

К. т. н. И. И. РУБЦЕВИЧ, к. т. н. Я. А. СОЛОВЬЕВ,  
к. т. н. В. Б. ВЫСОЦКИЙ, А. И. ДУДКИН, Н. С. КОВАЛЬЧУК<sup>1</sup>

Республика Беларусь, г. Минск, Филиал «Транзистор» ОАО «Интеграл»,  
<sup>1</sup>Белорусский гос. университет информатики и радиоэлектроники  
E-mail: 7033696@mail.ru

Дата поступления в редакцию  
26.10.2010 г.

Оппонент д. ф.-м. н. Н. И. КЛЮЙ  
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НИТРИДА И ОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НА КРЕМНИЕВУЮ ПОДЛОЖКУ

*Исследованы режимы осаждения пленок нитрида и оксида кремния методом PECVD. Установлена связь между ключевыми параметрами процесса осаждения и скоростью осаждения, а также уровнем внутренних механических напряжений в пленках.*

Нитрид и оксид кремния известны как материалы, используемые преимущественно в микроэлектронной промышленности, а также в микроэлектронных механических системах (МЭМС). Обычно они используются как пассивирующий материал либо как материал для изоляции в процессах микрообработки или монтажа микросхем благодаря отличным адгезионным свойствам. Пленка нитрида кремния обеспечивает защиту от коррозии во влагосодержащих средах [1—3]. Подтверждением таких свойств является широкое использование тонких слоев нитрида кремния и оксида кремния для пассивации алюминиевых контактных площадок и межсоединений в ИС. Кроме того, нитрид кремния широко используется для производства микроструктур благодаря своей хорошей механической стойкости и высокой износостойчивости [4]. В пленках оксида кремния имеются механические напряжения сжатия, которые могут частично или полностью компенсировать механические напряжения растяжения, привносимые металлическими пленками, используемыми в качестве проводящих слоев в ИС или резистивных слоях в изделиях класса МЭМС. Обзор литературных источников показал, что для разработки эффективной технологии изготовления исполнительных элементов устройств микро- и наносистемной техники на основе функциональных слоев нитрида и оксида кремния, осаждаемых низкотемпературным плазмохимическим методом (PECVD), наиболее важным и актуальным является установление зависимостей механических свойств пленок от режимов осаждения.

У PECVD-метода есть преимущества перед остальными: осаждение материала здесь происходит при температурах более низких, чем в случае чисто термических реакций, а скорость осаждения более высокая [5]. Кроме того, PECVD-методом при оптимальных параметрах осаждения создаются слои, практически свободные от внутренних механических напряжений [6, 7]. Это важно для пленок нитрида и оксида

кремния, поскольку они используются для защиты поверхности микросхемы, где предъявляются высокие требования к механической прочности покрытия. Уровень внутренних напряжений в пленках существенно зависит от условий получения пленок — состава газовой плазмы, общего давления в реакторе, мощности разряда, температуры подложки. Вследствие этого рекомендации по выбору режима осаждения в конкретном процессе могут быть даны только на основании результатов предварительных экспериментов, устанавливающих основные зависимости между параметрами этих режимов и характеристиками пленок.

В настоящей работе определяется связь между некоторыми параметрами процесса осаждения пленок нитрида и оксида кремния и уровнем внутренних механических напряжений, а также скоростью осаждения. Используя полученные зависимости, можно решать вопрос о получении таких пленок с внутренними механическими напряжениями заданной величины.

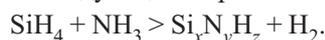
### Методика эксперимента

Формирование слоев нитрида и оксида кремния проводилось в промышленном реакторе с вертикальным расположением пластин в графитовой многоэлектродной системе методом стимулированного плазмой химического осаждения. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния КДБ-12 диаметром 100 мм с ориентацией (100). Для получения пленок нитрида кремния использовалась газовая смесь  $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3 - \text{N}_2$ . Пленки оксида кремния были получены из газовой смеси  $\text{SiH}_4 - \text{N}_2\text{O} - \text{N}_2$ . Параметры включения и выключения ВЧ-мощности варьировали при помощи широтно-импульсного модулятора. Температура подложек для всех экспериментов поддерживалась на уровне 350°C. Давление в реакторе варьировали в диапазоне от 50 до 130 Па. Рабочая мощность разряда изменялась в пределах от 500 до 1000 Вт при частоте 13,56 МГц. При получении пленок нитрида кремния расход  $\text{SiH}_4$  варьировался от 3,0 до 7,2 л/ч, расход  $\text{NH}_3$  — от 5 до 15 л/ч, при получении пленок оксида кремния отношение расходов  $\text{SiH}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}$  изменялось от 15 до 30, во время как расход  $\text{N}_2$  оставался постоянным (100 л/ч). Механические напряжения измеряли по смещению дифракционного пика отражения от системы атомных плоскостей на рентгеновской двухкристалльной топографической установке типа РДТ.

Эксперимент можно разделить на три основные части: химическая очистка кремниевых пластин, осаждение слоя нитрида или оксида кремния на подложку и определение параметров тонкой пленки. Пластины очищали в растворе КАРО ( $H_2SO_4:H_2O_2$  в пропорции 2:1) при  $120^\circ C$  в течение 20 мин, промывали в деионизованной воде и затем высушивали в центрифуге. Затем измеряли исходную кривизну кремниевой пластины. После этого, используя соответствующие газы, на кремниевую подложку осаждали слой нитрида кремния или оксида кремния. Следует отметить, что во всех проведенных экспериментах осаждение проводилось сразу после предварительной очистки подложек в плазме азота, для того чтобы гарантировать чистоту осаждаемого слоя. Было исследовано влияние мощности ВЧ-разряда на уровень внутренних механических напряжений и скорость осаждения, а также влияние на них давления и расхода рабочих газов.

#### Исследование пленок нитрида кремния

Для получения пленок нитрида кремния  $SiN_x$  плазменным осаждением обычно используются исходные реагенты в виде силана и аммиака. Реакция протекает следующим образом:



Величина отношения расхода  $NH_3$  к расходу  $SiH_4$  (далее для краткости — отношение  $NH_3:SiH_4$ ) влияет на то, с каким элементом — кремнием или азотом — окажется преимущественно связан водород. Увеличение расхода  $SiH_4$  приводит к увеличению связей Si–H. Значение показателя преломления пленки нитрида кремния, осаждаемой при различных уровнях мощности, лишь незначительно отклоняется от 2,0. Снижение расхода силана до значения, при котором отношение  $NH_3:SiH_4$  равно 10, приводит к уменьшению показателя преломления до 1,95. Дальнейшее повышение отношения  $NH_3:SiH_4$  снижает скорость осаждения и может привести к ухудшению равномерности толщины пленки по длине рабочей зоны из-за обеднения смеси силаном.

Исследование зависимости скорости осаждения пленки  $v_{ос}$  и внутренних механических напряжений  $\sigma$  от расхода аммиака проводилось при давлении в камере осаждения 75 Па и температуре подложки  $350^\circ C$ . Как видно из **рис. 1, а**, скорость осаждения пленки и внутреннее механическое напряжение увеличиваются с увеличением расхода аммиака. Причиной этого является увеличение процентного содержания N в пленке нитрида кремния  $SiN_x$ . Это является следствием того, что существует обратная зависимость между расходом  $SiH_4$  и  $NH_3$  и скоростью осаждения, так же как и уровнем внутреннего механического напряжения. Увеличение расхода  $NH_3$  приводит к увеличению процента азотосодержащих веществ в плазме и, как следствие, к увеличению содержания азота в осаждаемой пленке. В результате состав осаждаемого слоя материала будет отличаться от состава подложки, что приведет к увеличению напряжений в пленке. Снизится количество точек нуклеации, ответственных за рост пленки нитрида, что в свою очередь снизит скорость осаждения.

Для исследования влияния расхода газа  $SiH_4$  на параметры пленок  $SiN_x$  расход  $NH_3$  поддерживали

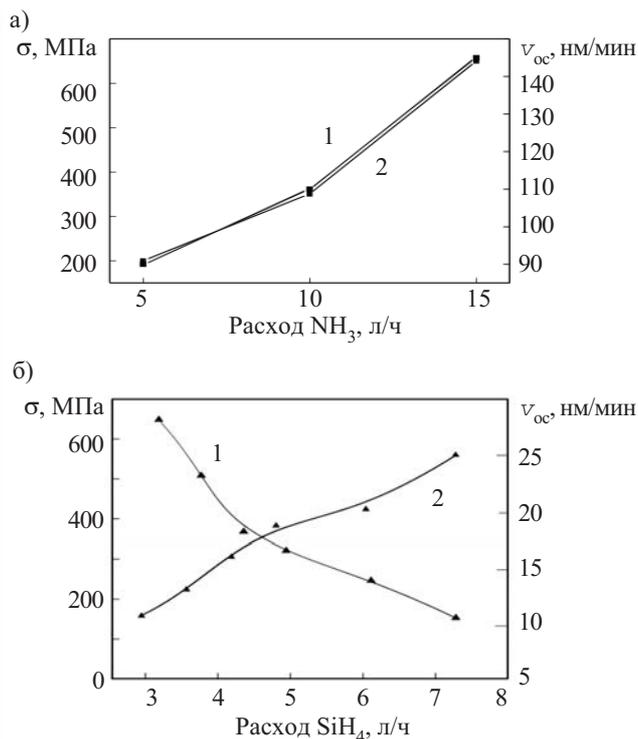


Рис. 1. Зависимость уровня внутренних механических напряжений в пленке  $SiN_x$  (1) и скорости ее осаждения (2) от расхода аммиака (а) и от расхода силана (б)

постоянными (15 л/ч), в то время как расход  $SiH_4$  изменяли в пределах от 3,0 до 7,2 л/ч. Как видно из **рис. 1, б** при увеличении расхода силана скорость осаждения пленки увеличивается, а уровень внутреннего механического напряжения в пленке падает. Скорость осаждения увеличивается, поскольку в плазме увеличивается концентрация кремнийсодержащих веществ, осаждаемых на подложку. Причиной снижения внутреннего напряжения является то, что процентное содержание Si в пленке  $SiN_x$  увеличивается, в результате чего состав осаждаемого слоя приближается к составу подложки. Следует отметить, что для изделий класса МЭМС, в частности для высокотемпературных мембранных датчиков, величина напряжений является очень важным параметром.

В ходе эксперимента было также исследовано влияние давления в камере на параметры осаждаемой пленки. Давление является важным фактором, поскольку все реагенты находятся в газообразном состоянии. Для этой части эксперимента была установлена мощность разряда 800 Вт. Давление варьировалось от 60 до 120 Па, в то время как расход газов был постоянным и поддерживался в соотношении  $SiH_4:NH_3:N_2=3,0:15:100$  (л/ч). Установленная зависимость показана на **рис. 2**, где видно, что при увеличении  $P$  растет  $\sigma$ . Это можно объяснить тем, что увеличение давления приводит к увеличению содержания в камере как  $NH_3$ , так и  $N_2$ , и, следовательно, к увеличению процентного содержания азота в слое. Это, в свою очередь, приводит к увеличению механического напряжения внутри осаждаемого слоя.

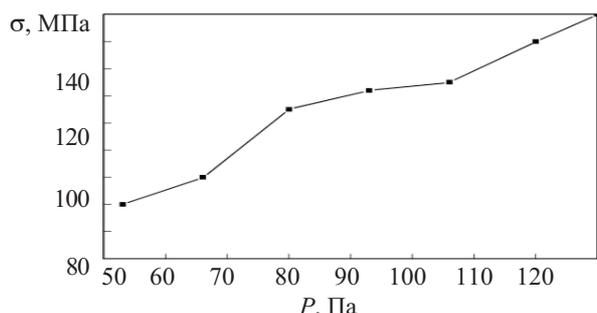


Рис. 2. Зависимость уровня внутренних механических напряжений в пленке SiN<sub>x</sub> от давления в рабочем объеме камеры

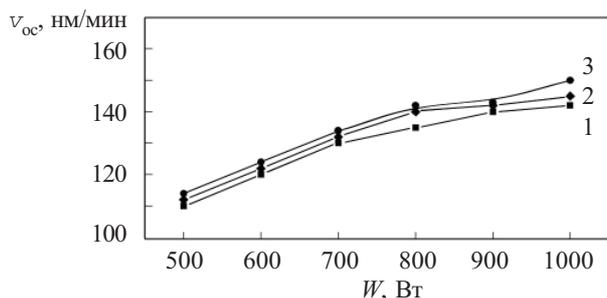


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения пленки SiN<sub>x</sub> от мощности разряда в плазме при различном соотношении расхода газов SiH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub>:N<sub>2</sub> (в л/ч): 1 — 3,0:15:100; 2 — 3,6:15:100; 3 — 4,0:15:100

С увеличением мощности ВЧ-разряда скорость осаждения пленки также увеличивается (рис. 3), и это, вероятно, связано с тем, что с увеличением ВЧ-мощности достигается более высокая плотность высокоэнергичных электронов в плазме, и результатом может быть более высокая степень диссоциации и ионизации реагирующих газов.

Зависимость уровня внутренних механических напряжений от мощности ВЧ-разряда (рис. 4) была исследована при различном соотношении расхода газов SiH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub>:N<sub>2</sub>. Мощность на высоких частотах (13,56 МГц) изменялась от 500 до 1000 Вт.

Хотя пленки нитрида кремния, полученные в плазме, более проницаемы для ионов Na<sup>+</sup> и других примесей, чем пленки, полученные при температуре 800°С, они широко применяются в качестве пассивирующих слоев.

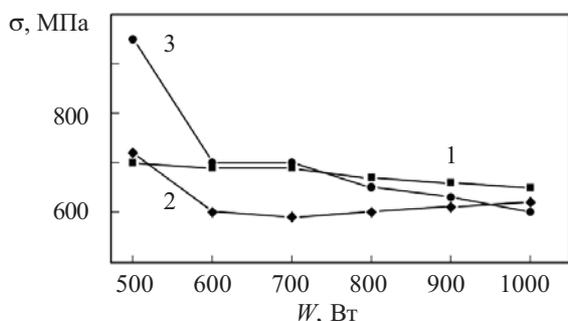


Рис. 4. Зависимость внутренних механических напряжений в пленке SiN<sub>x</sub> от мощности ВЧ-разряда при различном соотношении расхода газов SiH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub>:N<sub>2</sub> (в л/ч): 1 — 3,0:15:100; 2 — 3,6:15:100; 3 — 4,0:15:100

вирующих слоев. Низкая температура осаждения, хорошие диэлектрические и механические свойства делают их пригодными для применения в качестве межслойного диэлектрика.

### Исследование пленок оксида кремния

Для электрической изоляции уровней металлизации используется слой оксида кремния, получаемого методом PECVD в специальных трубчатых печах. Пленка оксида кремния обеспечивает такие свойства, как хорошая адгезия и конформность, поэтому ее можно использовать как межслойный диэлектрик.

В качестве исходных реагентов использовали силан и закись азота:



Закись азота, применяемая в качестве окислителя, препятствует зародышеобразованию в газовой фазе и связанной с этим дефектностью. Изменение отношения расхода газов SiH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub>O влияет на показатель преломления. Так, при отношении SiH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub>O от 20 до 30 показатель преломления достигает значения, равного 1,46. При меньших значениях отношения показатель преломления уменьшается из-за избытка азота, при больших — формируется пленка, обогащенная кремнием. Степень стехиометричности и плотность пленок оксида кремния можно оценивать по скорости их травления в растворах плавиковой кислоты. Скорость травления пленок, полученных методом PECVD, в несколько раз превышает скорость травления высокотемпературного оксида кремния.

Влияние общего рабочего давления в реакторе на скорость осаждения пленки и на уровень внутренних механических напряжений в ней показано на рис. 5. Как видно, при увеличении давления растет скорость осаждения пленки оксида кремния и увеличиваются напряжения сжатия в ней. По всей видимости, повышение давления в камере приводит к увеличению количества ионов, молекул и свободных радикалов. Следовательно, это увеличивает вероятность того, что реагенты в камере столкнутся с поверхностью подложки с такой энергией, которая будет достаточной для того, чтобы вызывать химическую реакцию, а значит можно ожидать более высокую скорость осаждения пленки.

На внутренние механические напряжения в пленке оксида кремния, полученной с плазменной акти-

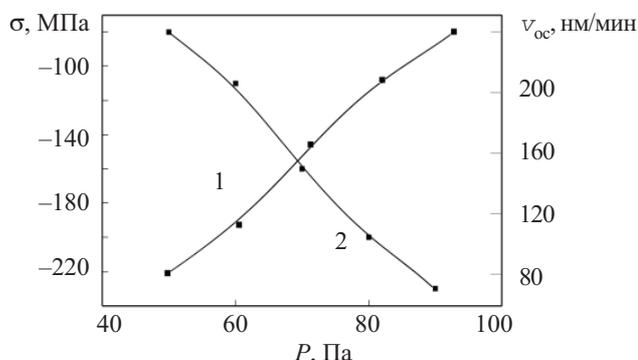


Рис. 5. Зависимость внутренних механических напряжений (1) в пленке SiO<sub>2</sub>, полученной методом PECVD, и скорости ее осаждения (2) от рабочего давления

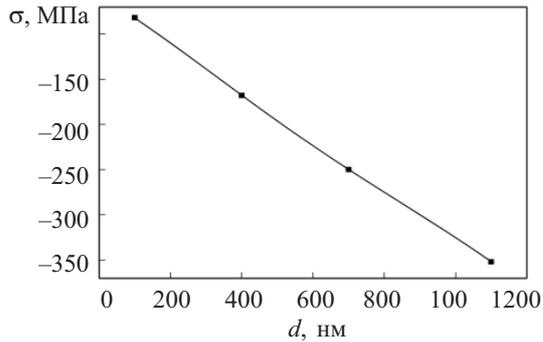


Рис. 6. Зависимость внутренних механических напряжений в пленке  $\text{SiO}_2$ , полученной методом PECVD, от ее толщины

вацией процесса, влияет и ее толщина  $d$ . Как видно из рис. 6, пленки имеют внутренние напряжения сжатия, величина которых с увеличением толщины увеличивается. При толщине пленки около 400 нм напряжение сжатия составляет порядка 160 МПа, а при толщине 1100 нм его значение уже достигает 350 МПа.

\* \* \*

Таким образом, в результате исследования характеристик пленок нитрида и оксида кремния, сформированных при температуре  $350^\circ\text{C}$  с активацией процесса осаждения плазмой, было установлено, что такие пленки целесообразно использовать для изоля-

ции и пассивации металлов с низкой температурой плавления (например, алюминия). Это связано с тем, что нитрид кремния эффективно препятствует проникновению ионов щелочных металлов и других примесей, а оксид кремния, имея напряжения сжатия, служит компенсирующим слоем для металлических пленок с напряжениями растяжения.

#### ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Rosler R. S. Low-pressure CVD production processes for poly nitride and oxide // Solid-State Technology.— 1977.— Vol. 20, N 4.— P. 63—70.
2. French P. J. Development of surface micromachining techniques compatible with on-chip electronics // J. Micromech. Microeng.— 1996.— N 6.— P. 197—211.
3. Penza M., Aversa P., Cassano G. et al. Thin-film bulk-acoustic-resonator gas sensor functionalized with a nanocomposite Langmuir-Blodgett layer of carbon nanotubes // IEEE Transactions on Electron Devices.— 2008.— Vol. 55, N 5.— P. 1237—1239.
4. Bhatt V., Chandra S., Kumar S. et al. Stress evaluation of RF sputtered silicon dioxide films for MEMS // Indian Journal of Pure & Applied Physics.— 2007.— Vol. 45.— P. 377—381.
5. Panizza M., Koehl S. The silicon solution // IEEE Spectrum.— 2005.— N 10.— P. 30—35.
6. Технология СБИС Т.2. / Под ред. С. Зи.— М.: Мир, 1986. [Pod red. S. Zi // Moscow. Mir. 1986]
7. Temple-Boyer P., Rossi C., Saint-Etienne E., Scheid E. Residual stress in low pressure chemical vapor deposition  $\text{SiN}_x$  films deposited from silane and ammonia // J. Vac. Sci. Technol. A 16 (4).— 1998.— N 7—8.— P. 2003—2007.

К. т. н. А. П. АЛИЕВА<sup>1</sup>, д. ф.-м. н. К. Ш. КАХРАМАНОВ,  
к. ф.-м. н. С. Ш. КАХРАМАНОВ

Азербайджан, г. Баку, <sup>1</sup>Азербайджанский технический университет,  
НПО «Селен» НАН АР  
E-mail: almaz46@mail.ru

Дата поступления в редакцию  
24.05 2011 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК  
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНООБЪЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ $A_2^V B_3^{VI}$ <ПРИМЕСЬ>

*Выявлены морфологические особенности в кристаллах  $A_2^V B_3^{VI}$  <примесь>, связанные с формированием межслоев различной толщины, которые играют принципиальную роль в аномалиях электронных свойств кристаллов.*

В последнее время свойства веществ в наноструктурном состоянии привлекают все большее внимание как исследователей, так и технологов. Физические свойства кристаллов  $A_2^V B_3^{VI}$  <примесь>, получаемых путем интеркалирования (внедрения примесей), существенно отличаются от свойств исходных соединений [1—3]. Так, например, диффузионная интеркаляция атомов Cu, Ni и др. позволяет формировать межслоевые структуры фрактального характера.

Межслоевые нанобразования оказывают существенное влияние на электронные свойства кристал-

лических систем [2—4]. В разбавленных магнитных полупроводниках  $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,02$ ) обнаружена ферромагнитная фаза с точкой Кюри  $T_c = 5,8 \text{ K}$  при максимальном содержании Cr  $x = 0,02$ . При допировании хромом концентрация дырок в системе уменьшается. Такие кристаллы очень перспективны для использования в спинтронике. Для их получения выбираются такие условия термообработки, при которых атомы интеркалянта упорядоченно располагаются в ван-дер-ваальсовых щелях слоистого кристалла.

Целью настоящей работы являлось выявление фрактальных нанобъектов межслоевого характера в системах  $A_2^V B_3^{VI}$  <Cu, Ni, Cr, In>.

Интеркаляцию атомов Cu и Ni диффузией проводили при 500 К. Для этого термическим методом на очищенную поверхность кристаллов напыляли металлы (Cu или Ni) параллельно базовой плоскости (0001). Далее процесс внедрения примесей вдоль слоев (0001) проводили при значении градиента температу-