

УДК 539.25538.91538.97

МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПЛЕНКАХ SiN_x ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2022 г. Н. С. Ковальчук¹, С. А. Демидович¹,
Л. А. Власукова², *, И. Н. Пархоменко², Ф. Ф. Комаров²

¹ОАО “Интеграл”, ул. Казинца, 121А, Минск, 220108 Беларусь

²Белорусский государственный университет, ул. Курчатова, 5, Минск, 220045 Беларусь

*e-mail: vlasukova@bsu.by

Поступила в редакцию 25.03.2022 г.

После доработки 01.07.2022 г.

Принята к публикации 06.07.2022 г.

Пленки SiN_x с низкими механическими напряжениями синтезированы в реакторе индуктивно-связанной плазмы (ICP) из смеси $\text{SiH}_4 + \text{N}_2 + \text{Ar}$. Обогащенные азотом пленки SiN_x со сжимающими напряжениями от -10 до -50 МПа получены при $[\text{SiH}_4]/[\text{N}_2]$ от 0.55 до 1.0 и мощности ICP-источника в 600 Вт. Подъем мощности источника при прочих неизменных условиях осаждения приводит к возрастанию напряжений от -125 МПа при 300 Вт до -625 МПа при 800 Вт. Варьирование температуры осаждения от 25 до 350°C существенно не влияет на уровень напряжений и показатель преломления, а также на скорость роста SiN_x . Оценен дрейф остаточных напряжений в течение трех недель после осаждения, а также содержание кислорода в пленках SiN_x в зависимости от режима осаждения.

Ключевые слова: пленки SiN_x , смеси $\text{SiH}_4 + \text{N}_2 + \text{Ar}$ и $\text{SiH}_4 + \text{N}_2 + \text{Ar} + \text{He}$, плазма высокой плотности, механические напряжения, показатель преломления

DOI: 10.31857/S0002337X2209007X

ВВЕДЕНИЕ

Развитие интегральных технологий ставит задачи по поиску новых составов и свойств материалов. Это актуально и для нитрида кремния – одного из наиболее востребованных диэлектриков в технологии интегральных микросхем (ИМС) и микроэлектромеханических систем (МЭМС). Для ряда применений существенное значение имеет уровень остаточных механических напряжений в нитридных пленках. Так, для диэлектрических мембран МЭМС необходимы пленки с напряжениями ниже 200 МПа [1]. Пассивация структуры $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ для мощных СВЧ-транзисторов пленкой нитрида кремния позволяет уменьшить ток утечки по поверхности AlGaIn на несколько порядков [2]. Однако нанесение нитрида кремния может приводить к сдвигу C – V -характеристик композита $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$, что негативно влияет на управляющие свойства затворов транзисторов. По данным [3, 4], сдвиг C – V -характеристик обусловлен механическими напряжениями в нитридной пленке. Нитрид кремния, получаемый химическим осаждением из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD-метод), характеризуется напряжениями растяжения порядка нескольких ГПа [5]. Возможность снижения напряжений в LPCVD-пленках за счет обогащения

кремнием или увеличения температуры осаждения продемонстрирована в [6, 7]. В пленках, полученных плазмохимическим осаждением, значения напряжений варьируют от -10^8 Па (сжимающие) до $+10^8$ Па (растягивающие) в зависимости от частоты и мощности плазменного разряда, температуры, состава газовой смеси и т.д. [8].

При получении нитрида кремния химическим осаждением из газовой фазы состав пленок зависит от условий осаждения и может существенно отличаться от стехиометрического Si_3N_4 . Поэтому правильнее использовать формулу SiN_x . К основным недостаткам плазмохимического SiN_x , полученного стандартным методом емкостно-связанной плазмы, относят нестехиометричность состава (отклонение от стехиометрического соотношения $\text{Si} : \text{N} = 0.75$ до ~ 1.2) и высокое содержание водорода. Водород в нитридной пленке применительно к технологиям ИМС и МЭМС является нежелательным компонентом [5]. Получение нитридных пленок, близких к стехиометрическому Si_3N_4 по соотношению $\text{Si} : \text{N}$ и по содержанию водорода, но при существенно более низких температурах, возможно с использованием плазмы высокой плотности (ПВП), в которой достигимы концентрации активных частиц на 1–2 порядка выше в сравнении с обычными реакторами ем-

костно-связанной плазмы. Высокая скорость диссоциации позволяет использовать в качестве прекурсора для осаждения SiN_x азот вместо аммиака, что снижает концентрацию водорода в растущей пленке. Для создания ПВП используются реакторы электронно-циклотронного резонанса и реакторы с индуктивно-связанной плазмой. В работах [2–4] качественные пленки нитрида кремния для пассивации структур AlGaIn/GaN осаждались при активации индуктивно-связанной плазмой. Как отмечено выше, напряжения в таких пленках существенно влияют на характеристики СВЧ-транзисторов на основе этих гетероструктур. В свете вышеизложенного актуальным является установление зависимости между параметрами процесса осаждения SiN_x и механическими напряжениями, а также оценка возможности их регулирования.

Целью данной работы было исследование уровня механических напряжений в пленках SiN_x, полученных из смеси SiH₄ + N₂, в зависимости от состава газовой смеси, мощности источника плазмы, температуры осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки SiN_x осаждались методом химического вакуумного осаждения в ICP-реакторе на установке STE ICP200D (SemiTEq, Санкт-Петербург). Пластины кремния КДБ-10 диаметром 100 мм обрабатывались в смесях КАРО и ПАР-5, а перед осаждением дополнительно очищались в реакторе в аргоне при мощности ICP-источника 300 Вт в течение 120 с. Давление в камере поддерживалось на уровне 2.5 Па. Поток моносилана (100%) варьировался в пределах 7.5–9.0 станд. см³/мин (scsm), поток азота – в пределах 4.5–14.5 станд. см³/мин. В качестве газа-носителя использовался аргон, поток которого регулировался в пределах 75–195 станд. см³/мин, или смесь Ar + He. Рабочая мощность ICP-электрода изменялась в диапазоне 300–800 Вт при частоте 13.56 МГц, температура подложкодержателя варьировалась от 25 до 350°C.

Контролировались толщина пленки, механические напряжения и показатель преломления. Толщина измерялась на оптическом тонкопленочном рефлектометре FTR, механические напряжения оценивались на хроматическом датчике белого света CWL. Измерялся радиус кривизны пластины до и после осаждения нитрида кремния. Для расчета напряжений (σ) использована формула Стоуни [9]

$$\sigma = \frac{1}{6R} \frac{E}{(1-\nu)} \frac{t_s^2}{t_f},$$

где R – радиус кривизны, E – модуль эластичности (модуль Юнга) пластины (в расчетах прини-

малось значение $E = 164$ ГПа), ν – коэффициент Пуассона подложки (в расчетах принималось значение $\nu = 0.224$), t_s – толщина подложки, t_f – толщина пленки. На рис. 1 представлены карты замера толщины пленки и радиуса кривизны пластины. Химический состав нитрида кремния можно косвенно, но быстро оценить по значению показателя преломления (n). Для стехиометрического материала $n = 2.02 \pm 0.02$. Более высокие значения n соответствуют обогащению пленки азотом, значения ниже – обогащению пленки кремнием. Коэффициент преломления измерялся в одной точке в центре пластины на лазерном эллипсомере ЛЭФ-3 М1. Содержание кислорода в SiN_x определялось на энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе (EDX Brucker), совмещенном со сканирующим электронным микроскопом Hitachi S 4800.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При варьировании температуры осаждения от 25 до 350°C остаточные напряжения и показатель преломления пленок изменялись незначительно. Скорость осаждения пленок при варьировании состава газовой смеси и температуры осаждения также изменялась незначительно (в пределах от 23 до 26 нм/мин). При плазменной активации температура осаждения пленок не превышает 400°C и реакции термораспада исходных реагентов не протекают. Поэтому скорость роста и свойства пленок практически не зависят от температуры осаждения, что согласуется с нашими результатами. В то же время уровень мощности ВЧ-генератора плазмы сильно влияет на скорость осаждения и свойства получаемых пленок. В данной работе исходными реагентами для осаждения SiN_x являются SiH₄ и N₂. Термораспад моносилана начинается при температуре 450°C. Заметной термической диссоциации молекулы азота с образованием химически активного атомарного азота не наблюдается вплоть до 3000°C [10]. Активация разложения моносилана легко достижима в обычных генераторах емкостно-связанной плазмы. Для разложения молекулярного азота с образованием атомарного азота в количествах, достаточных для реализации технологически приемлемых скоростей роста нитридных пленок, необходимо использование ПВП.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости σ и n SiN_x от состава газовой смеси и мощности ICP-источника. Измерения проводились для пленок толщиной 100–120 нм, осажденных при 300°C. Все сформированные пленки характеризуются отрицательными (сжимающимися) механическими напряжениями. Зависимость σ и n от соотношения расходов моносилана и азота (R) показана на рис. 2а. Как видно, R существенно влияет как на

остаточные напряжения, так и на показатель преломления. При малых R — от 0.55 до 1.0 (дефицит моносилана в газовой смеси) — напряжения минимальны и варьируют от -10 до -50 МПа.

С ростом содержания моносилана в газовой смеси возрастают и напряжения, достигая значений $-250 \dots -300$ МПа при $R = 1.5-1.9$. Показатель преломления также увеличивается: от 1.78 при $R = 0.55$ до ~ 2.07 при $R = 1.9$. Значения n от 2.0 до 2.05, соответствующие стехиометрическому составу Si_3N_4 , достигаются при $R = 1.6-1.8$. Уменьшение σ и n с ростом содержания азота в газовой смеси наблюдалось также в работах [3, 11], в которых изучался процесс формирования SiN_x из смеси $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ в ICP-реакторе. Это можно связать с ростом потока активных радикалов азота, поступающих на поверхность подложки, что приводит к формированию более “рыхлой” пленки с повышенным содержанием азота и, соответственно, к снижению показателя преломления. Как видно из рис. 2б, изменение расхода аргона также влияет на уровень напряжений и показатель преломления нитрида, но в меньшей степени в сравнении с соотношением $[\text{SiH}_4]/[\text{N}_2]$. С ростом потока аргона наблюдается тенденция к снижению напряжений. Так, при $[\text{Ar}] = 80$ станд. $\text{см}^3/\text{мин}$ σ максимально и составляет -350 МПа. Минимальное σ (-175 МПа) наблюдается при $[\text{Ar}] = 180$ станд. $\text{см}^3/\text{мин}$. Показатель преломления с увеличением расхода аргона также снижается, но незначительно (от 2.02 при расходе 80 станд. $\text{см}^3/\text{мин}$ до 1.97 при расходе 200 станд. $\text{см}^3/\text{мин}$).

На рис. 3а представлены зависимости σ и n от мощности ICP-источника. Подъем мощности от 300 до 800 Вт приводит к пятикратному увеличению сжимающих напряжений. Сначала происходит плавное возрастание σ от -125 МПа при 300 Вт до -275 МПа при 600 Вт. При дальнейшем повышении мощности σ растет быстрее и достигает максимального значения -625 МПа при мощности 800 Вт. Для показателя преломления характерна обратная тенденция: снижение n с ростом мощности источника. При минимальном значении мощности значение n максимально и составляет 2.12. Возрастание мощности до 400 Вт приводит к снижению n до 2.02. При дальнейшем возрастании мощности n продолжает снижаться и достигает минимального значения 1.96 при 800 Вт. Скорость осаждения пленки также заметно снижается при увеличении мощности ICP-источника. Возрастание остаточных напряжений и снижение скорости роста нитридной пленки с ростом мощности ICP-источника наблюдались также в [12]. Наблюдаемые эффекты можно связать с распылением поверхности растущей пленки ионами [12, 13]. С повышением мощности источника возрастает энергия бомбардирующих ионов аргона и азота, что повышает уровень радиационных по-

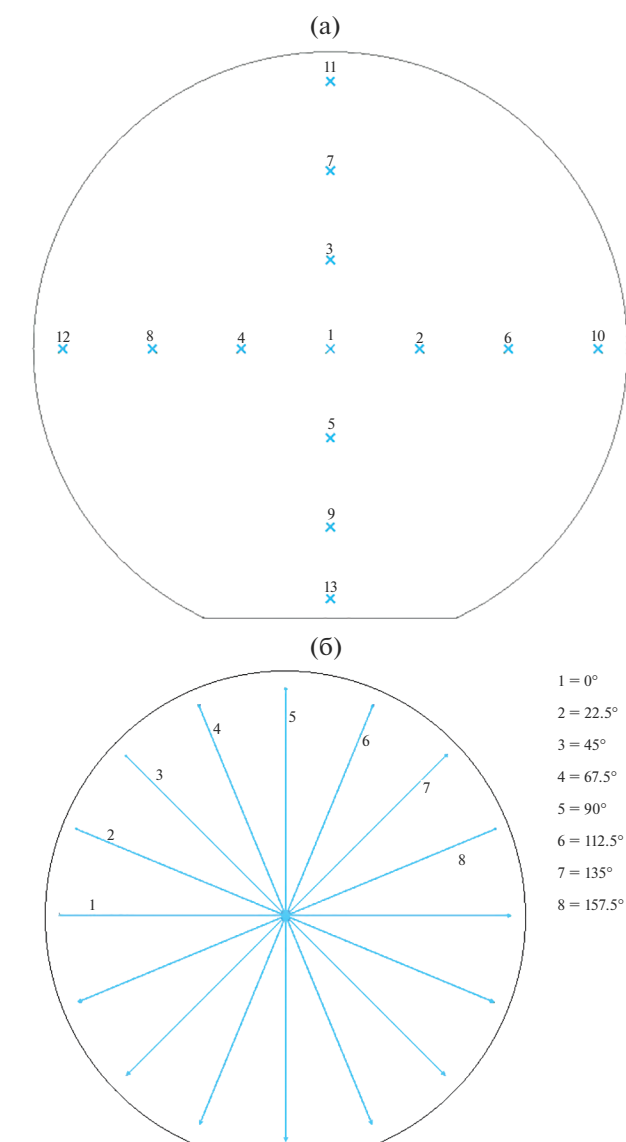


Рис. 1. Карты замера толщины пленки SiN_x (а) и радиуса кривизны пластины (б) (каждая из 8 линий на карте радиуса кривизны состоит из 400 точек измерения).

вреждений в растущей пленке и усиливает распыление нейтральных активных радикалов Si и N с поверхности. Это в свою очередь приводит к возрастанию уровня напряжений и снижению скорости осаждения. О снижении показателя преломления и соотношения Si : N в нитридной пленке при возрастании ICP-мощности сообщалось в [14]. Это объяснялось особенностями конструкции ICP-реакторов, в которых зона осаждения отделена от зоны генерации плазмы для минимизации повреждений растущей пленки от бомбардировки ионами. Моносилан подают из кольцевого источника, расположенного вблизи подложки, тогда как азот и аргон поступают сверху. В результате молекулы азота диссоциируют в объеме ка-

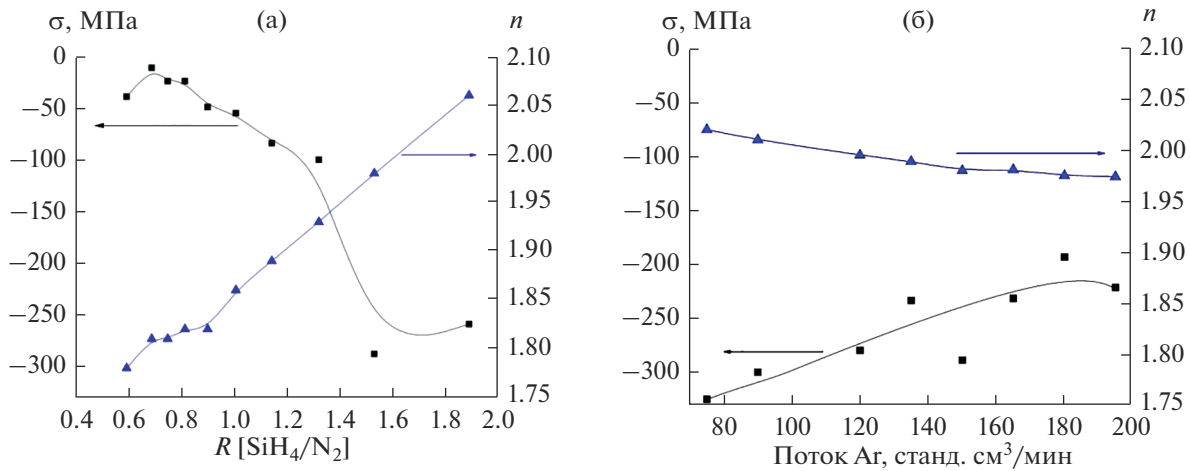


Рис. 2. Зависимости остаточных механических напряжений и показателя преломления от отношения расходов реагирующих газов $R = [\text{SiH}_4]/[\text{N}_2]$ при расходе аргона 155 станд. см³/мин (а) и от расхода аргона при $R = 1.55$ (б) (осаждение SiN_x проводилось при мощности ИСП-источника 600 Вт).

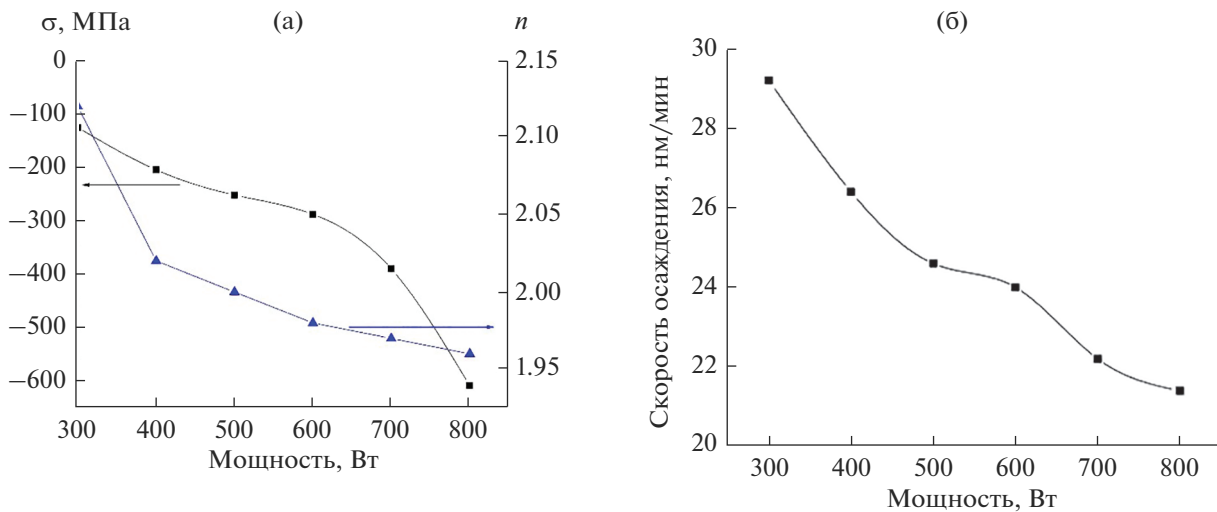


Рис. 3. Зависимости остаточных механических напряжений и коэффициента преломления (а), скорости осаждения SiN_x (б) от мощности ИСП-источника (R поддерживалось равным 1.55, расход аргона составлял 155 станд. см³/мин).

меры непосредственно под действием плазмы высокой плотности. Моносилан же разлагается под воздействием активных радикалов и ионов азота. При постоянном $[\text{SiH}_4]/[\text{N}_2]$ рост мощности источника приводит к бóльшей концентрации активных радикалов азота и к обогащению нитридной пленки азотом.

На рис. 4 показано изменение σ и n при варьировании соотношения $[\text{Ar}]/[\text{He}]$ в газовой смеси и толщины осажденной пленки. Введение гелия в газовую смесь позволяет снизить уровень напряжений в нитридной пленке от -375 МПа (в отсутствие гелия) до -200 МПа при $[\text{Ar}]/[\text{He}] = 1/10$. Изменения n при варьировании $[\text{Ar}]/[\text{He}]$ незначительны. Возрастание толщины пленки приводит

к снижению σ от -300 МПа при толщине 100 нм до -100 МПа при 600 нм, что можно приписать частичной релаксации напряжений за счет гибкости аморфной сетки Si₃N₄.

Для оценки темпорального дрейфа остаточных напряжений в течение трех недель после осаждения проводились измерения σ для двух групп образцов с различным уровнем остаточных напряжений в нитридных пленках (режимы осаждения пленок приведены в табл. 1). В промежутках между измерениями образцы хранились на воздухе при комнатной температуре. Изменения σ со временем для двух групп образцов показаны на рис. 5. Как видно, остаточные напряжения могут заметно возрастать со временем для пленок с из-

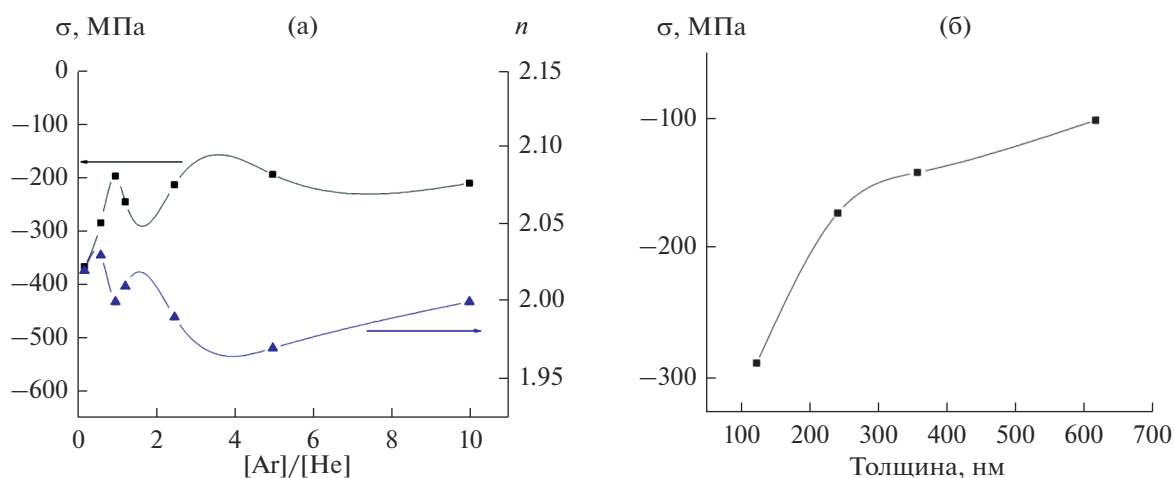


Рис. 4. Зависимости остаточных механических напряжений и коэффициента преломления от соотношения $[Ar]/[He]$ (а) и толщины пленки SiN_x (б) (R поддерживалось равным 1.55 при мощности ИСР-источника 600 Вт).

начально низким уровнем остаточных напряжений. Так, для пленок, полученных в режимах 2, 3, 4, 6, наблюдается дрейф напряжений до -40 МПа в первые 5–7 дней хранения. Для пленок, полученных в режимах 1 и 5 (при давлении в камере 3.5 и 2.5 МПа соответственно), темпоральные изменения незначительны. Пленки с изначально высокими остаточными напряжениями, полученные при высоком давлении в камере и/или высокой мощности ИСР-источника (режимы 7, 8), не проявляют заметного дрейфа σ после трех недель хранения. Предположительно, дрейф напряжений связан с проникновением влаги и кислорода из воздуха с последующим окислением SiN_x до некого преде-

ла насыщения. Изменений показателя преломления SiN_x при хранении не выявлено.

Кроме стехиометрического соотношения $Si : N$, важно оценить содержание в нитридной пленке примеси кислорода, который влияет на такие характеристики нитрида, как показатель преломления, устойчивость к фтористоводородной кислоте и др. [5, 11]. В табл. 2 представлены данные по содержанию кислорода в нитридных пленках, полученных в различных режимах. Измерения проводились через сутки после осаждения. Как видно, при увеличении рабочего давления и/или мощности ИСР содержание кислорода в нитриде снижается. Повышение температуры подложки на уровень кислорода не влияет. Пленки с изначально

Таблица 1. Режимы осаждения пленок SiN_x , для которых проводились повторные измерения остаточных напряжений

Режим	Давление в камере, Па	Мощность ИСР, Вт	Толщина пленки, нм
1	3.5	600	249
2	2.0	700	397
3	2.5	700	238
4	1.5	800	393
5	2.5	800	231
6	3.5	800	230
7	1.5	1000	227
8	3.5	1000	214

Примечание. $[SiH_4] = 15$ станд. $см^3/мин$, $[N_2] = 11$ станд. $см^3/мин$, $[Ar] = 75$ станд. $см^3/мин$, $[He] = 120$ станд. $см^3/мин$; температура осаждения $150^\circ C$.

Таблица 2. Содержание кислорода в пленках SiN_x, осажденных в различных режимах

Режим	Давление в камере, Па	Мощность ИСР, Вт	Температура осаждения, °С	Содержание кислорода, ат. %
1	1.5	700	150	4.32
2	1.5	700	250	4.19
3	2.5	700	150	2.24
4	1.5	1000	150	1.88

Примечание. [SiH₄], [N₂], [Ar], [He] – такие же, как в табл. 1.

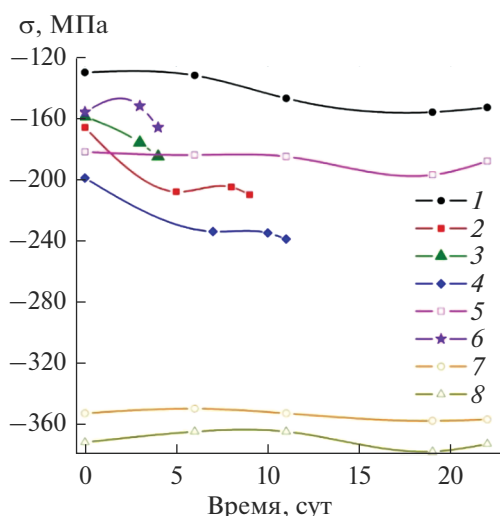


Рис. 5. Темпоральные изменения остаточных механических напряжений для пленок, полученных в различных режимах (номера кривых соответствуют номерам режимов из табл. 1).

высокими напряжениями, полученные в режиме 4 (режим идентичен режиму 7 из табл. 1), отличаются минимальным содержанием кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки нитрида кремния с низкими сжимающими механическими напряжениями синтезированы в ИСР-реакторе из смесей SiH₄ + N₂ + Ar и SiH₄ + N₂ + Ar + He. Исследованы зависимости механических напряжений и показателя преломления в SiN_x от состава газовой смеси, мощности ИСР-источника и температуры. Факторами, определяющими уровень напряжений и состав нитридных пленок (опосредованно оцениваемый через показатель преломления), являются соотношение $R = [\text{SiH}_4]/[\text{N}_2]$ и мощность ИСР-источника. При R от 0.55 до 1.0 (дефицит моносилана в газовой смеси) напряжения минимальны и варьируют от –10 до –50 МПа. При этом показатель преломления составляет 1.78–1.86, что свидетельствует

об обогащении нитрида азотом. Возрастание R приводит к повышению уровня остаточных напряжений и обогащению нитрида кремнием. Значения n от 2.0 до 2.05, соответствующие стехиометрическому составу Si₃N₄, достигаются при $R = 1.6–1.8$ и мощности ИСР-источника в 600 Вт.

Подъем мощности ИСР-источника от 300 до 800 Вт при прочих неизменных условиях осаждения приводит к пятикратному увеличению уровня напряжений (от –125 МПа при 300 Вт до –625 МПа при 800 Вт). Для показателя преломления характерна обратная тенденция – снижение n с ростом мощности источника. Увеличение мощности ИСР-источника приводит также к заметному снижению скорости роста SiN_x. Варьирование температуры осаждения от 25 до 350°С существенно не влияет на σ и n полученных пленок, а также на скорость роста нитрида.

Показано, что для пленок SiN_x с низким уровнем напряжений может наблюдаться дрейф σ до –40 МПа в первые 5–7 дней хранения. Пленки с высокими σ , полученные при высоком давлении в камере и/или высокой мощности ИСР-источника, не проявляют заметного дрейфа напряжений после трех недель хранения. Такие пленки характеризуются также самым низким содержанием кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng B., Zhou C., Wang Q. et al. Deposition of Low Stress Silicon Nitride Thin Film and Its Application in Surface Micromachining Device Structures // Adv. Mater. Sci. Eng. 2013. V. 2013. ID 835942 (4 pp). <https://doi.org/10.1155/2013/835942>
- Cho S.-J., Li X., Guiney I. et al. Impact of Stress in ICP-CVD SiN_x Passivation Films on the Leakage Current in AlGaIn/GaN HEMTs // Electron. Lett. 2018. V. 54. P. 947–949. <https://doi.org/10.1049/el.2018.1097>
- Сейдман Л.А., Концевой Ю.А., Енишерлова К.Л., Миннебаев С.В. Пленки SiN_x, полученные методом PECVD, в качестве пассивации AlGaIn/GaN HEMT // Электронная техника. Сер. 2. 2020. Вып. 3 (258). С. 22–33. <https://doi.org/10.36815/2073-8250-2020-258-3-22-33>

4. Енишерлова К.Л., Сейдман Л.А., Темпер Э.М., Концевой Ю.А. Влияние особенностей PECVD процессов осаждения SiN_x на электрические параметры структур $\text{SiN}_x/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24. № 2. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-00-00>
5. Васильев В.Ю. Технология получения тонких пленок нитрида кремния для микроэлектроники и микросистемной техники. Ч. 1. Термически активированные процессы в проточных реакторах // Нано- и микросистемная техника. 2018. Т. 20. С. 287–292. <https://doi.org/10.17587/nmst.20.287-296>
6. Temple-Boyer P., Rossi C., Saint-Etienne E. et al. Residual Stress in Low Pressure Chemical Vapor Deposition SiN_x Films Deposited from Silane and Ammonia // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. P. 2003–2007. <https://doi.org/10.1116/1.581302>
7. Ковальчук Н.С. Пленки нитрида кремния с низкими механическими напряжениями для микроэлектромеханических систем // Докл. БГУИР. 2008. № 4. С. 60–65.
8. Claassen W.A.P. Ion Bombardment-Induced Mechanical Stress in Plasma-Enhanced Deposited Silicon Nitride and Oxynitride Films // Plasma Chem. Plasma Process. 1987. V. 7. P. 109–124.
9. Townsend P.H., Barnett D.M., Brunner T.A. Elastic Relationships in Layered Composite Media with Approximation for the Case of Thin Films on a Thick Substrate // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 4438–4444. <https://doi.org/10.1116/1.581302>
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. М: Химия, 1974. С. 388, 604.
11. Dergez D., Bittner A., Schalko J., Schmid U. Low-Stress and Long-Term Stable $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ Films Deposited by ICP-PECVD // Procedia Eng. 2014. V. 87. P. 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.392>
12. Kshirsagar A., Nyaupanea P., Bodas D. et al. Deposition and Characterization of Low Temperature Silicon Nitride Films Deposited by Inductively Coupled Plasma CVD // Appl. Surf. Sci. 2011. V.257. P. 5052–5058. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.20>
13. Besland M.-P., Lapeyrade M., Delmotte F., Hollinger G. Interpretation of Stress Variation in Silicon Nitride Films Deposited by Electron Cyclotron Resonance Plasma // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22 (5). P.1962–1970. <https://doi.org/10.1116/1.1776179>. hal-00880990
14. Han S.-S., Jun B.-H., No K., Bae B.-S. Preparation of $\alpha\text{-SiN}_x$ Thin Film with Low Hydrogen Content by Inductively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 652–658.