AZOTEK KRZEMU STOSOWANY W TECHNOLOGII PLANARNYCH FOTODIOD WYKONANYCH NA BAZIE InP

Jadwiga Zynek¹, Krzysztof Hejduk², Krzysztof Klima¹, Małgorzata Możdżonek¹, Anna Stonert³, Andrzej Turos¹, Witold Rzodkiewicz²

Przeprowadzono badania warstw azotku krzemu osadzonych na płytkach z fosforku indu metodą PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) z wykorzystaniem do wytwarzania plazmy dwóch generatorów pracujących na różnych częstotliwościach. Celem badań było ustalenie warunków wytwarzania warstw azotku krzemu stosowanych w technologii planarnych fotodiod wykonanych na bazie InP, w których obszarem absorpcyjnym są studnie kwantowe z In_xGa_{1-x}As. Warstwy azotku krzemu były osadzane w temperaturach pomiędzy 250°C i 300°C. Podstawą do oceny wytworzonych warstw były wyniki badań: ich składu chemicznego, struktury, współczynnika załamania, poziomu naprężeń, rezystywności, wytrzymałości dielektrycznej, stałej dielektrycznej i efektywnej gęstości powierzchniowej ładunków elektrycznych. Stwierdzono, że warstwy osadzane w temperaturze 250°C mają najlepszą strukturę, dobrze spełniają rolę maski w procesie selektywnej dyfuzji cynku, a właściwości elektryczne umożliwiają wykorzystanie ich do pasywacji powierzchni bocznych złącz p-n, pod warunkiem zastosowania odpowiedniego cyklu wygrzewań po procesie osadzania.

Słowa kluczowe: azotek krzemu, PECVD, fotodioda planarna, InP

1. WSTĘP

Warstwy amorficznego azotku krzemu otrzymywane w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej są szeroko stosowane w technologii przyrządów półprzewodnikowych. Charakteryzują się one dużą gęstością, odpornością chemiczną,

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: jadwiga.zynek@itme.edu.pl

² Instytut Technologii Elektronowej, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

³ Instytut Problemów Jądrowych im. Andrzeja Sołtana, ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

dużą rezystywnością i wytrzymałością dielektryczną oraz dużą stałą dielektryczną. Stanowia więc onedoskonałą barierę przeciw penetracji domieszek i zanieczyszczeń. W zwiazku z tym sa wykorzystywane jako warstwy maskujące w trakcie wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych, a także jako warstwy izolujące elektrycznie i zabezpieczające przed działaniem czynników zewnętrznych w czasie pracy przyrządów. W tranzystorach unipolarnych stosuje się je jako warstwy dielektryczne bramki. Najczęściej azotek krzemu jest wytwarzany w wyniku reakcji silanu z amoniakiem. Warstwy o najlepszych właściwościach uzyskuje się w temperaturach ~ 800°C. W przypadku przyrządów, które nie mogą być wytwarzane w tak wysokiej temperaturze, stosuje się technikę chemicznego osadzania z fazy gazowej przy wspomaganiu plazma – PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Metoda ta umożliwia wytwarzanie warstw azotku krzemu w temperaturach poniżej 400°C. Azotek krzemu otrzymany metodą PECVD charakteryzuje się większą zawartością wodoru, a przez to mniejszą gestością i mniejszą odpornością chemiczną niż azotek krzemu otrzymany w wysokiej temperaturze bez udziału plazmy - metoda CVD (Chemical Vapor Deposition). O ile zawartość atomów wodoru w azotku krzemu otrzymanym metodą CVD wynosi 5 \div 10 %, to w azotku krzemu otrzymanym metodą PECVD może przekraczać 30 % [1-2].

Warstwy azotku krzemu wytwarzane metodą PECVD mogą mieć różne właściwości chemiczne i fizyczne w zależności od warunków, w jakich zachodzi proces osadzania. Właściwości tych warstw są dopasowywane do wymagań przyrządów półprzewodnikowych, do których będą stosowane. Aby spełnić te wymagania często stosuje się warstwy o składzie odbiegającym od składu stechiometrycznego Si₃N₄, określając je jako SiN_x lub ze względu na dużą zawartość wodoru jako związek trójskładnikowy SiN_x:H.

Badania przedstawione w niniejszym artykule miały na celu ustalenie warunków osadzania warstw azotku krzemu stosowanych przy wytwarzaniu planarnych diod na bazie fosforku indu. W technologii takich diod warstwy azotku krzemu stanowią maskę do selektywnej dyfuzji cynku do płytek z InP i pasywują powierzchnie boczne wytworzonych w ten sposób złącz p-n. W przypadku fotodiod mogą one spełniać dodatkowo rolę warstwy przeciwodblaskowej. Ocena wytworzonych warstw opierała się na wynikach badań ich składu chemicznego, struktury, współczynnika załamania, poziomu naprężeń, rezystywności, wytrzymałości dielektrycznej, stałej dielektrycznej i efektywnej gęstości powierzchniowej ładunków elektrycznych. Wyniki badań zostały wykorzystane przy opracowywaniu technologii planarnych fotodiod wykonanych na bazie InP, w których obszarem absorpcyjnym są studnie kwantowe z In_xGa_{1x}As.

2. WARUNKI OSADZANIA WARSTW AZOTKU KRZEMU METODĄ PECVD

Skład chemiczny i właściwości fizyczne warstw azotku krzemu zależą od takich parametrów procesu osadzania jak: temperatura podłoża, szybkość przepływu gazów reakcyjnych, ciśnienie w komorze reakcyjnej, częstotliwość i moc generatora wytwarzającego plazmę. Najczęściej stosowaną częstotliwością generatora wytwarzającego plazmę jest 13,56 MHz. W zależności od pozostałych parametrów procesu uzyskuje się warstwy naprężone ściskająco lub rozciągająco, a tylko w pewnych, ściśle określonych warunkach wytwarzane są warstwy nienaprężone. Aby warstwy SiN_x:H osadzone na płytkach InP nie popękały w procesach termicznych, powinny być pozbawione naprężeń, a to wymaga dużej powtarzalności procesów.

Metodą na uzyskanie warstw nienaprężonych w szerszym zakresie parametrów procesu jest zastosowanie dwóch generatorów wytwarzających plazmę, z których jeden pracuje na wysokiej częstotliwości (kilkanaście MHz), a drugi na niskiej częstotliwości (setki kHz). W zależności od wykorzystywanego generatora otrzymuje się warstwy SiN_x:H naprężone rozciągająco lub ściskająco, bez zmiany szybkości przepływu gazów reakcyjnych. Przy naprzemiennym nakładaniu cienkich (nanometrowych) warstw naprężonych rozciągająco i ściskająco uzyskuje się kompensację naprężeń [3].

Przeprowadzono badania możliwości wykorzystania wytworzonych ta metodą warstw SiN: H do wykonania diod planarnych na bazie fosforku indu. Warstwy azotku krzemu były osadzane w urządzeniu Plasmalab System 100 firmy Oxford Instruments Plasma Technology znajdującym się w Instytucie Technologii Elektronowej. Do wytwarzania warstw o skompensowanych naprężeniach wykorzystywano dwa generatory o częstotliwościach 13,56 MHz i 100 kHz. Procesy wykonywane w urządzeniu Plasmalab 100 zostały opracowane do nanoszenia warstw azotku krzemu na podloża krzemowe i z arsenku galu. Oba te materiały moga być poddawane procesom technologicznym w znacznie wyższej temperaturze niż InP. Warstwa przypowierzchniowa fosforku indu ulega dekompozycji już w temperaturze 400°C. Ponieważ właściwości warstw SiN:: H pogarszają się wraz z obniżaniem temperatury osadzania, wybór temperatury osadzania musi być kompromisem pomiędzy uzyskaniem jak najlepszych właściwości warstw a zachowaniem dobrych właściwości powierzchni InP. Badania rozpoczęto od osadzania azotku krzemu na podłożu o temperaturze 300°C. W kolejnych procesach stopniowo obniżano temperaturę podłoża do 250°C. Stosowano minimalne możliwe moce generatorów, a mianowicie 20 W dla generatora wyższej częstotliwości i 16 W dla generatora niższej częstotliwości. Bardzo mała moc plazmy i niska temperatura powinny zapobiegać uszkodzeniu powierzchni płytek z InP zarówno na skutek oddziaływania cząstek o większej energii, jak i na skutek termicznej dekompozycji InP. Do osadzania azotku krzemu

stosowano płytki z InP typu n, lite i z warstwą epitaksjalną, o koncentracji donorów odpowiednio $6 \cdot 10^{15}$ cm⁻² i 10^{15} cm⁻² i o orientacji (100). W celu sprawdzenia poprawności wykonania procesu osadzania w każdym procesie obok płytek z InP umieszczano również płytki krzemowe typu n o podobnej koncentracji donorów i o tej samej orientacji. Bezpośrednio przed osadzaniem azotku krzemu płytki z InP były trawione w roztworze HCI:H₂O (1:5) w czasie 1 min, a płytki krzemowe w roztworze HF:H₂O (1:1) w czasie 1 min.

3. WŁAŚCIWOŚCI WARSTW AZOTKU KRZEMU OSADZONYCH NA INP METODĄ PECVD

3.1. Struktura warstw azotku krzemu

Wszystkie wykonane warstwy azotku krzemu były badane za pomocą mikroskopu optycznego, w jasnym i ciemnym polu, przy powiększeniach od 50 do 1000 razy. Elementy obrazów uzyskanych za pomoca mikroskopu optycznego były następnie oglądane w większym powiększeniu za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Zauważono wyraźną zależność pomiędzy strukturą warstw osadzonych na płytkach z InP a temperatura ich osadzania. Warstwy wytworzone w temperaturze 300°C miały chropowatą powierzchnię i strukturę wyglądającą na ziarnistą. Przypuszcza się, że było to związane z uwalnianiem się atomów fosforu z podłoża InP na początku procesu osadzania i z wchodzeniem ich w reakcję z osadzanym SiN :H. Ilość uwalnianych atomów fosforu była jednak na tyle mała, że powierzchnia InP odsłonięta po strawieniu chropowatej warstwy SiN.:H była zwierciadlana i wizualnie nie różniła się od powierzchni przed osadzaniem SiN_:H. Warstwy wytworzone w temperaturze 280°C miały różną strukturę o różnym stopniu chropowatości. Gdy osadzano je na warstwach epitaksjalnych InP, miały drobne, rzadko rozsiane nierówności. Gdy osadzano je na płytkach litych o polerowanej powierzchni, obserwowano na nich większe, gęściej ułożone grudki. Po obniżeniu temperatury osadzania do 250°C wszystkie wytworzone warstwy SiN_:H były amorficzne o gładkiej górnej powierzchni.

Azotek krzemu osadzony na dołączanych do procesów płytkach krzemowych był zawsze amorficzny i miał gładką powierzchnię, niezależnie od tego jaką strukturę miał azotek krzemu osadzony na płytkach z fosforku indu. W niektórych procesach obok płytek z InP umieszczano płytki z warstwą epitaksjalną InP pokrytą cienką (250 nm) warstwą In_{0,53}Ga_{0,47}As. Również i na tych płytkach wytworzony azotek krzemu był zawsze amorficzny.



Rys. 1. Obrazy warstw azotku krzemu osadzonych na podłożu z InP otrzymane za pomocą mikroskopu SEM przy powiększeniu 10 000 razy: a) warstwa osadzona w 300°C, b) warstwa osadzona w 250°C.

Fig. 1. SEM images of silicon nitride films deposited on InP taken at the magnification of 10 000 times: a) film deposited at 300°C, b) film deposited at 250°C.

Warstwy azotku krzemu o różnej strukturze, osadzone na płytkach z InP, oglądane przy powiększeniu 10 000 razy po wytrawieniu okien poprzez maskę z emulsji światłoczułej, zostały pokazane na Rys. 1. Na Rys. 1a widać warstwę SiN_x:H o dużym stopniu chropowatości, osadzoną w temperaturze 300°C. Ścianka boczna po trawieniu okien jest poszarpana i prawie pionowa. Trawienie azotku krzemu następowało znacznie szybciej w bok pod emulsją maskującą niż w kierunku podłoża powodując znaczne powiększenie okien. Na Rys. 1b widać typową, amorficzną warstwę SiN_x: H osadzoną w temperaturze 250°C. Górna powierzchnia tej warstwy jest zupełnie gładka, a ścianka boczna jest pochylona i również gładka. Podtrawienie boczne pod emulsją maskującą nie przekracza grubości warstwy.

Szybkość osadzania warstw była zależna od ich struktury. Warstwy amorficzne rosły w danej temperaturze zawsze z taką samą szybkością (~ 14 nm/min), niezależnie od tego czy były osadzane na InP, czy na krzemie. Warstwy ziarniste i chropowate rosły tym szybciej, im większa była ich chropowatość. Grubość ich mierzona za pomocą urządzenia Alfa-Step firmy Tencor była nawet do 80 % większa niż grubość warstw amorficznych, osadzonych w tym samym procesie na płytkach krzemowych. Ponadto grubość warstw chropowatych, mierzona w różnych miejscach na płytce, wykazywała rozrzut.

Prostą i miarodajną metodą oceny jakości warstw jest pomiar szybkości ich trawienia. Trawienie prowadzono w kwasie fluorowodorowym zbuforowanym. Szybkość trawienia warstwy gładkiej i amorficznej wynosiła ~ 100 nm/min, zaś szybkość trawienia warstwy chropowatej i ziarnistej zmieniała się od 150 nm/min do 250 nm/min wraz ze wzrostem stopnia chropowatości. Dla porównania warstwy SiN_x

uzyskiwane metodą CVD w temperaturze 800°C, charakteryzujące się gęstą strukturą i małą zawartością wodoru, trawią się w kwasie HF z szybkością 0,3 nm/min.

Badano ciągłość wykonanych warstw. Po zanurzeniu płytki z fosforku indu z warstwą SiN_x :H w roztworze HCl:H₂O (2:1), który trawi InP, a nie trawi SiN_x :H, nie zaobserwowano żadnych jamek wytrawionych na powierzchni InP znajdującej się pod SiN_y :H. Oznacza to, że warstwy azotku krzemu są szczelne.

Sprawdzano właściwości maskujące otrzymanych warstw w czasie selektywnej dyfuzji cynku w temperaturze 510°C. Pomimo rzadszej struktury niż mają azotki termiczne, otrzymane warstwy azotku krzemu o strukturze amorficznej stanowią skuteczną barierę przed penetracją atomów cynku do InP już przy grubości mniejszej od 100 nm. Warstwy te nie ulegają pęknięciom w procesie dyfuzji nawet wtedy, gdy ich grubość dochodzi do 270 nm, co było niekiedy problemem w przypadku warstw osadzanych w urządzeniu z jednym generatorem wytwarzającym plazmę.

3.2. Skład chemiczny warstw azotku krzemu

Skład chemiczny warstw SiN_x:H określano za pomocą metod mikroanalizy jądrowej, tj. technik analitycznych, w których wykorzystywane są zjawiska zachodzące podczas bombardowania materiałów lekkimi jonami o energiach kilku MeV. Do identyfikacji pierwiastków cięższych od wodoru stosowano metodę RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), wykorzystującą rozpraszanie elastyczne padających jonów, zaś do wykrywania wodoru stosowano metodę reakcji jądrowych NRA (*Nuclear Reactions Analysis*).

Badania metodą RBS prowadzono przy użyciu akceleratorów elektrostatycznych typu VdG w Instytucie Problemów Jądrowych w Warszawie oraz w Dresden Forschungszentrum w Rossendorfie. Wiązkę analizującą stanowiły jednokrotnie zjonizowane jony ⁴He⁺ o energii odpowiednio 2 MeV i 1,7 MeV, a rejestrowano jony rozproszone wstecznie pod kątem 170°. Badano warstwy SiN_x:H osadzone na krzemie i na fosforku indu. Jednak przy ustalaniu składu warstw wytworzonych w różnych procesach opierano się głównie na pomiarach warstw osadzonych na krzemie, gdyż analiza warstw osadzonych na InP była znacznie utrudniona ze względu na bardzo wysoki poziom sygnału od atomów In w stosunku do sygnału pochodzącego od atomów Si i N.

Na Rys. 2 pokazano widma rozproszenia wstecz jonów He o energii 2,0 MeV, uzyskane podczas bombardowania płytki krzemowej z wzorcową warstwą Si_3N_4 i płytek krzemowych z badanymi warstwami SiN_x :H. Na rysunku tym zaznaczono krawędzie odpowiadające rozproszeniom od atomów Si i N położonych na powierzchni warstwy oraz krawędź odpowiadającą rozproszeniom na atomach Si znajdujących się na styku warstwy i podłoża. Interpretacja uzyskanych widm RBS doprowadziła do stwierdzenia, że w warstwach osadzanych w temperaturze 280°C i 300°C stosunek liczby atomów Si do N wynosi 3:4, tak jak w stechiometrycznym azotku krzemu, natomiast w warstwach osadzanych w temperaturze 250°C wystąpił

nieduży niedomiar azotu tak, że średni stosunek liczby atomów Si do N wyniósł 3:3,8.



Rys. 2. Widma RBS badanych warstw SiN_x:H, osadzonych na krzemie w 250°C i 280°C, oraz widmo RBS wzorcowej warstwy Si₃N₄ osadzonej na krzemie. **Fig. 2.** RBS spectra of examined SiN_x:H films, deposited on Si at 250°C and 280°C, and RBS spectrum of a standard Si₃N₄ film deposited on Si.

Profile koncentracji atomów wodoru były mierzone metodą NRA w Dresden Forschungszentrum w Rossendorfie. Metoda ta wykorzystuje reakcję jądrową pomiędzy atomami azotu ¹⁵N bombardującymi próbkę, a atomami wodoru zawartymi w tej próbce i polega na pomiarze natężenie promieniowania γ , które jest proporcjonalne do ilości wodoru uczestniczącego w reakcji. Reakcja jądrowa ¹⁵N(¹H,¹²C)⁴He+ γ charakteryzuje się wąskim rezonansem przekroju czynnego przy energii padających jonów ¹⁵N równej 6.385 MeV. Kwanty γ o energii 4.43 MeV są rejestrowane za pomocą detektora scyntylacyjnego. Pomiaru profilu koncentracji wodoru dokonuje się przez zmianę energii jonów padających tak, aby wartość energii rezonansowej była osiągana na coraz to większych głębokościach.

Profile koncentracji wodoru w warstwach SiN_x:H osadzonych w różnych temperaturach na krzemie i na InP zostały pokazane na Rys. 3. Zaobserwowano wzrost koncentracji wodoru w warstwach wraz z obniżaniem temperatury osadzania. W warstwach azotku krzemu osadzonych na InP zmierzono wyższą koncentrację wodoru niż w warstwach osadzonych na krzemie. Wygrzanie warstw w azocie w temperaturze 510°C w czasie 15 min powodowało zmniejszanie się koncentracji wodoru. Pokazano to na Rys. 3b na przykładzie warstwy osadzonej w temperaturze 250°C. W warstwach amorficznych koncentracja wodoru była stała aż do osiągnięcia granicy z InP, zaś w warstwach, które określano jako ziarniste, koncentracji wodoru malała w gląb warstwy. Z zaprezentowanych profili koncentracji wodoru, a także

z obserwacji mikroskopowych wynika, że zmiana składu i struktury warstwy określanej jako ziarnista zachodziła głównie w obszarze o grubości ~ 100 nm w pobliżu granicy z InP. Na Rys. 3 widać również jak wraz z obniżaniem temperatury podłoża następuje nieduży wzrost grubości warstw osadzanych na krzemie, a znaczny spadek grubości warstw osadzanych na InP na skutek poprawiania się ich struktury. Czas osadzania był dla wszystkich warstw ten sam.



Rys. 3. Profile koncentracji wodoru w warstwach azotku krzemu osadzonych w różnych temperaturach: a) na krzemie, b) na InP.

Fig. 3. Depth profiles of hydrogen in silicon nitride films deposited at different temperatures: a) on silicon, b) on InP.

Rodzaj wiązań atomowych znajdujących się w warstwach azotku krzemu był określany na podstawie charakterystyk widmowych absorpcji promieniowania podczerwonego przechodzącego przez warstwę, mierzonych za pomocą spektrometru z transformacją Fouriera, tak zwaną metodą spektroskopii FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

Zmierzona tą metodą charakterystyka widmowa absorpcji dla warstwy SiN_x:H o grubości 150 nm, osadzonej na płytce krzemowej w temperaturze 280°C, została pokazana na Rys. 4. Widoczne na charakterystyce pasma absorpcji świadczą o obecności następujących wiązań atomowych: Si–N (maksimum absorpcji dla liczby falowej 838 cm⁻¹), Si–H (maksimum absorpcji dla liczby falowej 2180 cm⁻¹) oraz N–H (maksimum absorpcji dla liczb falowych 3350 cm⁻¹ i 1176 cm⁻¹). Pasmo absorpcji dla liczby falowej 838 cm⁻¹ jest niesymetryczne i zlewa się z pasmem absorpcji dla liczby falowej 1176 cm⁻¹. Zakładając, że absorpcja w pasmach ma przebieg zgodny z funkcją Gaussa, dokonano rozdzielenia charakterystyk uzyskując cztery podpasma absorpcji na wiązaniach Si–N i jedno pasmo, które zostało

zinterpretowane jako pasmo absorpcji na wiązaniach Si–NO, podobnie jak to zostało zaprezentowane w pracy [4]. Warstwy SiN_x:H osadzone na płytkach krzemowych w różnych temperaturach mają podobne charakterystyki spektralne absorpcji FTIR. Absorbancja (logarytm dziesiętny absorpcji) dla wiązań Si–N jest proporcjonalna do grubości warstwy, a absorbancja dla wiązań N–H i Si–H jest zbyt mała, by można było śledzić jej ewentualne zmiany. Podobny poziom absorbancji w paśmie 2180 cm⁻¹ i 3350 cm⁻¹ wskazuje na to, że badane warstwy mają skład bliski składowi stechiometrycznemu.





Fig. 4. FTIR spectrum measured for a 150 nm thick silicon nitride film deposited on silicon (thick line) and its Gaussian components (thin lines).

Charakterystyki spektralne absorpcji FTIR dla warstw SiN_x:H osadzonych na płytkach z InP w różnych temperaturach różnią się między sobą (Rys 5). W warstwie amorficznej, osadzonej w temperaturze 250°C, ilość wiązań Si–N jest największa, pomimo że warstwa ta jest najcieńsza (150 nm). Ilość wiązań Si–N jest taka jak w warstwach SiN_x:H osadzanych na płytkach krzemowych. W warstwie osadzonej w temperaturze 300°C, o dużym stopniu ziarnistości i chropowatości, ilość wiązań Si–N jest najmniejsza, pomimo jej największej grubości (270 nm). Po wygrzaniu w azocie w temperaturze 510°C w czasie 15 min warstw osadzonych w temperaturze 280°C i 300°C ilość wiązań Si–N wzrosła (Rys. 6).



Rys. 5. Charakterystyki widmowe absorpcji FTIR zmierzone dla warstw azotku krzemu osadzonych na InP w różnych temperaturach.

Fig. 5. FTIR spectra measured for silicon nitride films deposited on InP at different temperatures.



Rys. 6. Charakterystyki widmowe absorpcji FTIR zmierzone przed wygrzewaniem i po wygrzaniu w 510°C dla warstw azotku krzemu osadzonych na InP w 280°C i 300°C. **Fig. 6.** FTIR spectra measured before annealing and after annealing at 510°C for silicon nitride films deposited on InP at 280°C and 300°C.

3.3. Współczynnik załamania

Pomiar współczynnika załamania promieniowania w warstwie azotku krzemu w prosty i szybki sposób daje informację o prawidłowości wykonania procesu osadzania warstwy, jako że wartość tego współczynnika zależy od składu i struktury warstwy. Wykorzystuje się elipsometryczne metody pomiarowe, które pozwalają

zmierzyć w sposób nieniszczący również grubość warstwy. Standardowe elipsometry mierzą współczynnik załamania i grubość warstwy dielektrycznej osadzonej na krzemie wykorzystując promieniowanie o długości fali 0,63 µm. Dla warstw SiN_x: H osadzonych na krzemie współczynnik *n* mieścił się w zakresie 1,9 ÷ 1,98. Wprowadzając współczynniki optyczne podłoża InP do programu liczącego współczynnik załamania i grubość warstwy przeprowadzono pomiary parametrów warstw SiN_x: H osadzonych na InP. Dla warstw amorficznych osadzonych na InP otrzymano nieco niższe wartości współczynnika załamania (*n* = 1,85÷1,9) niż dla warstw osadzonych na krzemie. Dla warstw określanych jako ziarniste i chropowate nie udało się zmierzyć tego parametru przy pomocy standardowego elipsometru.

Charakterystyki widmowe współczynnika załamania i współczynnika ekstynkcji dla warstw osadzonych w różnych temperaturach na płytkach z InP zostały zmierzone w ITE za pomocą elipsometru wykorzystującego promieniowanie o zmieniającej się długości fali, padające pod dwoma kątami 65° i 75°. Charakterystyki te zostały pokazane na Rys. 7. Krzywa 1 dotyczy warstwy osadzonej w temperaturze 250°C, krzywe 2 i 3 warstw osadzonych w temperaturze 280°C odpowiednio na płytce InP litej i epitaksjalnej, a krzywa 4 warstwy osadzonej w temperaturze 300°C. Warstwa amorficzna osadzona w temperaturze 250°C ma największy współczynnik załamania i najmniejszy współczynnik ekstynkcji. Warstwa o dużym stopniu ziarnistości, osadzona w temperaturze 300°C, ma najmniejszy współczynnik załamania i największy współczynnik ekstynkcji.



Rys. 7. Zależność współczynnika załamania (a) i współczynnika ekstynkcji (b) od długości fali dla warstw azotku krzemu osadzonych na InP w różnych temperaturach.
Fig. 7. Refractive index (a) and extinction coefficient (b) vs. wavelength for silicon nitride films deposited on InP at different temperatures.

http://rcin.org.pl

3.4. Właściwości elektryczne warstw azotku krzemu

Do badania właściwości elektrycznych warstw azotku krzemu wykorzystano struktury MIS (*Metal-Insulator-Semiconductor*). Mechanizm transportu nośników w warstwach i ich wytrzymałość dielektryczną określano na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V). Stany ładunkowe w warstwach określano na podstawie charakterystyk pojemnościowo-napięciowych (C-V). Układ izolator-półprzewodnik tworzyła płytka z fosforku indu lub krzemu z osadzoną warstwą azotku krzemu. Metalową elektrodę (bramkę) stanowiły krążki aluminiowe o średnicy 0,25 mm naparowane przez metalową maskę na powierzchnię azotku krzemu.

Charakterystyki I-V struktur MIS zawierających warstwy azotku krzemu osadzone w różnych temperaturach na podłożu z InP zostały pokazane na Rys. 8a. Charakterystyki te były mierzone przy dodatniej polaryzacji bramki. Warstwy azotku krzemu osadzone na wszystkich płytkach w temperaturze 250°C i na płytkach z warstwą epitaksjalną w temperaturze 280°C (krzywa 1) wykazują stałą rezystancję, przekraczającą $10^{14} \Omega$ w zakresie napięć do 55 V. Wynika stąd, że rezystywność warstw wynosi ponad $3 \cdot 10^{15} \Omega$ cm. Dla napięć większych od 55 V, gdy pole elektryczne przekracza 4 MV/cm, ujawnia się mechanizm Frenkela-Poole'a transportu nośników. Polega on na termicznej emisji nośników z pułapek do pasma, wspomaganej zewnętrznym polem elektrycznym. Zakres występowania tego mechanizmu jest dobrze widoczny na Rys. 8b, gdzie zastosowano tzw. skalę Frenkela-Poole'a. Dla napięć mniejszych od 55 V charakterystyka I/V(V^{1/2}) jest stała, a po przekroczeniu 55 V zaczyna rosnąć liniowo. Napięcie, przy którym prąd osiągał wartość 1 µA zostało przyjęte jako napięcie przebicia i było podstawą do określenia wytrzymałości dielektrycznej warstwy.



Rys. 8. Charakterystyki I-V struktur MIS zawierających warstwy azotku krzemu osadzone na InP w różnych temperaturach (a), te same charakterystyki w skali Frenkela–Poole'a (b). **Fig. 8.** I-V characteristics of MIS structures containing silicon nitride films deposited on InP at different temperatures (a), the same characteristics in the Frenkel–Poole scale (b).

106

Wytrzymałość dielektryczna warstw amorficznych wynosi $8\div10$ MV/cm. Podobne charakterystyki I-V zmierzono dla struktur MIS wykonanych na krzemie. Struktury MIS z warstwami azotku krzemu osadzonymi na płytkach litych z InP w temperaturze 280°C i na wszystkich płytkach z InP w temperaturze 300°C mają znacznie gorsze charakterystyki I-V (krzywe 2 i 3). Wartości prądu są dużo większe niż dla warstw amorficznych i wykazują duży rozrzut. Rezystancja warstwy maleje z napięciem w całym zakresie charakterystyki. Warstwy przebijają się przed osiągnięciem prądu 1 μ A, a ich wytrzymałość dielektryczna wynosi 2,5÷5 MV/cm.

Charakterystyki C-V struktur MIS zawierających warstwy azotku krzemu były mierzone przy częstotliwościach sygnału pomiarowego pomiędzy 1 kHz i 1 MHz. Typowe charakterystyki struktur wykonanych na płytkach z InP pokazano na Rys. 9a. Pomiar pojemności był prowadzony przy zmianie napięcia pomiędzy bramką i podłożem od dodatniego do ujemnego (od stanu akumulacji do stanu inwersji). W miarę obniżania częstotliwości pomiarowej charakterystyki przesuwają się w kierunku ujemnych napięć i zmniejsza się różnica pomiędzy skrajnymi wartościami pojemności. Przy częstotliwości 1 kHz pojemność jest już stała w całym zakresie napięć. Po wygrzaniu azotku krzemu w temperaturze 510°C w czasie 15 min charakterystyki zmierzone przy częstotliwości 1 kHz i 10 kHz zmieniają kształt, tak jak to pokazano na Rys. 9b.



Rys. 9. Charakterystyki C-V struktury MIS z warstwą azotku krzemu osadzoną na InP, mierzone przy różnych częstotliwościach sygnału pomiarowego: a) przed wygrzewaniem, b) po wygrzaniu w 510°C.

Fig. 9. C-V characteristics of a MIS structure with a silicon nitride film deposited on InP, measured at different frequencies: a) before annealing, b) after annealing at 510°C.

Różny przebieg charakterystyk C-V dla różnych częstotliwości sygnalu pomiarowego wynika z obecności stanów pułapkowych, które są zlokalizowane na interfejsie InP/SiN_x :H. Przy wysokiej częstotliwości pomiarowej ładunki w pułapkach nie nadążają za zmianami napięcia i charakterystyki C-V mają przebieg jak dla stałej gęstości ładunku. Przy niskiej częstotliwości ładunek na interfejsie zmienia się wraz z sygnałem pomiarowym powodując wzrost pojemności w stanie zubożenia.

Pomiar pojemności prowadzono również zmieniając napięcie od dodatniego do ujemnego, a następnie od ujemnego do dodatniego. Charakterystyki mierzone w ten sposób przy częstotliwości 1 MHz pokazano na Rys. 10. W przypadku struktur zawierających azotek krzemu osadzony w temperaturze 300°C charakterystyki zmierzone od stanu akumulacji do stanu inwersji sa przesunięte w stronę dodatnich napięć w stosunku do charakterystyki obliczonej dla idealnej struktury MIS (zawierajacej dielektryk pozbawiony ładunków), zaś charakterystyki zmierzone w odwrotnym kierunku sa przesunięte w stosunku do charakterystyki idealnej struktury w stronę ujemnych napięć. Dla uwidocznienia tego przesunięcia na Rys. 10 przedstawiono również charakterystykę struktury wykonanej i wygrzanej w zoptymalizowanych warunkach, dla której efektywna gęstość ładunków powierzchniowych N_{ss} wynosi ~ $+5 \cdot 10^{10}$ cm⁻², traktując tę strukturę jako zbliżoną do idealnej struktury MIS. W przypadku struktur zawierających azotek krzemu osadzony w temperaturze 250°C charakterystyki zmierzone w obu kierunkach wykazują histerezę, lecz wszystkie przebiegi są przesunięte w stronę dodatnich napięć. W przypadku struktur MIS zawierających azotek krzemu osadzony w tych samych procesach na płytkach krze-



Rys. 10. Charakterystyki C-V struktur MIS z warstwami azotku krzemu osadzonymi na InP w różnych temperaturach, mierzone od stanu akumulacji do stanu inwersji i w odwrotnym kierunku.

Fig. 10. C-V characteristics of MIS structures with silicon nitride films deposited on InP at different temperatures, measured from accumulation to inversion and in the opposite direction.

108

mowych charakterystyki C-V również wykazują histerezę, lecz wszystkie przebiegi są przesunięte w stronę ujemnych napięć.

Efektywny ładunek powodujący przesunięcie charakterystyk C-V wzdłuż osi napięć jest wypadkową ładunku zawartego w warstwie SiN_x:H i na powierzchni granicznej między półprzewodnikiem i SiN_x:H. Jak wynika z przeprowadzonych badań i z licznych publikacji [5-9], ładunek na interfejsie jest dominujący i zależy od rodzaju półprzewodnika, od przygotowania jego powierzchni, od warunków osadzania, a także od składu chemicznego warstwy SiN_x:H. Wiadomo, że wodór zawarty w warstwie SiN_x:H pasywuje "wiszące" wiązania znajdujące się w tej warstwie i na interfejsie, powodując obniżenie efektywnej gęstości ładunku powierzchniowego. W pracy [9] stwierdzono, że również azot, gdy występuje w warstwie SiN_x:H w nadmiarze, zajmuje wakanse fosforowe znajdujące się w przypowierzchniowym obszarze InP, zmniejszając gęstość stanów pułapkowych.

Z charakterystyk C-V zmierzonych przy częstotliwości 1 MHz określano napięcie, które powoduje wyprostowanie pasm w InP przy granicy z SiN.: H (napięcie pasm plaskich), a następnie obliczono efektywną gęstość powierzchniową ładunku, który spowodował zagięcie pasm nie dokonując podziału na ładunek stały i ładunek w stanach pułapkowych. Dla warstw osadzonych w temperaturze 300°C efektywna gęstość powierzchniowa ładunku wynosiła -3÷-7·1011 cm-2 przy zmianie napięcia od stanu akumulacji do stanu zubożenia i $+3 \div +7 \cdot 10^{11}$ cm⁻² przy zmianie napięcia w odwrotnym kierunku. Omawiane struktury charakteryzują się największą koncentracją wakansów fosforowych w przypowierzchniowym obszarze InP i zmieniającym się składem warstwy SiN :: H przy granicy z InP. Wygrzanie warstw w temperaturze 510°C w czasie 15 min. nie spowodowało zmiany efektywnego ładunku. Dla warstw osadzonych w temperaturze 250°C efektywna gęstość powierzchniowa ładunku wynosiła $\sim -2 \cdot 10^{12}$ cm⁻² przy zmianie napięcia od stanu akumulacji do stanu zubożenia i \sim -7·10¹¹ cm⁻² przy zmianie napięcia w odwrotnym kierunku. Wygrzanie warstw w temperaturze 510°C w czasie 15 min spowodowało wzrost efektywnej gęstości ładunku do -3·10¹² cm⁻² przy zmianie napięcia od stanu akumulacji do stanu zubożenia, co wiąże się z uwalnianiem wodoru i pojawieniem się większej ilości "wiszących" wiązań.

Wartość pojemności w stanie akumulacji posłużyła do obliczenia stałej dielektrycznej. Wynosi ona ~ 6,3, tak jak to jest najczęściej podawane w publikacjach dla azotku krzemu otrzymanego metodą PECVD.

Warstwy azotku krzemu osadzane na InP w temperaturze 250°C mają wprawdzie najlepszą strukturę, lecz bezpośrednio po osadzaniu charakteryzują się zbyt dużą efektywną gęstością powierzchniową ładunku. Ponieważ po osadzeniu warstwy te są niestabilne termicznie, cechę tę można wykorzystać do obniżenia wypadkowego ładunku w warstwie poprzez zastosowanie odpowiedniego cyklu wygrzewań. Badanie wpływu różnych procesów termicznych na efektywną gęstość powierzchniową ładunku i w konsekwencji na prąd wsteczny diod stanowiło dalszy ciąg prac nad

technologią planarnych diod z InP, a wyniki badań zostały opisane w pracy [10]. Badania te umożliwiły wytwarzanie w sposób powtarzalny, z uzyskiem wynoszącym 90 %, diod planarnych z InP o średnicy złącza 320 µm, charakteryzujących się bardzo małym prądem wstecznym: $4 \div 15$ pA przy napięciu -5 V i 200 ÷ 500 pA przy napięciu -50 V. Stanowi to dobrą podstawę do wytwarzania planarnych fotodiod ze studniami kwantowymi z In_xGa_{1-x}As, umieszczonymi w warstwie zaporowej złącza p-n wykonanego z InP.

4. PODSUMOWANIE

Dokonano oceny warstw azotku krzemu osadzonych w różnych temperaturach na podłożu z fosforku indu. Warstwy osadzane w temperaturze 300°C rosły znacznie szybciej na płytkach z InP niż na umieszczonych obok płytkach krzemowych i wykazywały niejednorodną strukturę. Charakteryzowały się też mniejszą koncentracją wiązań Si-N, mniejszym współczynnikiem załamania, większym współczynnikiem ekstynkcji, mniejszą rezystywnością i mniejszą wytrzymałością dielektryczną niż warstwy osadzone na krzemie. Prawdopodobnie było to związane z uwalnianiem się atomów fosforu z podłoża InP na początku procesu osadzania i z wchodzeniem ich w reakcję z osadzanym SiN_x:H. Uznano, że warstwy te nie powinny być stosowane w technologii diod planarnych z InP. W miarę obniżania temperatury podłoża właściwości warstw poprawiały się, struktura ich stawala się bardziej amorficzna, a koncentracja wiązań Si-N rosła.

Warstwy osadzane w temperaturze 250°C mają jednorodną, amorficzną strukturę i koncentrację wiązań Si-N, szacowaną na podstawie charakterystyk absorpcji FTIR, taką jak w warstwach osadzanych na krzemie. Spośród wszystkich wykonanych warstw mają one największy współczynnik załamania i najmniejszy współczynnik ekstynkcji, a także największą rezystywność i największą wytrzymałość dielek-tryczną. Warstwy te są ciągłe. Nie pękają podczas procesów termicznych dzięki kompensacji naprężeń wynikającej z zastosowania przy ich osadzaniu dwóch generatorów wytwarzających plazmę. Dobrze trawią się w procesie fotolitografii. W związku z tym stanowią doskonałą maskę do selektywnej dyfuzji cynku stosowanej do wytwarzania złącz p-n.

Niestety warstwy osadzane w temperaturze 250°C charakteryzują się największą koncentracją atomów wodoru (co wpływa na ich niestabilność termiczną) i największą efektywną gęstością powierzchniową ładunku. Cechy te uniemożliwiają zastosowanie ich bezpośrednio do pasywacji powierzchni bocznych złącz. Pomiary profili koncentracji wodoru i charakterystyk absorpcji FTIR wykazały, że ilość wodoru w warstwach i ilość wiązań Si-N, Si-H i N-H zmienia się w czasie wygrzewania. Analiza charakterystyk C-V struktur MIS pokazała, że wygrzewanie warstw zmniejsza gęstość stanów pułapkowych na interfejsie. Niestabilność termiczną azotków

krzemu osadzonych metodą PECVD można wykorzystać do obniżenia gęstości stanów pułapkowych i efektywnej gęstości powierzchniowej ładunku w warstwie poprzez zastosowanie odpowiedniego cyklu wygrzewań.

PODZIĘKOWANIE

Ion bombardment (RBS/channeling analysis) has been carried out by the AIM of the Institute of Ion Beam Physics and Materials Research of the Forschungszentrum Dresden-Rossendorf within the framework of the specific research and technological development programme of the European Community "Structuring the European Research Area: Research Infrastructures Transnational Access" (RITA Contract Number 025646).

Autorzy pracy pragną podziękować mgr M. Pawłowskiej za wykonanie zdjęć warstw azotku krzemu za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Praca była częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu zamawianego PBZ-MiN-009/T11/2003.

LITERATURA

- Sazonov A., Stryahilev D., Nathan A., Bogomolova L.: Dielectric performance of low temperature silicon nitride films in a-Si:H TFTs, *J. Non-Cryst. Solids*, 299-302, (2003), 1360-1364
- [2] Hughey M.P., Cook R.F.: Stress stability of PECVD silicon nitride films during device fabrication, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 766, E6.3.1, (2003)
- [3] Pearce C.W., Fetcho R.F., Gross M.D., Koefer R.F., Pudliner R.A.: Characteristics of silicon nitride deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition using a dual frequency radio-frequency source, J. Appl. Phys., 71, (1992), 1838-1841
- [4] Zhang B.R., Yu Z., Collins G.J.: Chemical composition of soft vacuum electron beam assisted chemical vapor deposition of silicon nitride/oxynitride films versus substrate temperature, J. Vac. Sci. Technol. A, 7, 2, (1989), 176-188
- [5] Kapila A., Si X., Malhotra V.: Electrical properties of the SiN_x/InP interface passivated using H₂S, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 8, (1993), 2259-2261
- [6] Landheer D., Lu Z.H., Baribeau J.M.: Capacitance-voltage characteristics of metalinsulator-semiconductor diodes with S passivation and Si interface control layers on GaAs and InP, J. Electron. Materials, 23, 9, (1994), 943-952
- [7] Sundararaman C.S., Milhelich P., Masut R.A., Currie J.F.: Conductance study of silicon nitride/ InP capacitors with an In₂S₃ interface control layer, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 17, (1994), 2279-2281

- [8]. Parmiter P.J., Swanson J.G.: Comparative measurements of the electron emission behavior of Si₃N₄-InGaAs interfaces prepared by remote and direct PECVD, *J. Electron. Materials*, 25, 9, (1996), 1506-1513
- [9] Garcia S., Martil I., Gonzalez Diaz G., Fernandez M.: The influence of SiN_x:H film properties on the electrical characteristics of metal-insulator-semiconductor devices, *Semicond. Sci. Technol.*, 12, 12, (1997), 1650-1653
- [10] Zynek J., Klima K., Hejduk K.: Stany ładunkowe w układzie SiN_x:H/InP i ich wpływ na charakterystyki I–V planarnych fotodiod wykonanych na bazie InP, *Materiały Elektroniczne*, 37, 2009 (w przygotowaniu)

SUMMARY

SILICON NITRIDE FOR INP BASED PLANAR PHOTODIODE APPLICATIONS

Silicon nitride films, deposited on InP wafers by the PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) method, have been investigated in terms of their applicability in the technology of InP based planar photodiodes with the $In_x Ga_{1-x}$ As quantum well absorption region. In order to compensate the mechanical stress in the films, the plasma was excited by two radio-frequency sources operating at frequencies of 13,56 MHz and 100 kHz. The films were deposited at different temperatures in the range of 250 – 300°C. The chemical composition of all examined films, determined by the RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) method, is very close to that of stoichiometric Si₃N₄. The films contain a large amount of hydrogen. The hydrogen content, evaluated by the NRA (*Nuclear Reactions Analysis*) technique, exceeds 30 %.

The silicon nitride films deposited at 300° C have grown much faster on InP wafers than on Si wafers placed beside these and the structure of both films is different. As the films deposited on Si are amorphous with smooth surfaces, the films deposited on InP are heterogeneous with rough surfaces. These last ones exhibit lower Si-N bond concentration, lower refractive index, higher extinction coefficient, lower resistivity and lower dielectric breakdown strength than the films deposited on silicon. Deterioration of the film quality is caused probably by the reaction of phosphorus, released from the InP substrate at the beginning of the deposition process, with deposited SiN_x:H. Such films should not be used in the fabrication of InP based planar photodiodes. When the deposition temperature decreases, the properties of silicon nitride films improve. Their structure becomes more homogeneous and the Si-N bond concentration increases.

The silicon nitride films deposited on InP at 250°C have the same amorphous structure and the same Si-N bond concentration, determined from FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) absorption characteristics, as the films deposited on silicon. They exhibit the highest refractive index, the lowest extinction coefficient, the highest resistivity and the highest dielectric breakdown strength. These films are continuous, they do not crack during thermal processes and they can be applied as masking layers for the selective Zn diffusion used to form the p-n junctions.

Unfortunately the films deposited at 250°C have the highest hydrogen content and the highest effective charge density. These films cannot be applied directly to passivate the p-n junction side surfaces. Measurements of hydrogen depth profiles and of FTIR absorption characteristics have revealed that the amount of hydrogen and of Si-N, Si-H and N-H bonds changed during annealing. An analysis of C-V characteristics of Al/Si_3N_4 :H/InP MIS capacitors containing these films has shown, that annealing of the Si_3N_4 :H films reduced the electronic defect state density at the Si_3N_4 :H/InP interface. It is possible to take advantage of the thermal instability of silicon nitrides deposited by the PECVD method and to reduce the trap state density and the effective charge density by proper annealing processes.

These investigations have enabled us to achieve reverse current values as low as 4 - 15 pA at the voltage of -5 V and 200 - 500 pA at the voltage of -50 V for planar InP diodes with the 320 μ m diameter p-n junction. A high yield of 90 % is obtained. These results make a good base for development of planar photodiodes with In _xGa_{1-x}As quantum wells inserted into the depletion region of the InP p-n junction.

Key words: silicon nitride, PECVD, planar photodiode, InP