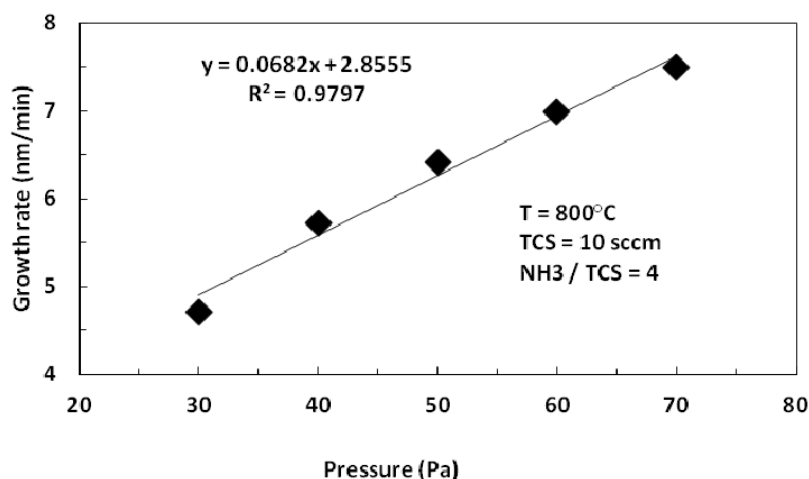
۳-۱- سینتیک رشد لایه نازک نیتريد سيليكون آمورف

در فشار ۳۰-۷۰ پاسکال، نسبت نرخ شارش آمونیاک به تری‌کلروسیلان متغیر بین ۱-۱۰ و دمای واکنش متغیر ۷۳۰-۷۸۰ درجه سانتیگراد، سینتیک رشد لایه‌نازک سیلیکون آمورف تابعی از پارامترهای متغیر فشار، دما و نسبت نرخ شارش است. آزمایشها با استفاده از رادیکالهای آزاد تولید شده به کمک کاتالیزور پلاتین ایریدیوم آلومینا به‌عنوان ماده اولیه انجام شدند.

همان‌طور که در شکل (۲) قابل مشاهده است در دمای ثابت ۸۰۰ درجه سانتیگراد و نرخ شارش ۱۰ سانتیمترمکعب بر ثانیه تری‌کلروسیلان و نسبت آمونیاک به تری‌کلروسیلان ۴ به ۱، در محدوده ۷۰-۳۰ پاسکال، نرخ رشد با فشار کل محفظه لایه‌نشانی نسبت خطی دارد. نتایج نشان داده شده در شکل (۲)، با نتایج حاصل از سیستم گازی آمونیاک و سیلان همخوانی دارد [۱۵].

وابستگی نرخ رشد لایه نازک به نسبت نرخ شارش آمونیاک به تری‌کلروسیلان در بازه ۱ تا ۱۰، در دمای ثابت ۸۰۰ درجه

طیف‌نگاری فوتونی اشعه ایکس در محدوده انرژی عبوری ۹۳/۹ الکترون ولت ثبت شد. همچنین طیف با قدرت تفکیک بالای سیلیکون C 1s، N 1s، Si 2p و O 1s در محدوده عبور انرژی ۲۰ الکترون ولت ثبت شد. انرژی پیوندها با استفاده از تراز C 1s در محدوده ۲۸۴/۶ الکترون ولت ناشی از آلودگی محفظه خلاء دستگاه طیف‌نگاری کالیبره شد. دقت اندازه‌گیری انرژی با این استانداردها ± 0.3 الکترون ولت است [۱۳]. طیف با استفاده از تابع گوسین تخمین زده شد. باید در نظر داشت که چنین تخمینی ممکن است به خطایی حدود چند درصد اتمی بیانجامد [۱۴]. اندازه‌گیری ترکیب شیمیایی فیلم به وسیله طیف‌نگاری الکترون اوزه با شتاب الکترون ۵ کیلو ولت و جریان ۱۰ نانو آمپر انجام شد. عمق‌نگاری با کند و پاش یون آرگون مثبت در اختلاف پتانسیل ۳ کیلو ولت و شدت جریان ۲۵ میکروآمپر بر سانتی‌مترمربع به سمت سطح صفر زیر لایه انجام شد. برای کاهش خطا، نمونه مرجع در تمام اندازه‌گیریها استفاده شد. برای مشخص کردن پیوند شیمیایی زیر لایه طیف عبوری در طیف‌نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز با قدرت تفکیک واحد بر سانتیمتر ثبت شد. طیف ویفر سیلیکونی خالص به‌عنوان زمینه استفاده شد. همچنین، میکروسکوپ نیروی اتمی برای بررسی توپوگرافی سطح در حالت دینامیکی مورد استفاده قرار گرفت. نوک سوزن میکروسکوپ عمل‌گر "وی" (V) شکل سیلیکونی با شعاع نوک سوزن ۱۰ نانومتر و



شکل ۲- نرخ رشد نیتريد سيليكن آمورف به صورت تابعی از فشار کل سیستم.

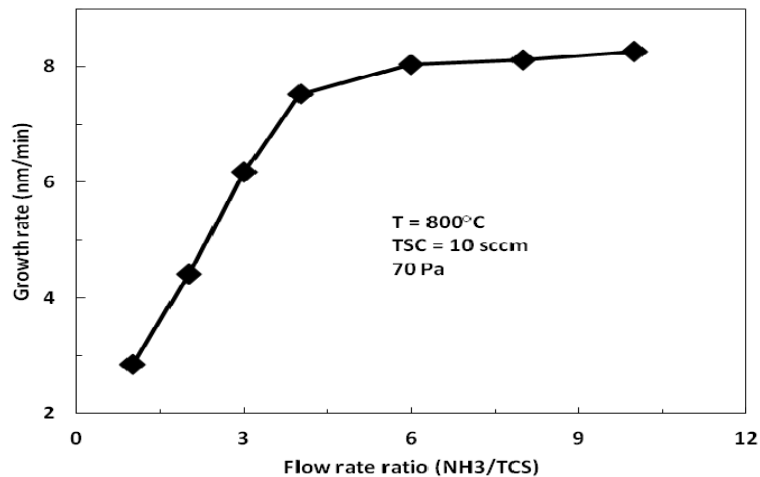
آرنيوسى دارد و انرژی فعالسازى واكنش ۱۶۶/۲۹ كيلو ژول بر مول است. مقدار به دست آمده کمتر از مقدار گزارش شده ۱۶۹/۴۳ كيلو ژول بر مول برای سیستم گازی سيلان، نيتروژن، آمونياک در دمای ۸۴۰ درجه است [۱۷]. همچنين، اين مقدار کمتر از مقدار گزارش شده ۱۷۱ كيلوژول بر مول برای سیستم گازی تری کلروسيلان، آمونياک، نيتروژن بدون راديکال سازی و پيشگرم کردن است. [۶] با افزایش دما به بیش از ۸۵۰ درجه سانتیگراد، شاهد کاهش نرخ رشد هستیم که نشانه اثر جوانه زنی در فاز گاز و تجزیه مجدد کلاسترها است. تجزیه کلاستری و جوانه زنی در فاز گازی مشکل اصلی استفاده از روشهای دمای بالا برای تولید لایه نازک نیتريد سيليسيم آمورف است که موجب ضعیف بودن کیفیت لایه حاصل می شود.

۲-۳- بررسی مشخصات لایه نازک نیتريد سيليكون آمورف

برای مشخص کردن پیوندهای شیمیایی و تغییرات شیمیایی لایه های نازک نیتريد سيليكون آمورف در شرایط کنترلی متفاوت، آزمون طیف نگاری فوتونی اشعه ایکس روی نمونه ها انجام شد. نتایج پیکهای تخمین زده شده نمونه ها در جدول (۱) آمده است. شکل (۵) طیف حاصل از طیف نگاری فوتوالکترون اشعه ایکس باند Si 2p را نشان می دهد. شکل های (۶) و (۷)

سانتیگراد، فشار ۷۰ پاسکال و شارش ۱۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه تری کلروسيلان در شکل (۳) نشان داده شده است. طبق نمودار حاصل، برای نسبت نرخ شارش کوچک آمونياک به تری کلروسيلان اضافه کردن نسبت نرخ شارش منجر به افزایش سریع نرخ رشد می شود؛ در حالی که در نسبت های بزرگتر، سرعت افزایش نرخ رشد لایه مقداری ثابت است. این رفتار با مکانیزم رایدل-الی^۷ قابل توجیه است. طبق این مکانیزم مولکولهای آمونياک گونه جذب شونده اصلی هستند و مولکولهای تری کلروسيلان به سمت سطح نفوذ کرده و با مولکولهای جذب شده آمونياک وارد واکنش شده اند [۱۶]. در فشار ۷۰ پاسکال و شارش ۱۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه تری کلروسيلان و نسبت نرخ شارش ۴ به ۱ آمونياک به تری کلروسيلان، ارتباط نرخ رشد لایه نازک با دمای واکنش بررسی شد.

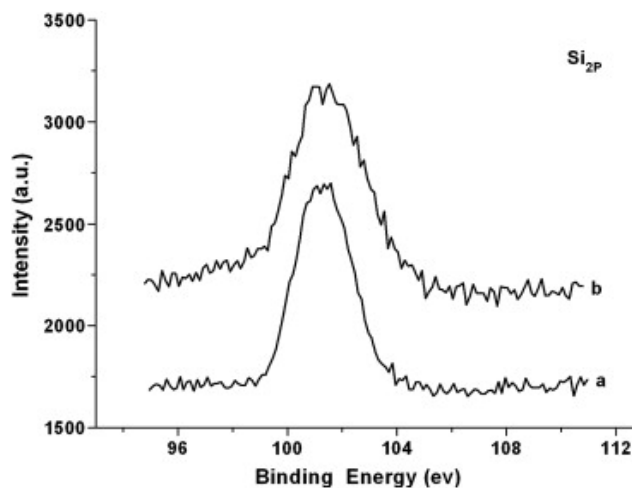
در رابطه آرنيوس $K = A \exp(-Ea/(RT))$ که در آن k ثابت سرعت واکنش، Ea انرژی فعالسازى، T دمای مطلق، R ثابت جهانی گازها و A عدد ثابت است، برای به دست آوردن انرژی فعالسازى واکنش، نمودار لگاریتمی نرخ رشد لایه نازک به صورت تابعی از عکس دمای مطلق واکنش را رسم کردیم. همان طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، نرخ رشد لایه نازک در محدوده دمایی ۷۳۰-۸۳۰ درجه سانتیگراد رفتار



شکل ۳- نرخ رشد نیتريد سيليكن آمورف به صورت تابعی از نسبت نرخ شارش آمونیاك به تری كلرو سيلان

جدول ۱- نتایج آزمون طیف‌نگاری فوتو الکترون پرتو ایکس نمونه‌های نازک نیتريد سيليكن آمورف در نمونه‌های تهیه شده

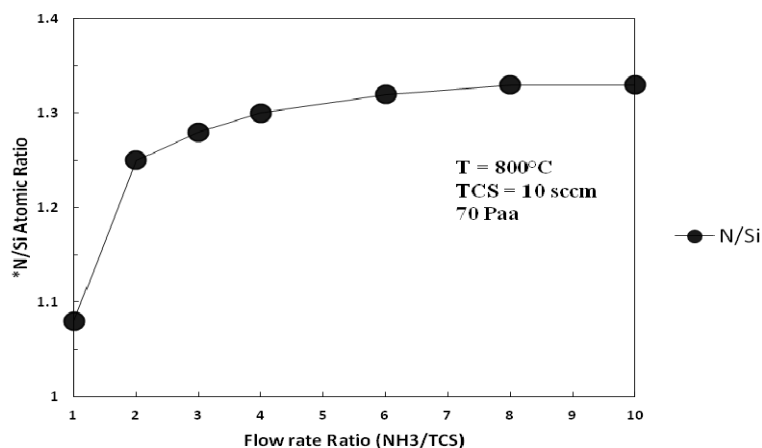
Si 2p (Si ₃ N ₄)	۱۰۱/۸ (۸۱/۷%)	۱۰۱/۷ (۹۳/۹%)	۱۰۱/۶ (۹۶/۷%)	۱۰۱/۸ (۱۰۰%)	۱۰۱/۵ (۱۰۰%)	۱۰۱/۷ (۱۰۰%)	۱۰۱/۶ (۱۰۰%)
Si 2p (Si)	۹۹/۳ (۱۸/۳%)	۹۹/۲ (۶/۱%)	۹۹/۱ (۳/۳%)	۰	۰	۰	۰
N 1s	۳۹۷/۳	۳۹۷/۳	۳۹۷/۲	۳۹۷/۳	۳۹۷/۱	۳۹۷/۲	۳۹۷/۱
N/Si	۱/۰۸	۱/۲۵	۱/۲۸	۱/۳	۱/۳۲	۱/۳۳	۱/۳۳



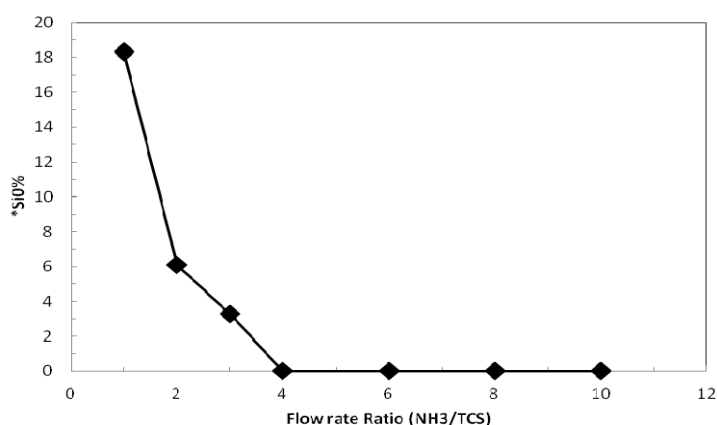
شکل ۵- طیف حاصل از طیف‌نگاری فوتوالکترون اشعه ایکس باند Si 2p

تری كلروسيلان نشان می‌دهد. طبق نتایج طیف‌نگاری فوتونی اشعه ایکس، در حالی‌که نسبت نرخ شارش آمونیاك به تری كلروسيلان بین ۱ تا ۳ تغییر کند، بیشتر اتمهای سيليسيم موجود در فیلم به شکل نیتريد و با انرژی پیوند ۱۰۱/۸ تا

نسبت اتمهای سيليسيم به نیتروژن و اتمهای Si⁰ را در نمونه‌ها به صورت تابعی از نسبت نرخ شارش آمونیاك به تری كلروسيلان در بازه ۱۰-۱، دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، فشار ۷۰ پاسکال با شارش ۱۰ سانتیمتر مکعب بر دقیقه



شکل ۶- ارتباط نسبت اتمهای نیتروژن به سیلیسیم در نتایج طیف‌نگاری فوتو الکترون پرتو ایکس برای نسبت‌های متفاوت نرخ شارش آمونیاک به تری کلروسیلان

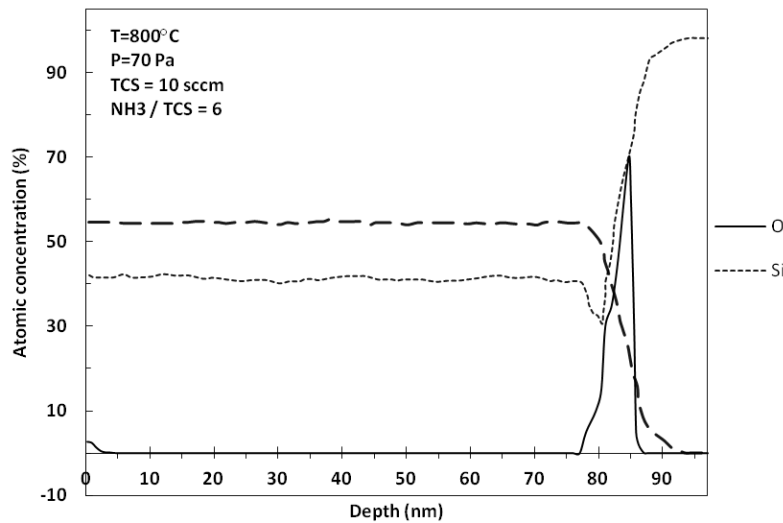


شکل ۷- ارتباط درصد Si⁰ در نتایج طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس برای نسبت‌های متفاوت نرخ شارش آمونیاک به تری کلروسیلان

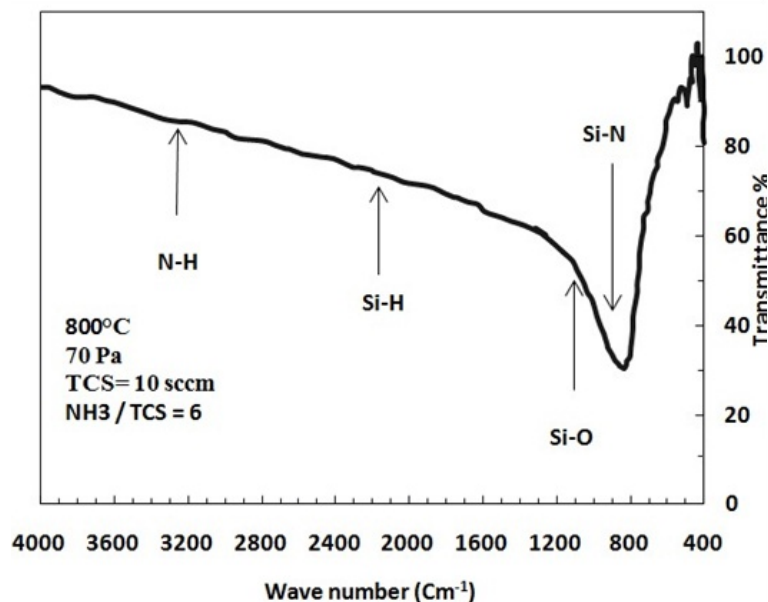
نمودار طیف‌نگاری الکترون اوژه لایه نازک نیتريد سیلیکون آمورف تهیه شده در ۸۰۰ درجه سانتیگراد، فشار ۷۰ پاسکال، شارش ۱۰ سانتیمترمکعب بر دقیقه تری کلروسیلان و نسبت ۶ به ۱ نرخ شارش آمونیاک به تری کلروسیلان در شکل (۸) آمده است. هرچند نتایج عمق‌نگاری الکترون اوژه برای ترکیب شیمیایی نسبی و شبه مقداری است، این روش برای مقایسه نسبی غلظت عناصر مختلف در لایه‌های نازک کاربرد دارد. [۱ و ۲]

در عمق‌نگاری لایه‌ها، در دو نقطه مقدار اکسیژن بالاتر از صفر است. عدم مشاهده پیک اکسیژن در سایر نقاط عمق لایه بدین معناست که مقدار اکسیژن از حد آشکارسازی ابزار معادل

۱۰/۵ الکترون ولت هستند. ۱۸/۳ تا ۳/۳ درصد اتمی سیلیکون به صورت عنصری (Si⁰) با انرژی پیوند ۹۹/۱ تا ۹۹/۳ الکترون ولت موجود است، در حالی که با افزایش نسبت نرخ شارش آمونیاک به تری کلروسیلان در گاز ورودی در لایه‌های غنی از سیلیکون، مقدار سیلیکون اتمی به سرعت از ۳/۳ درصد اتمی به کمتر از حد آشکارسازی ۱/۳ درصد اتمی دستگاه کاهش می‌یابد و مقدار نسبت اتمهای نیتروژن به سیلیسیم تا ۱/۳۳ افزایش پیدا می‌کند. با زیادتر شدن نسبت نرخ شارش آمونیاک به تری کلروسیلان از ۴ در گاز ورودی تنها نیتريد سیلیکون آمورف استوکیومتری تشکیل می‌شود که در آن نسبت اتمهای نیتروژن به سیلیسیم ثابت و بین ۱/۳ تا ۱/۳۳ است.



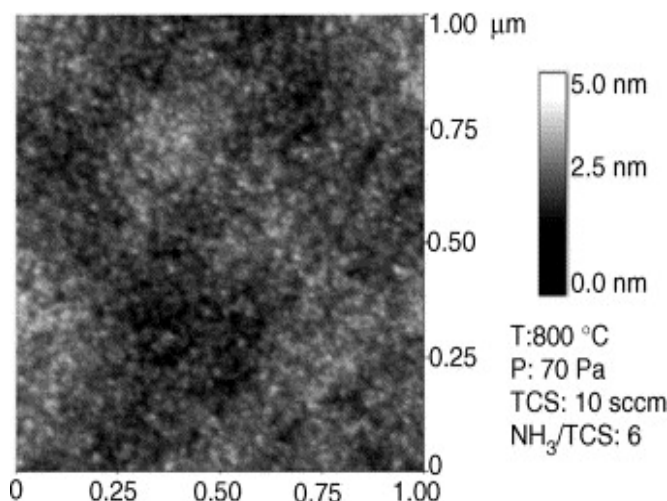
شکل ۸- عمق‌نگاری حاصل از طیف‌نگاری الکترون اوزه لایه نیتريد سيليسيم، آمورف شماره ۱۰



شکل ۹- طيف تبديل فوريه مادون قرمز لايه نيتريد سيليسيم، آمورف شماره ۱۰

تماس ويفر با هواست. نتايج عمق‌نگاري اوزه همچنين نشانگر پخش همگن اتمهاي سيليسيم و نيتروژن با نسبت ثابت ۱/۳۷ تا عمق ۸۰ نانومتری است. اين اعداد با نتايج طيف‌نگاري فوتوني اشعه ايکس نشان داده شده در شکل (۶) همخوانی دارد. شکل (۹) نشانگر طيف حاصل از طيف‌نگاري تبديل فوريه مادون قرمز بين عدد موجهای ۴۰۰-۴۰۰۰ واحد بر سانتيمتر برای نمونه تهیه شده در شرایط کنترلی ۸۰۰ درجه سانتیگراد،

با ۰/۱ تا ۰/۲ درصد اتمی، کمتر است. علت حضور اکسیژن در سطح لایه، اکسیداسیون سطحی ويفر پس از خارج کردن آن از رآکتور است و مقدار آن حدود ۳ درصد اتمی است. عمق‌نگاري الکترون اوزه نسبت سيلیکون به اکسیژن را در عمق ۸۰ تا ۸۵ نانومتر، ۲ به ۳ نشان می‌دهد که طبق داده‌های بیضی‌سنجی این عمق سطح تماس ويفر سيلیکونی و لایه نیتريد سيليسيم است. علت افزونی اکسیژن لایه اکسیدی در این سطح،



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی لایه، آمورف شماره ۱۰

می‌شود، لایه نازک تهیه شده هموار و همگن است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، لایه نازک نیتريد سيليكن آمورف با آلودگی هیدروژن کم از روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار در فشار پایین تهیه شد. مواد اولیه واکنش رادیکالهای آزاد پیشگرم شده تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد سیستم گازی آمونیاک و تری‌کلوسیلان بودند. مشاهده شد که در شرایط کنترلی ثابت، در محدوده فشار ۷۰-۳۰ پاسکال، نرخ رشد به صورت خطی با فشار کل تغییر کرد. افزایش سریع نرخ رشد در نسبت آمونیاک به تری‌کلوسیلان کوچک و نرخ رشد ثابت در نسبتهای بزرگ آمونیاک به تری‌کلوسیلان مشاهده شد. در بازه دمای ۷۳۰ تا ۸۳۰ درجه سانتیگراد، نرخ رشد رفتاری آرنیوسی با انرژی فعالسازی ۱۶۶/۳ کیلو ژول بر مول داشت که کمتر از انرژی فعالسازی در روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما، روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار در فشار پایین با مواد اولیه متفاوت بود. این انرژی فعالسازی از انرژی فعالسازی روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار در فشار پایین با همین مواد اولیه ولی بدون ایجاد رادیکالهای فعال و پیشگرم کردن گازهای ورودی نیز کمتر بود. در دمای بالای ۸۳۰ درجه در اثر جوانه‌زنی در فاز گاز و

فشار ۷۰ پاسکال، شارش ۱۰ سانتیمتر مکعب بر دقیقه تری‌کلوسیلان و نسبت ۶ به ۱ نرخ شارش آمونیاک به تری‌کلوسیلان است. در این طیف پیک مشخصه پیوند کششی سیلیسیم نیتروژن در عدد موج ۸۳۵ واحد بر سانتیمتر دیده می‌شود. عدد موجهای ۱۱۰۰ واحد بر سانتیمتر و ۲۱۵۰ واحد بر سانتیمتر و ۳۳۴۰ واحد بر سانتیمتر به ترتیب محل پیک مشخصه پیوندهای کششی سیلیسیم اکسیژن، سیلیسیم هیدروژن و نیتروژن هیدروژن هستند، عدم وجود پیک جذب در این عدد موجها نشانگر این است که غلظت این پیوندها از ۲ تا ۳ درصد اتمی کمتر است. حد آشکارسازی طیف‌نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز برای لایه‌های نازک ۳ درصد اتمی است [۷، ۸، ۱۸ و ۲۰].

عدم مشاهده پیک اکسیژن به دلیل کم بودن تعداد پیوندهای کششی سیلیسیم اکسیژن نسبت به کل پیوندهای موجود در کل لایه نازک و زیر لایه است [۵، ۲۱ و ۲۴].

توپوگرافی سطح لایه نازک با تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شد. شکل (۱۰) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی لایه تهیه شده در شرایط کنترلی ۸۰۰ درجه سانتیگراد، فشار ۷۰ پاسکال، شارش ۱۰ سانتیمتر مکعب بر دقیقه تری‌کلوسیلان و نسبت ۶ به ۱ نرخ شارش آمونیاک به تری‌کلوسیلان است. همان‌گونه که در تصویر مشاهده

۳/۴ بار کمتر از روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار در فشار پایین با استفاده از سیستم گازی آمونیاک و سیلان یا دی‌کلروسیلان و آمونیاک بود. این نسبتها برای سیستم مشابه بدون پیشگرم و رادیکال‌سازی به ترتیب ۱۵ و ۳ است. با وجود اینکه بر روی ترکیب شیمیایی رادیکالهای گازی مطالعه‌ای انجام نشد، کاهش انرژی آزاد فعالسازی واکنشها در مقایسه با واکنشهایی که در آنها از فرآیند رادیکال‌سازی استفاده نشده است نشانگر تجزیه عوامل اولیه به شکل رادیکالی قبل از انجام واکنش است.

تجزیه گازی نرخ رشد با افزایش دما کاهش پیدا کرد. در نسبت نرخ شارش آمونیاک به تری‌کلروسیلان کمتر از ۳، لایه نازک غنی از سیلیکون به دست آمد ولی در نسبتهای بیشتر از ۴، تمام لایه‌ها استوکیومتری نیتروژن به سیلیسیم بین ۳/۱ تا ۳۳/۱ داشتند. عمق‌نگاری، پخش همگن سیلیکون و نیتروژن با نسبت ثابت در کل حجم لایه نازک و مقادیر اکسیژن در سطح لایه و سطح صفر زیرلایه را نشان داد. طیف حاصل از طیف‌نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز نشانگر غلظت هیدروژن کمتر از ۳-۲ درصد اتمی بود. مقدار هیدروژن لایه نازک تهیه شده ۱۷ بار کمتر از روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما و

واژه نامه

- | | | |
|--|--|-------------------------------|
| 1. low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) | 3. gate dielectrics thin-film transistors | 5. mass flow controller (MFC) |
| 2. plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) | 4. metal-oxide-semiconductor field-effect transistor | 6. atomic sensitivity factor |
| | | 7. riedel-ely |

مراجع

1. Stamper, A.K., and Pennington, S.L., "Characterization of Plasma - Enhanced Chemical Vapor Deposited Nitride Films Used in Very Large Scale Integrated Applications," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140 (6), pp. 1748-1752, 1993.
2. Lowe, A.J., Powell, M.J., and Elliot, S.R., "The Electronic Properties of Plasma-Deposited Films of Hydrogenated Amorphous SiN_x (O LESS-THAN X LESS-THAN 1.2)," *Journal of Applied Physics*, Vol. 59 (4), pp. 1251-1259, 1986.
3. Kobayashi, I., Ogawa, T., and Hotta, S., "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Silicon Nitride," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 31, pp. 336-342, 1992.
4. Kim, T., Ohnishi, K., "Properties of Sin Films Deposited by Photo CVD and Memory Characteristics of MNOS Structure," *Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics)*, Vol. 74 (9), pp. 63-73, 1991.
5. Dupuie, J.L., Gulari, E., and Terry, F., "The Low Temperature Catalyzed Chemical Vapor Deposition and Characterization of Silicon Nitride Thin Films," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 139 (4), pp. 1151-1159, 1992.
6. Sze, S.M., *VLSI Technology*, 2nd ed., p. 268, McGraw-Hill Book Company, New York, 1988.
7. Gupta, M., Rathi, V.K., Thangaraji, R., and Agihotri, O.P., "The Preparation, Properties and Applications of Silicon Nitride thin Films Deposited by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 204 (1), pp. 77-106, 1991.
8. Han, S.S., Jun, B.H., No, K., and Bae, B.S., "Preparation of a-SiN_x Thin Film with Low Hydrogen Content by Inductively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (ICP-CVD)," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 145 (2), pp. 652-658, 1998.
9. Lu, Z., He, S.S., Ma, Y., and Lucovsky, G., "Control of Bonded-Hydrogen in Plasma-Deposited Silicon Nitrides: Combined Plasma-Assisted Deposition and Rapid Thermal Annealing for the Formation of Device-Quality Nitride Layers for Applications in Multilayer Dielectrics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 187, pp. 340-346, 1995.
10. Kyuragi, H., and Urisu, T., "Synchrotron Radiation - Excited Chemical Vapor Deposition of Silicon Nitride Films from a SiH₄ + NH₃ Gas Mixture," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 138 (11), pp. 3412-3416, 1991.
11. Fujita, S., Zhou, N.S., and Sasaki, A., "Growth and Properties of Silicon Nitride Films Prepared by Low

- Pressure Chemical Vapor Deposition Using Trichlorosilane and Ammonia," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 22, pp. 100-102, 1983.
12. Liu, X.J., Zhang, J.J., Sun, X.W., Pan, Y.B., Huang, L.P., and Jin, C.Y., "Growth and Properties of Silicon Nitride Films Prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition Using Trichlorosilane and Ammonia," *Thin Solid Films*, Vol. 460 (1-2), pp. 72-77, 2004.
 13. Hozumi, A., Inagai, H., Yokogawa, Y., and Kameyama, T., "Molecular-Scale Growth of Silicon Oxide on Polymer Substrate Through Vacuum Ultraviolet Light-Assisted Photooxidation of Organosilane Precursor," *Thin Solid Films*, Vol. 437, pp. 89-94, 2003.
 14. Jenks, C.J., Bloomer, T.E., Kramer, M.J., Lograsso, T.A., Delaney, D.W., Ross, A.R., Scordelet, D.J., Besser, M.F., and Thiel, P.A., "Determination of Auger Sensitivity Factors for Al-Rich Quasicrystals," *Applied Surface Science*, Vol. 180, pp. 57-64, 2001.
 15. Sinha, A.K., Levinstein, H.J., Smith, T.E., Quintana, G., and Haszko, S.E., "Reactive Plasma Deposited Si-N Films for MOS-LSI Passivation," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 125 (4) pp. 601-608, 1978.
 16. Roenigk, K.F., and Jensen, K.F., "Low Pressure CVD of Silicon Nitride," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 134 (7), pp. 1777-1785, 1987.
 17. Peev, G., Zambov, L., and Yanakiev, Y., "Kinetics of the Chemical Reaction Between Dichlorosilane and Ammonia During Silicon Nitride Film Deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 189 (2), pp. 275-282, 1990.
 18. Kobeda, E., Kellam, M., and Osburn, C.M., "Rapid Thermal Annealing of Low - Temperature Chemical Vapor Deposited Oxides," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 138 (6), pp. 1846-1849, 1991.
 19. Singh, J. and Budhani, R.C., "Chemical Structure of Nitrogen in Amorphous Silicon Matrix," *Applied Physics Letters*, Vol. 51 (13), pp. 978-980, 1987.
 20. Yasui, K., Katoh, H., Komaki, K., and Kaneda, S., "Amorphous SiN Films Grown by Hot - Filament Chemical Vapor Deposition Using Monomethylamine," *Applied Physics Letters*, Vol. 56 (10), pp. 898-901, 1990.
 21. Chow, R., Lanford, W.A., Wang, K.M., and Rosler, R.S., "Hydrogen Content of a Variety of Plasma - Deposited Silicon Nitrides," *Journal of Applied Physics*, Vol. 53, pp. 5630, 1982.
 22. Habraken, F.H.P.M., Tijhaar, R.H.G., van der Weg, W.F., Kuiper, A.E.T., and Willemsen, M.F.C., "Hydrogen in Low - Pressure Chemical - Vapor - Deposited Silicon (Oxy)Nitride Films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 59(2), pp. 447, 1986.
 23. Lanford, W.A., and Rand, M.J., "New Precision Technique for Measuring the Concentration Versus Depth of Hydrogen in Solids," *Journal of Applied Physics*, Vol. 49, pp. 2473, 1978.
 24. Kotecki, D.E., and Sokoi, J.D.C., "Hydrogen Incorporation in Silicon Nitride Films Deposited by Remote Electron - Cyclotron - Resonance Chemical Vapor Deposition," *Journal of Applied Physics*, Vol. 77(3), pp. 1284, 1995.