

Étude des propriétés structurales et électriques de couches minces SiN_x déposées par PECVD

T. Al Moussi¹, P. Raynaud¹, C. O'Dalaigh², P. Lambkin², R. Lakshmanan², B. Chen³ and S. Diaham^{1,2}

¹LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France ; ²Analog Devices International, Limerick, Ireland ;

³Analog Devices Incorporation, Wilmington, MA, USA.

RESUME -La composition de couches de nitrure de silicium (SiN_x), variant de stœchiométries riches en N à riches en Si, influence de manière significative leurs propriétés structurales et électriques. Dans cette étude, nous examinons les caractéristiques dépendantes de la composition de couches amorphes SiN_x , déposées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), en utilisant la microsonde électronique (FEG-EPMA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), et la spectroscopie diélectrique large bande à haute tension (HVBDS). Il est constaté que les couches amorphes SiN_x déposées par PECVD contiennent de l'hydrogène lié aux atomes de Si et de N, sous forme de liaisons Si-H et N-H, qui varient avec le rapport $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$ du SiN_x . Ces couches présentent une large gamme de propriétés de conduction électrique, de sorte que la HVBDS à basse fréquence s'avère être une technique puissante révélant clairement la transition structurale entre les types riches en N et riches en Si du SiN_x . Nous présentons et discutons l'influence de la structure de liaison Si-N et du processus d'hydrogénation sur la conductivité AC à basse fréquence en fonction des différents rapports de SiN_x .

Mots-clés— Nitrure de silicium, SiN_x , Couche mince, PECVD, Propriétés diélectriques, Haute tension.

1. INTRODUCTION

Les matériaux diélectriques isolants sont largement utilisés dans l'industrie de la microélectronique en raison de leurs propriétés électriques et de leur capacité à assurer une isolation efficace entre différentes parties d'un circuit [1–3]. Parmi eux, le nitrure de silicium amorphe (SiN_x) suscite un intérêt croissant en raison de ses propriétés physiques, mécaniques, électriques et optoélectroniques, qui dépendent fortement de sa composition chimique ainsi que des conditions de dépôt utilisées lors de sa fabrication [4, 5]. Ce matériau est couramment employé comme couche de passivation pour la protection des dispositifs à base de semi-conducteurs, comme revêtement antireflet dans les cellules photovoltaïques [6], ou encore comme couche isolante dans les structures métal-isolant-semiconducteur (MIS) et les transistors à couches minces (TFTs) [7]. Plus récemment, le SiN_x diélectrique a également trouvé des applications dans les isolateurs galvanique dans l'électronique de puissance, où il joue le rôle de barrière à l'injection de charges et de couche de répartition du champ électrique, permettant ainsi de limiter les courants de fuite et d'atténuer les concentrations locales de champ élevé [8, 9]. Les propriétés électriques isolantes du SiN_x dépendent principalement de la composition, représentée par le rapport N/Si (noté x), de la présence d'autres impuretés telles que l'hydrogène, ainsi que de la structure de liaison du nitrure de silicium [10, 11]. Ces propriétés varient en fonction du procédé

de dépôt. Par exemple, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), qui produit des couches amorphes hydrogénées SiN_x ($\text{a-SiN}_x\text{:H}$), est couramment utilisé dans l'industrie de la microélectronique et influence le comportement de conduction AC/DC. Afin d'optimiser les couches de SiN_x déposées par PECVD pour des applications d'isolation, il est essentiel d'analyser l'influence des variations de composition chimique et de structure de liaison sur les mécanismes de conduction électrique en régime de champ élevé.

Dans les travaux précédents, les propriétés diélectriques intrinsèques telles que la permittivité, le facteur de perte, la conductivité en régime alternatif (AC) ainsi que l'indice de réfraction ont été caractérisées à haute fréquence en fonction de la composition chimique du SiN_x [12]. Une analyse plus approfondie était nécessaire pour étudier la corrélation entre la composition, la présence d'impuretés et de liaisons pendantes, et les propriétés électriques. Cet article représente une étude complémentaire en examinant le lien entre les types de liaisons dans les couches SiN_x et la conductivité électrique AC à basse fréquence, mettant en évidence le rôle de la configuration des liaisons dans les mécanismes de transport de charge. Ceci est réalisé en caractérisant les propriétés structurales de couches SiN_x avec des compositions allant de stœchiométries riches en Si à riches en N ($0.86 < x < 1.5$). Des mesures électriques ont été réalisées à l'aide de structures de test de type condensateur métal-isolant-métal (MIM) pour évaluer la conduction électrique AC à champ élevé et basse fréquence. Les résultats permettront d'améliorer les performances des futurs dispositifs électroniques avec des tensions nominales plus élevées.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Caractérisation physico-chimique

Des couches minces SiN_x d'environ 1 μm ont été déposées par PECVD sur des substrats en Si de 200 mm de diamètre et 300 μm d'épaisseur (voir Figure 1), sous 10 conditions de dépôt différentes.

La composition des couches SiN_x a été déterminée en quantifiant les pourcentages atomiques de Si et N. Une analyse par microsonde électronique (FEG-EPMA) avec canon à émission de champ (Cameca SXFiveFE) a été utilisée pour déterminer les pourcentages atomiques de Si et de N afin de calculer la valeur de $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$. Une tension d'accélération de 7 kV et une taille de spot de 10 μm ont été utilisées pour analyser les couches jusqu'à une profondeur d'environ 500 nm.

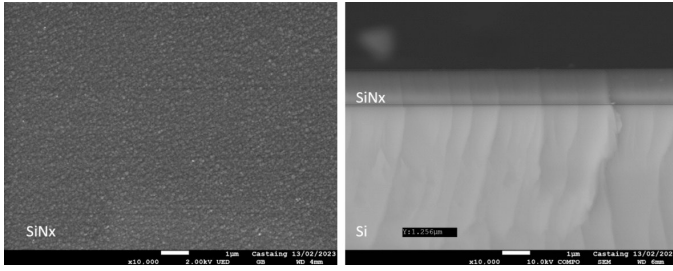


Fig. 1. Vue de dessus (a) et image en coupe transversale (b) en MEB d'une couche SiN_x déposée sur un wafer de Si. La barre d'échelle blanche correspond à 1 μm.

La structure des couches a été évaluée en analysant les liaisons chimiques et leurs variations dans les différentes couches SiN_x, à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode transmission (spectromètre Bruker Vertex 70). Les spectres FTIR ont été recueillis dans la gamme de nombres d'ondes de 400 à 4000 cm⁻¹ avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹. Les mesures ont été moyennées sur 25 scans à température ambiante, en utilisant un wafer de Si nu comme référence. Une analyse détaillée des intensités des pics a été réalisée afin de déterminer les structures chimiques des couches SiN_x. Après détection de la présence de liaisons Si-H et N-H, l'hydrogénation des couches SiN_x a été étudiée par la détection des atomes d'hydrogène à l'aide de la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). L'analyse SIMS a été effectuée sur des couches SiN_x métallisées par 20 nm d'or. La source d'ions primaires utilisée pour pulvériser les échantillons était Cs⁺, et les ions secondaires négatifs ont été surveillés en fonction du temps et de la profondeur de pulvérisation. La surface analysée avait un diamètre de 30 μm.

2.2. Caractérisation électrique

Des mesures diélectriques sous fort champ AC ont été réalisées sur dix structures MIM (voir Figure 2), où le matériau isolant est le SiN_x déposé selon différentes conditions industrielles de PECVD, afin d'évaluer l'impact de la structure sur la conduction électrique. La conductivité AC a été mesurée en appliquant des tensions alternatives comprises entre 1 V_{rms} et 750 V_{rms} sur une gamme de fréquences large à l'aide de la spectroscopie diélectrique large bande haute tension (HVBDS) à température ambiante. Des détails supplémentaires concernant cette mesure ont été rapportés ailleurs [13].

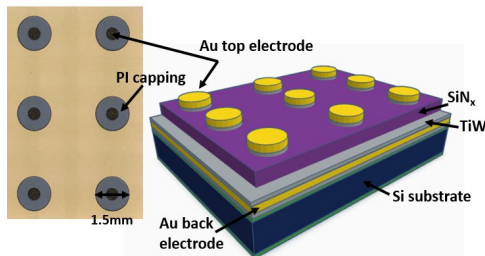


Fig. 2. Schéma d'illustration en coupe transversale d'une structure MIM. À gauche, une image au microscope numérique montre la vue de dessus de la structure MIM.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Composition chimique et structure de liaison

Tableau 1 présente les pourcentages atomiques de Si et de N présents dans les couches SiN_x, mesurés par EMP FEG, ainsi que le rapport calculé $x = [N]/[Si]$. Les valeurs obtenues varient

en fonction des conditions de dépôt, allant de $x = 0.86$ à 1.50. Les résultats de l'EMP FEG ont été rapportés précédemment [12]. Une composition variée a été obtenue, les trois premiers échantillons étant riches en N ($x > 1.33$). Les autres échantillons sont considérés comme riches en Si ($x < 1.33$).

L'un des outils importants pour la caractérisation des couches SiN_x est la mesure FTIR. Elle est généralement utilisée pour obtenir des informations sur la configuration des liaisons. Les liaisons sont approximativement situées à 470 cm⁻¹, 850 cm⁻¹, 1180 cm⁻¹, 2160 cm⁻¹ et 3350 cm⁻¹, correspondant respectivement aux modes de vibration symétrique *stretching* Si-N, asymétrique *stretching* Si-N, *wagging* N-H, *stretching* Si-H et *stretching* N-H. Les analyses montrent une incorporation de H dans toutes les couches SiN_x conférant aux films un caractère hydrogéné.

Tableau 1. Le ratio N/Si des couches mesurés par FEG-EPMA.

Sample#	Atomic% N	Atomic% Si	$x=[N]/[Si]$	Type
1	59.721	39.715	1.50	N-rich
2	59.209	40.217	1.47	
3	57.336	42.134	1.36	
4	53.346	46.099	1.15	Si-rich
5	51.21	48.276	1.06	
6	49.558	49.888	0.99	
7	48.945	50.495	0.96	
8	48.545	50.907	0.95	
9	47.572	51.873	0.91	
10	46.18	53.262	0.86	

La Fig. 3 montre la variation des spectres d'absorption en fonction du rapport $x = [N]/[Si]$. Dans cette figure, chaque spectre est présenté pour différentes valeurs de x après normalisation par l'épaisseur de la couche. Pour chaque mode, la Fig. 4 illustre la variation de l'intensité du pic normalisé en fonction du rapport $x = [N]/[Si]$.

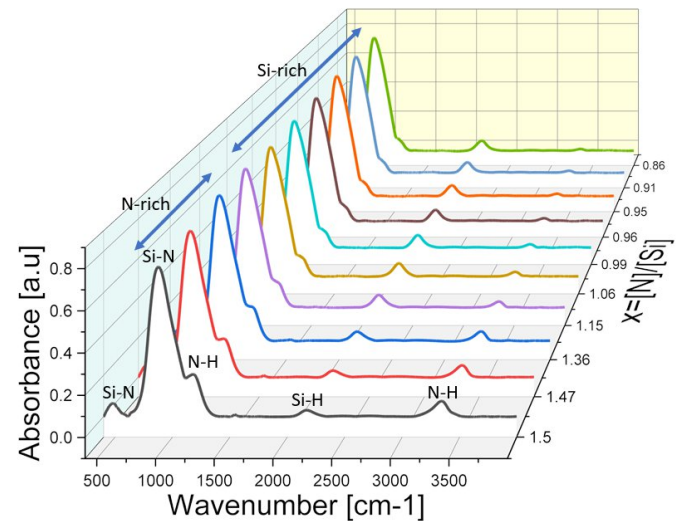


Fig. 3. Variation des spectres d'absorption des couches minces de SiN_x en fonction du rapport $x = [N]/[Si]$.

D'après les Fig. 3 et Fig. 4, l'augmentation du rapport stœchiométrique $x=[N]/[Si]$, correspondant à une composition plus riche en N, s'accompagne d'une augmentation notable de l'intensité des bandes d'absorption des liaisons N-H, tandis

que les liaisons Si-H diminuent progressivement. En revanche, l'intensité de la bande asymétrique *stretching* Si-N reste globalement constante. L'augmentation des bandes correspondant aux liaisons Si-N et N-H peut être attribuée à l'enrichissement en N dans le réseau amorphe. À l'inverse, la diminution des bandes Si-H reflète une réduction de la teneur en Si dans les couches. Ces variations spectrales mettent en évidence une réorganisation de la structure chimique des films SiN_x en fonction de leur composition [14].

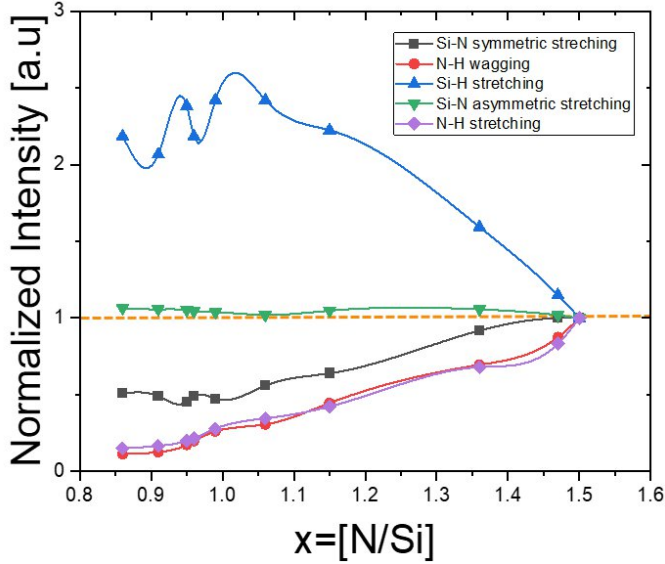


Fig. 4. Variation de l'intensité normalisée des pics, par rapport à $x = 1,5$, des différentes liaisons chimiques en fonction du rapport $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$.

Afin de quantifier le profil de teneur en hydrogène dans les couches SiN_x , une analyse SIMS en profondeur a été réalisée. La Fig. 5 montre la concentration atomique de l'hydrogène dans deux couches différentes de SiN_x ($x = 1,06$ et $x = 0,96$) en fonction de la profondeur (ou de l'épaisseur) de la couche.

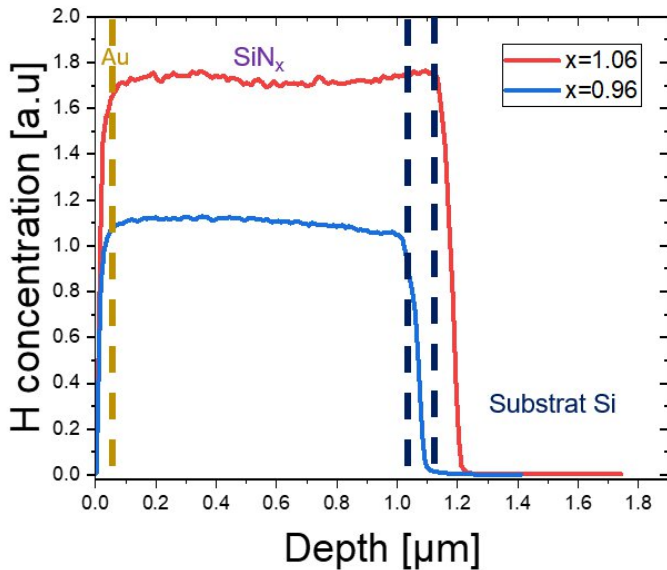


Fig. 5. Profil de concentration en profondeur SIMS de l'hydrogène pour deux couches SiN_x déposées par PECVD, d'épaisseurs respectives de 1,09 μm et 1,03 μm pour $x = 1,06$ et $x = 0,96$.

La concentration en [H] a été détectée dans toutes les couches, quelle que soit la valeur de x (non montrée ici). Une quantité importante d'hydrogène est présente dans les couches, ce qui est cohérent avec les résultats FTIR. La teneur en H reste

constante sur toute la profondeur de l'échantillon. Pour les faibles valeurs de x , correspondant aux couches riches en Si, la majorité des atomes H sont liés aux atomes Si. En revanche, lorsque le rapport x augmente, l'hydrogène est réparti entre les liaisons Si-H et N-H. Pour les valeurs élevées de x , dans les couches riches en N, le nombre de liaisons N-H augmente et dépasse celui des liaisons Si-H.

3.2 Conductivité électrique sous champ élevé

La Figure 6 montre l'évolution de la conductivité AC en fonction du champ électrique appliqué pour différentes valeurs de x à une fréquence de 100 mHz. L'étude de la conductivité en régime alternatif (AC), notamment à basse fréquence, constitue une approche essentielle pour l'analyse des mécanismes de transport dans les matériaux diélectriques. Cette méthode permet de caractériser les phénomènes liés aux charges mobiles ainsi qu'aux mécanismes de polarisation lente [15], en accédant à des dynamiques se déroulant sur de longues échelles de temps. Dans cette gamme fréquentielle, la réponse en impédance reflète l'interaction entre les porteurs de charge et la microstructure du matériau.

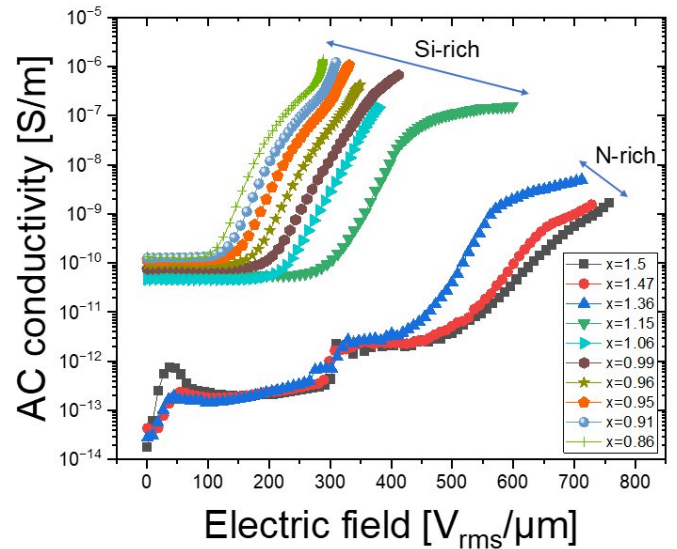


Fig. 6. Conductivité AC en fonction du champ électrique à 100 mHz pour différentes valeurs de x .

La conductivité AC est linéaire jusqu'à un champ seuil, puis devient non linéaire et dépend du champ appliqué. Les échantillons de SiN_x riches en Si, qui présentent une intensité élevée des liaisons Si-H, montrent une conductivité AC plus élevée que les échantillons riches en N, qui ont une faible intensité de liaisons Si-H. Dans la région linéaire, les couches riches en Si présentent une conductivité AC comprise entre 10^{-11} et 10^{-10} S/m. Lorsque le rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ augmente, ce qui correspond aux couches riches en N, la conductivité AC diminue pour atteindre une gamme comprise entre 10^{-14} et 10^{-12} S/m. Cela marque une différence significative entre les deux types de SiN_x , particulièrement soulignée par les mesures HVBDS à basse fréquence. Dans la région non linéaire, les couches riches en Si ayant les intensités de liaisons Si-H les plus élevées présentent la conductivité AC la plus importante, atteignant jusqu'à 10^{-6} S/m. Sous forte contrainte électrique, les liaisons Si-H peuvent se rompre [16], comme illustré dans la Fig. 7, générant des pièges de charge qui affectent les propriétés électroniques du matériau en augmentant la densité d'états localisés qui favorisent le transport par un mécanisme de transport de type Poole-Frenkel, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité électrique des couches SiN_x .

[17-19]. Les couches riches en N contiennent significativement moins de liaisons Si-H que les couches riches en Si, ce qui réduit les pièges dans la couche et entraîne une conductivité AC plus faible.

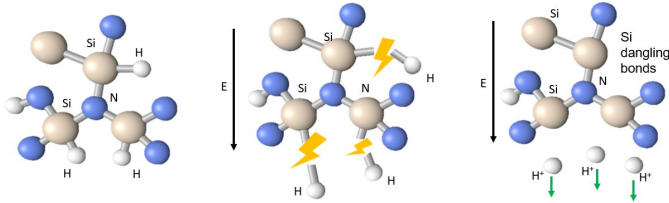


Fig. 7. Illustration schématique de la génération de liaisons pendantes de Si après l'application d'un stress de champ électrique élevé sur des couches de a-SiN_x:H.

4. CONCLUSIONS

Des couches SiN_x avec différents rapports stœchiométriques $x = [N]/[Si]$, déposées par PECVD selon différentes conditions, ont été caractérisées chimiquement et électriquement sous champ élevé. Les types de liaisons chimiques, le profil en profondeur de la concentration en hydrogène, ainsi que la conductivité AC à champ élevé et basse fréquence ont été examinés en fonction du rapport x , allant des compositions allant de couches riches en Si à riches en N. Les analyses FTIR et SIMS ont mis en évidence l'hydrogénation de toutes les couches SiN_x ainsi que la présence importante de liaisons Si-H et N-H, fortement influencées par le rapport x . D'un autre côté, la conductivité électrique à champ élevé du SiN_x a montré une dépendance claire des propriétés de composition de ces couches. Les mesures HVBDS à basse fréquence et dépendantes du champ ont révélé une différence significative de la conductivité AC entre les couches SiN_x riches en Si et celles riches en N. De plus, les défauts structuraux dans les couches SiN_x amorphes créent des niveaux de piégeage. Les couches SiN_x riches en Si, présentant la plus forte incorporation de liaisons Si-H, affichent la conductivité la plus élevée en raison des liaisons pendantes de Si, qui agissent comme des défauts capables de piéger ou relâcher des électrons ou des trous. Les couches SiN_x riches en N, où la majorité de l'hydrogène est liée aux atomes d'azote, présentent la plus faible incorporation de liaisons Si-H et, par conséquent, affichent la plus faible conductivité ainsi que le champ seuil non linéaire le plus élevé.

5. REFERENCES

[1] S. Palit, D. Varghese, H. Guo, S. Krishnan and M. A. Alam, "The Role of Dielectric Heating and Effects of Ambient Humidity in the Electrical Breakdown of Polymer Dielectrics", *IEEE Trans. Dev. Mater. Rel.* 15, 308-318, 2015.
 [2] S. Diahm, "Polyimide in Electronics: Applications and Processability Overview", Chapter 1 in *Polyimide for Electronic and*

Electrical Engineering Applications (ed. S. Diahm, InTech Open, London, UK, pp. 18, 2020). ISBN 978-1-83880-098-7.
 [3] S. Diahm, P. Lambkin, L. O'Sullivan, B. Chen, "Intrinsic AC Dielectric Breakdown Strength of Polyimide Films at the Extreme: New Breakthrough Insights on Thickness Dependence", *Adv. Mater. Interfaces* 11, 2300822, 2024.
 [4] D. Mangalaraj, M. Radhakrishnan, and C. Balasubramanian, "Electrical conduction and breakdown properties of silicon nitride films," *J. Mater. Sci.* 17, 1474-1478, 1982.
 [5] A. E. Kaloyeros, Y. Pan, J. Goff, and B. Arkles, "Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: State-of-the-Art Processing Technologies, Properties, and Applications," *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 9, 063006, 2020.
 [6] B. Hoex *et al.*, "Industrial high-rate (~5 nm/s) deposited silicon nitride yielding high-quality bulk and surface passivation under optimum anti-reflection coating conditions," *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 13, 705-712, 2005.
 [7] G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, and J. C. Alonso, "Low temperature-low hydrogen content silicon nitrides thin films deposited by PECVD using dichlorosilane and ammonia mixtures," *J. Non-Crystal. Solids.* 351, 922-928, 2005.
 [8] S. Diahm *et al.*, "Improving Polyimide Isolation Performance by Tailoring Interfaces with Nitride Layers for Digital Isolator Application," *Proc. IEEE 3rd International Conference on Dielectrics (ICD)*, 570-573, 2020.
 [9] B. Chen and S. Diahm, "Polyimide Films for Digital Isolators", Chapter 6 in *Polyimide for Electronic and Electrical Engineering Applications* (ed. S. Diahm, InTech Open, London, UK, pp. 12, 2020). ISBN 978-1-83880-098-7.
 [10] C. Y. Wang *et al.*, "Hydrogen Concentration Analysis in PECVD and RTCVD Silicon Nitride Thin Films and Its Impact on Device Performance," *MRS Proc.* 664, A8.5, 2001.
 [11] S.-B. Li, Z.-M. Wu, Y.-D. Jiang, J.-S. Yu, W. Li, and N.-M. Liao, "Growth mechanism of microcrystalline and polymorphous silicon film with pure silane source gas," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 105207, 2008.
 [12] T. Al Moussi, C. O'Dalaigh, J. Esvan, P. Lambkin, R. Lakshmanan, B. Chen and S. Diahm, "Characterization of Structural and Dielectric Properties of Silicon Nitride Thin Films Deposited by PECVD", *Proc. 5th IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, 30 June-4 July, Toulouse, France, 2024.
 [13] S. Diahm, P. Lambkin, and B. Chen, "Nonlinear dielectric properties of polyimide in high AC electric field," *J. Appl. Phys.* 132, 154101, 2022.
 [14] I. Guler, "Optical and structural characterization of silicon nitride thin films deposited by PECVD," *Materials Science and Engineering: B* 246, 21-26, 2019.
 [15] S. Diahm, M. L. Locatelli and T. Lebey, "Conductivity Spectroscopy in Aromatic Polyimide from 200 to 400 °C," *Appl. Phys. Lett.* 91, 122913, 2007.
 [16] A. R. Irudayam, "Electrical characterization of plasma-enhanced CVD silicon nitride dielectric on copper", University of Nevada, 2001. doi: 10.25669/OSFT-8II6.
 [17] M. Sato, M. B. Takeyama, Y. Nakata, Y. Kobayashi, T. Nakamura, and A. Noya, "Low-temperature-deposited insulating films of silicon nitride by reactive sputtering and plasma-enhanced CVD: Comparison of characteristics," *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 04EC05, 2016.
 [18] E. Vianello *et al.*, "Explanation of the Charge Trapping Properties of Silicon Nitride Storage Layers for NVMs—Part II: Atomistic and Electrical Modeling," *IEEE Trans. Electron Dev.* 58, no. 8, 2490-2499, 2011.
 [19] K. Czarnacka, F. F. Komarov, I. A. Romanov, P. Zukowski, and I. N. Parkhomenko, "AC measurements and dielectric properties of nitrogen-rich silicon nitride thin films," *Proc. IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*, 2017.