

Películas amorfas de $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}$ depositadas mediante ECR-PECVD

L. BARBADILLO, M. J. HERNÁNDEZ, M. CERVERA, J. PIQUERAS.

Laboratorio de Microelectrónica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049 Madrid. España.

Se han realizado procesos de plasma de resonancia ciclotrón electrónica (ECR) con diferentes activadores y diluyentes gaseosos para obtener películas con carbono y nitrógeno a bajas temperaturas. En todos los casos se emplearon metano y nitrógeno como precursores de especies de C y N. La caracterización de las muestras se realizó mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier y elipsometría espectroscópica. Las medidas de espectroscopía de infrarrojos muestran que la presencia de pequeñas cantidades de silano en el plasma altera sustancialmente la composición de las películas, mientras que la adición de hidrógeno no tiene efectos apreciables en la formación de las mismas. Por otra parte, la utilización de argón o neón como diluyentes de los precursores gaseosos está estrechamente relacionada con el grado de activación de las moléculas de metano, según se observa en los espectros de emisión óptica registrados en cada proceso. La aplicación de campos de radiofrecuencia durante los depósitos únicamente varía las velocidades de crecimiento.

Palabras clave: SiCN, ECR-PECVD, OES, FTIR, elipsometría espectroscópica.

Amorphous $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}$ layers prepared from electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition (ECR-PECVD).

ECR-PECVD processes with several activators and diluent gases were performed to obtain films with carbon and nitrogen at low temperatures. In all cases methane and nitrogen were used as precursors of C and N species. The characterization of the samples was done using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and spectroscopic ellipsometry. The FTIR measurements show that the presence of little amounts of silane in the plasma substantially alters the composition of the films, while the addition of hydrogen has no appreciable effects in their formation. Moreover, the use of argon or neon as diluent of the gas precursors is closely related to the degree of activation of the methane molecule, as observed in the optical emission spectra recorded in every process. The application of rf fields during depositions only changes the growth rates.

Key words: SiCN, ECR-PECVD, OES, FTIR, spectroscopic ellipsometry.

1. INTRODUCCIÓN.

A partir de los estudios teóricos llevados a cabo por Liu y Cohen (1) que predicen, para el nitruro de carbono en su fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, propiedades de dureza y conductividad térmica comparables a las del diamante, se está realizando un gran esfuerzo tecnológico para sintetizar películas de nitrógeno y carbono (CN_x). Los intentos se han llevado a cabo mediante diversas técnicas de depósito químico en fase vapor (CVD) (2), sin embargo, a pesar de los numerosos trabajos publicados al respecto en los últimos años hasta el momento no se tienen evidencias claras de que la síntesis de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ monocristalino sea posible y se desconocen, por el momento, las condiciones necesarias para ello.

En este trabajo se buscan procesos alternativos a baja temperatura, que permitan incorporar simultáneamente carbono y nitrógeno en las películas, mediante el empleo de plasmas de resonancia ciclotrón electrónica (ECR) de distinta composición. Estos plasmas se caracterizan por la elevada eficiencia de activación e ionización de las especies gaseosas frente a plasmas convencionales de radiofrecuencia (RF) (3).

Estudios recientes han mostrado que la generación de plasmas de SiH_4 , CH_4 y N_2 en depósitos ECR-CVD, permite obtener películas amorfas de composición variable, $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}$ (4). En primer lugar se ha estudiado el mecanismo por el cual la pre-

sencia de silano parece favorecer la incorporación de especies de C y N.

En segundo lugar se ha comparado el efecto del empleo de argón y neón como diluyentes de los precursores gaseosos en los depósitos, ya que producen la activación de especies iónicas diferentes (5). Dichas especies juegan un papel fundamental en el control de las reacciones superficiales durante el crecimiento de las películas y, por lo tanto, en su composición y características.

Se ha realizado un tercer grupo de procesos con adición de hidrógeno al plasma, con el fin de analizar su relevancia en la formación de las películas (6). Se ha sugerido que la introducción de este gas en proporciones adecuadas frente a los precursores favorecería la estabilización del crecimiento superficial de fases metaestables mediante la compensación de los enlaces no saturados.

Por último se ha estudiado la influencia en los depósitos de la aplicación al plasma de un campo de RF.

Para la diagnosis de las especies presentes en los plasmas se han obtenido espectros de emisión óptica durante los procesos de depósito. Las películas depositadas han sido analizadas mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) para identificar los modos vibracionales asocia-

dos a los distintos enlaces presentes en el material. Se han realizado también medidas de elipsometría espectroscópica (SE) en las mismas muestras para estudiar la influencia de las condiciones de proceso en la constante dieléctrica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1 El sistema de depósito.

Las películas se han depositado en un reactor comercial de plasma ECR de bajo perfil Plasma Quest (modelo 357), dotado de una cámara de introducción rápida de muestras y una bomba turbomolecular con alta velocidad de bombeo que permiten mantener una presión residual por debajo de 10^{-7} Torr. Una descripción detallada del sistema puede encontrarse en publicaciones previas (3, 7).

Se emplearon como sustratos obleas de silicio tipo p (100) con resistividades de 4-6 $\Omega\cdot\text{cm}$. Antes de su introducción en el reactor se eliminó el óxido nativo mediante un ataque en $\text{HF}:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ para pasivar los sustratos hasta la introducción en la campana de depósito.

Los gases empleados en los procesos de depósito fueron Ar (99.9995%), Ne (99.99%), H_2 (99.999%) y N_2 (99.999%), introducidos directamente en la zona de resonancia, y CH_4 (99.9995%) y SiH_4 disuelto al 5% en argón (99.97%), que se introdujeron por una entrada cercana al sustrato y fuera de la zona de formación de plasma. De este modo se evita la reacción entre los precursores en la fase gaseosa.

2.2 Condiciones de depósito.

Se han realizado cuatro series de muestras. En todas ellas se utilizaron flujos de metano y nitrógeno comprendidos entre 36 y 120 sccm y entre 13 y 50 sccm, respectivamente.

Además de los gases precursores de C y N, metano y nitrógeno, para el estudio de los distintos mecanismos de depósito se introdujeron las siguientes especies gaseosas, con flujos suficientes como para formar plasmas estables: en la primera de ellas argón (139 sccm) y silano disuelto en argón (1 sccm neto); en la segunda, neón y, ocasionalmente, argón (50 sccm y 0-10 sccm); la tercera serie de procesos tuvo lugar en presencia de neón e hidrógeno (50 sccm y 15 sccm), y la cuarta se realizó con neón (50 sccm) y 160 W de potencia RF.

La potencia de microondas fue de 1500W en la serie 1, y 1000W en las series sucesivas, y los procesos tuvieron una duración de 5 y 10 minutos.

Durante los depósitos, la temperatura de las muestras no se elevó intencionadamente, excepto en una muestra adicional perteneciente a la serie 2, realizada a 500°C , para comparación.

2.3 Técnicas de análisis.

Se ha empleado la espectroscopía de emisión óptica para identificar las especies excitadas presentes en el plasma y analizar sus variaciones con las condiciones experimentales.

Para el análisis de los enlaces químicos en las películas depositadas se ha utilizado la técnica de FTIR en modo reflexión-absorción. Las medidas se han realizado con un espectrómetro Bruker IFS-66V. Para obtener la constante de absorción a partir de dichas medidas se determinó el espesor mediante un perfilómetro.

Se han llevado a cabo medidas de elipsometría entre 1.5 y 4.5 eV con ángulo de incidencia fijo ($\phi=70^\circ$) para obtener información sobre las constantes pseudodieléctricas de las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Espectroscopía de emisión óptica.

Las medidas de emisión óptica han permitido identificar algunas especies excitadas presentes en los depósitos. En las figuras 1 a, b, c y d se presentan los espectros de los plasmas de $\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{SiH}_4+\text{Ar}$, de $\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{Ne}$, de $\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{Ne}+\text{Ar}$ y de $\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{Ne}+\text{H}_2$, respectivamente.

En todas ellas la línea de emisión de 386 nm, conocida como sistema ciano violeta asociado a la especie molecular CN, aparece como principal contribución. A este sistema pertenece también la banda en 418-421 nm. Otras líneas presentes en todos ellos son la de 335 nm, relacionada con las especies de NH y N_2^* , y la centrada en 357 nm, que puede atribuirse a las contribuciones de N_2^* y CN, dada la proximidad de ambas líneas (358-357 nm). También debe citarse la línea en 430 nm, asociada al radical CH y de mayor intensidad relativa respecto a las anteriores, en los procesos realizados en presencia de neón (figs. 1b-1d). Las contribuciones de hidrógeno neutro en 485 y 655 nm aparecen asimismo en todos ellos, siendo en el primero muy débiles frente a los restantes, de modo análogo a lo indicado en el caso de CH (8 y 9).

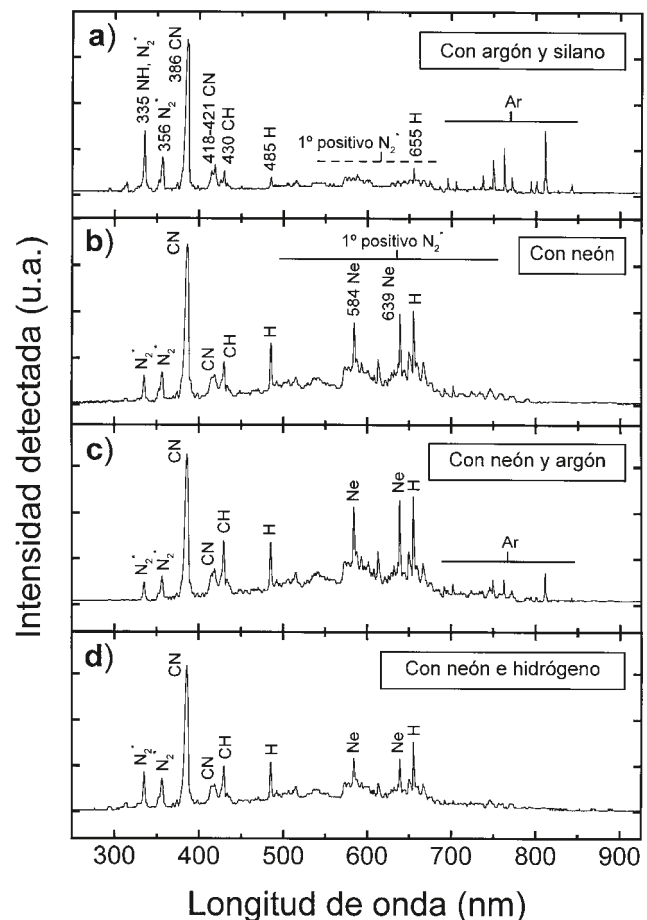


Figura 1: Espectros de emisión óptica de los plasmas de (a) $\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{SiH}_4+\text{Ar}$, (b) $\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{Ne}$, (c) $\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{Ne}+\text{Ar}$ y (d) $\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{Ne}+\text{H}_2$.

No se ha detectado en ningún caso la presencia de especies activadas de nitrógeno atómico o ionizado (410 y 567 nm), a pesar de los estudios que relacionan la disociación del N₂ con el empleo de neón (5).

Por otra parte, el incremento de las líneas de CH, y H respecto a las de CN, parece indicar una mayor concentración de radicales de carbono activados en el plasma en presencia de neón, lo que favorecería la formación de enlaces de CN simples en las películas.

En el espectro 1a aparecen claramente las líneas de emisión de argón, y trazas del sistema primero positivo del nitrógeno neutro molecular. En los espectros 1b-1d las líneas de Ne, 584 y 639 nm, el gas noble utilizado como diluyente en este caso, se encuentran superpuestas a esta banda.

Por último, la adición del hidrógeno tan sólo se manifiesta en un leve incremento de la intensidad relativa de la emisión del hidrógeno con respecto a las líneas de neón.

3.2. Espectroscopía FTIR.

En la figura 2 se muestran los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier obtenidos de los depósitos llevados a cabo con silano. Aparece una banda ancha situada en torno a 900 cm⁻¹ con varios hombros para números de onda mayores, así como otros picos en 1600, 2200 y 3400 cm⁻¹.

La banda de 900 cm⁻¹ se asocia con el modo *stretching* del enlace Si-N (10), sin embargo la anchura a media altura (200-250 cm⁻¹) es mucho mayor a la característica de esta banda en Si₃N₄ (140 cm⁻¹) (11). No se aprecia claramente la presencia del enlace Si-C (780 cm⁻¹) (12) aunque podría verse enmascarado por el mencionado ensanchamiento en el modo *stretching* de Si-N, o estar desplazado hacia números de onda mayores de su posición esperada, debido a la presencia de nitrógeno, más electronegativo que el carbono, en posiciones próximas.

También el pico del Si-N aparece desplazado hacia números de onda mayores, posiblemente a causa de la contribución del modo degenerado del Si-H₃ (907 cm⁻¹).

Los hombros que se encuentran en 1030, 1160 y 1450 cm⁻¹ se asignan, con toda probabilidad, a la banda *stretching* del Si-O, a óxido superficial no estequiométrico o en compresión y al modo *stretching* del enlace C-N, respectivamente (13).

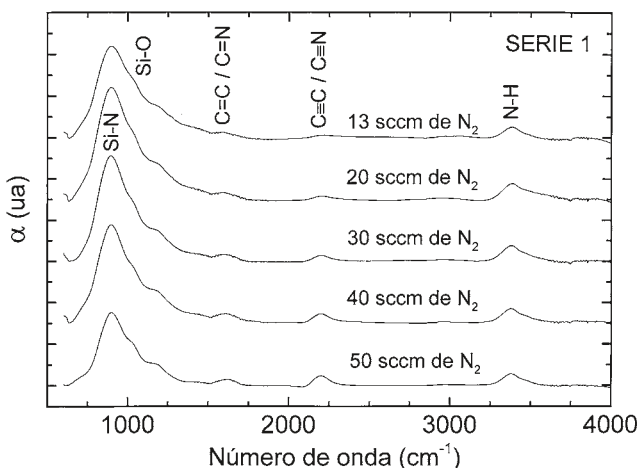


Figura 2: Espectros de infrarrojos por transformada de Fourier de la primera serie (muestras depositadas con silano).

Las bandas de 1615 y 2200 cm⁻¹ se encuentran en la zona sp² y pueden ser causadas por enlaces C=C en 1620-1680 cm⁻¹ y C≡C en 2100-2260 cm⁻¹ que, pese a que habitualmente son inactivos en el IR, pueden activarse debido a que la concentración creciente de nitrógeno en el entorno rompe la simetría en los dominios sp². La explicación alternativa es su atribución a grupos imino y nitrilo (C=N en 1640-1690 cm⁻¹ y C≡N en 2220-2260 cm⁻¹) (14). Un ligero incremento en el área de estas bandas con el flujo de nitrógeno corrobora esta última asignación.

Aparentemente, la mayor parte de C y N se incorpora enlazado a silicio o bien formando enlaces dobles y triples.

Por último, los modos *stretching* del C-H y el N-H se encuentran en 3000 y 3380 cm⁻¹ respectivamente.

Los espectros de las muestras depositadas sin silano y con neón muestran características distintas frente a los de la primera serie. En la figura 3a se representan, por una parte, los espectros de dos muestras, depositadas con distinto flujo de nitrógeno (40 y 30 sccm de N₂ respectivamente) e idéntico flujo de CH₄. El espectro inferior corresponde a una muestra obtenida con razón de flujos CH₄:N₂ similar a la segunda y, adicionalmente, 10 sccm de argón. En la figura 3b se muestran los espectros de tres muestras obtenidas en procesos con flujos de CH₄ de 80, 100 y 120 sccm, siendo la temperatura del proceso 500°C en la de menor flujo.

En todas ellas se distinguen los picos de Si-Si (615 cm⁻¹) y los de Si-C (780 cm⁻¹) y Si-N (870 cm⁻¹) que aparecen como hombros de la banda principal. Dicha banda está centrada en 1250 cm⁻¹, aparece ensanchada asimétricamente hacia números de

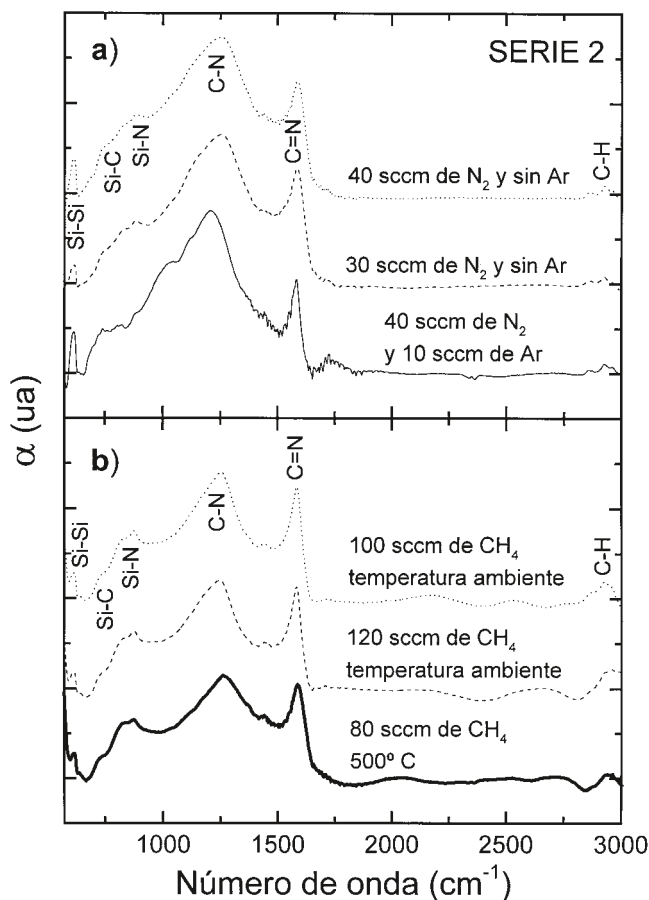


Figura 3: Espectros de infrarrojos por transformada de Fourier de muestras de la segunda serie (muestras depositadas sin silano y con neón).

onda menores y presenta un hombro en torno a 1450 cm^{-1} . Se asigna al modo del enlace simple C-N, que varía su posición en un rango muy amplio de números de onda según sea la fase crecida (15). Por último, el máximo en 1590 cm^{-1} se atribuye a dobles C=N.

La presencia del argón parece desplazar la posición del máximo de la banda principal hacia números de onda ligeramente inferiores, y da lugar a la aparición de un hombro entorno a 1000 cm^{-1} , posiblemente debido a una pequeña variación en la concentración relativa de átomos de C y N incorporados a la película. También se detectó una reducción considerable de la velocidad de crecimiento, que se atribuye a una menor concentración neta de especies activadas en el plasma.

El espectro del depósito a 500°C es muy similar a los de las muestras obtenidas con flujos de metano superiores. Esto parece indicar que una mayor activación térmica compensa la menor concentración de CH_4 , o bien que al aumentar ésta se favorecen reacciones exotérmicas que compensan la diferencia de temperatura.

En los seis espectros se observa también la banda entorno a 1630 cm^{-1} asociada, como se indicó anteriormente, al enlace C=N. Se aprecia una mayor contribución de esta banda en los espectros inferiores, que corresponden a mayores flujos de metano o a mayor temperatura de depósito.

Por último, los espectros de la figura 4 corresponden a los depósitos con flujos de 50 sccm de N_2 y 120 de CH_4 realizados para contrastar los efectos de la adición de hidrógeno y de un campo de RF. No se observan diferencias apreciables entre ellos. La razón más probable es, para la muestra depositada con hidrógeno, que el flujo añadido de H_2 es pequeño en comparación con el procedente de la descomposición del metano; los espectros de emisión óptica están de acuerdo con esta hipótesis. En el caso de RF se trata del resultado esperado, ya que no debe variar la composición del plasma, tan sólo la velocidad de crecimiento.

3.3. Elipsometría espectroscópica.

Las medidas de elipsometría se realizaron con objeto de conocer las propiedades ópticas de las películas crecidas. En la figura 5 se muestran los espectros característicos de las muestras de $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}$ y C_xN , que se obtienen por reflexión en la

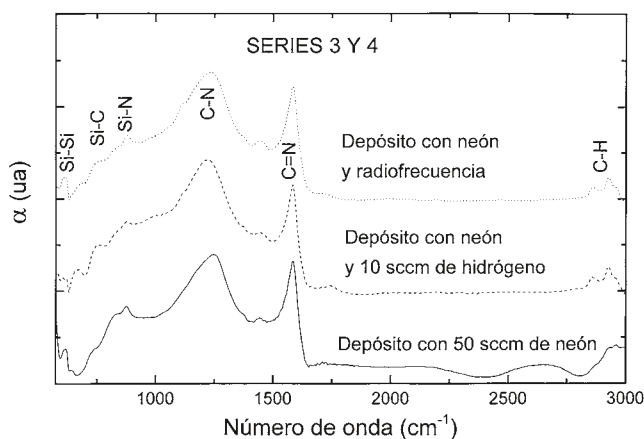


Figura 4: Espectros de infrarrojos por transformada de Fourier de muestras de la tercera y cuarta serie (muestras depositadas con neón e hidrógeno o radiofrecuencia).

estructura aire/película/sustrato, bajo ángulo de incidencia de 70° . El espesor de las muestras obtenido mediante perfilómetro fue de 1400Å aproximadamente.

Los valores obtenidos de ϵ_r y ϵ_i no deben confundirse con la función dieléctrica compleja de un material, ya que esto sólo es cierto en el caso de películas opacas de superficie abrupta. Esto explica la obtención de valores negativos de ϵ_i para la muestra de SiCN , indicando con ello que este material es poco absorbente a las energías a las que esto sucede. La existencia de enlaces Si-N en la película, bastante probable según los resultados obtenidos en las medidas de FTIR, justificaría la transparencia de la misma.

Por el contrario, en el espectro inferior, la película de CN parece enmascarar por completo el sustrato de silicio y por tanto la medida proporcionaría de forma directa la función dieléctrica del material depositado. Este material carece aparentemente de orden de largo alcance, dada la anchura de la banda de la curva ϵ_r , relacionada con el momento dipolar por unidad de volumen(16). El borde de absorción del material estaría próximo a 2.0 eV .

4. CONCLUSIONES.

La técnica de CVD asistido por plasma de resonancia ciclotrón de electrones tiene gran interés para la síntesis de compuestos de carbono y nitrógeno. Sin embargo, las condiciones experimentales ideales para ello continúan siendo objeto de estudio.

La adición de silano favorece mayoritariamente la formación de enlaces de carbono y nitrógeno con silicio o bien entre

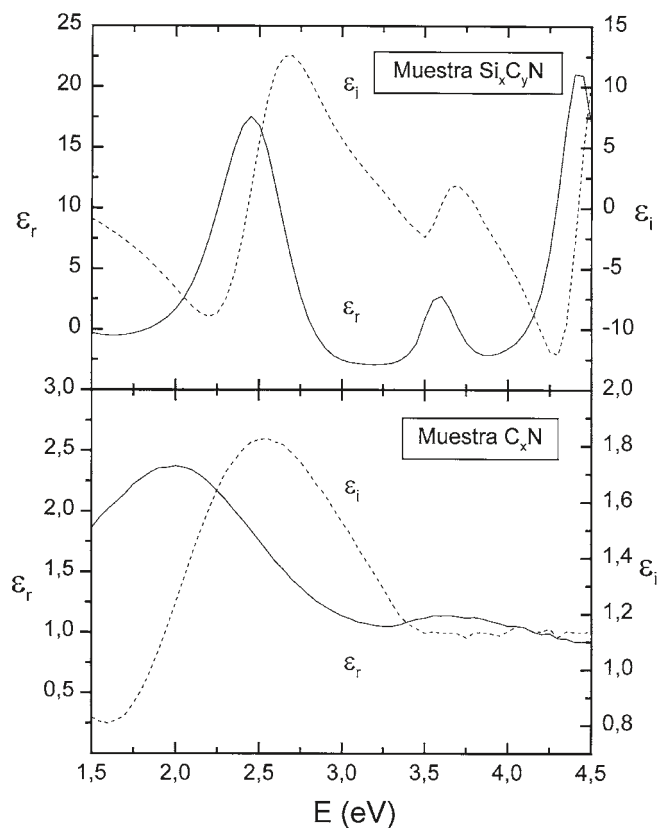


Figura 5: Espectros característicos de elipsometría para dos muestras de SiCN y CN respectivamente.

sí mediante enlaces dobles y triples (C=N y C≡N), inhibiendo la formación de estructuras C-N tridimensionales. En plasmas de neón, por el contrario, la adición de silano como catalizador del depósito es innecesaria. La mayor activación de las especies reactivas, especialmente de carbono, permite la aparición de elevadas concentraciones de enlaces simples C-N en las películas crecidas. Se confirma la idoneidad de este gas noble como diluyente de la mezcla precursora para este tipo de depósitos.

La presencia de hidrógeno no muestra efectos relevantes en los depósitos, al menos en las concentraciones empleadas. Del mismo modo, el empleo de campos de RF en combinación con las microondas tan sólo repercute en la velocidad del depósito.

De las medidas de elipsometría se concluye que las muestras de SiCN son poco absorbentes. La presencia de enlaces Si-N en las películas, confirmada por las medidas de FT-IR, justificaría la transparencia de las mismas. Las películas de CN carecen aparentemente de orden de largo alcance y su borde de absorción se sitúa próximo a 2.0 eV.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT, con el proyecto no. 98-0823-C0303. Uno de sus autores, L. Barbadillo, disfruta así mismo de una beca FPI de la Comunidad de Madrid.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Y. Liu y M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids", *Science* **245**, 841-842 (1989).
2. D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov y J. W. Rabalais, "Carbon nitride deposited using energetic species: a two phase system", *Phys. Rev. Lett.* **73** (1), 118-121 (1994).
3. J. E. Spencer, R. Rausch, B. Su Mercer, B. Small y S. Singh, "Advances in ECR enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride", 38th National Symposium of the American Vacuum Society, Seattle, WA (Nov. 1991).
4. F. J. Gómez, P. Prieto, E. Elizalde y J. Piqueras, "SiCN alloys deposited by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **69** (6), 773-775 (1996).
5. Z. Y. Fan y N. Newman, "Precise control of atomic nitrogen production in an electron cyclotron resonance plasma using N₂/noble gas mixtures", *Appl. Phys. Lett.* **73** (4), 456-458 (1998).
6. Y. Zhang, Z. Zhou y H. Li, "Crystalline carbon nitride films formation by chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **68** (5), 634-636 (1996).
7. M. J. Hernández, J. Garrido y J. Piqueras, "Silicon dioxide deposition by electron cyclotron resonance plasma: kinetic and ellipsometric studies", *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (2), 581-584 (1994).
8. N. A. Lange, *Handbook of Chemistry*, 10^a edición. (McGraw-Hill, New York 1967).
9. R. W. B. Pearse y A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, 2^a edición. (Chapman & Hall Ltd., London 1950).
10. A. C. Adams, "Plasma deposition of inorganic films", *Solid State Technol.* **26**, 135-139 (1983).
11. M. J. Hernández, J. Garrido, J. Martínez y J. Piqueras, "Kinetics and compositional dependence on the microwave power and SiH₄/N₂ flow ratio of silicon nitride deposited by electron cyclotron resonance plasmas", *J. Electrochem. Soc.* **141** (11), 3234-3237 (1994).
12. F. J. Gómez, J. Martínez, J. Garrido, C. Gómez-Aleixandre y J. Piqueras, "Amorphous SiC layers deposited by electron cyclotron resonance plasma: spectroscopic ellipsometric measurements", *J. Non-Cryst. Solids* **191**, 164-173 (1995).
13. Z. J. Zhang, S. Fan y C. M. Lieber, "Growth and composition of covalent carbon nitride solids", *Appl. Phys. Lett.* **66** (26), 3582-3584 (1995).
14. J. H. Kaufman, S. Metin y D. D. Saperstein, "Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: infrared observation of the Raman-active G and D bands", *Phys. Rev. B* **39** (18), 13053-13060 (1989).
15. X. Q. Meng, Z. H. Zhang, H. X. Guo, A. G. Li y X. J. Fan, "Arc discharge synthesizing of carbon nitride", *Solid State Commun.* **107** (2), 75-78 (1998).
16. D. E. Aspnes, *Optical Characterization Techniques for Semiconductor Technology*, SPIE Proc. **276**, 188-195 (1981).