

Исследование влияния изменения параметров стимулированного плазмой осаждения из газовой фазы на структуру и свойства тонких пленок Si_3N_4

Д.В. Маркус, И.А. Рогачев, О.И. Игнатьев

АО «НПП «Исток» им. Шокина»

Аннотация: в данной работе проводилось исследование диэлектрической пленки Si_3N_4 , осажденной методом стимулированного плазмой осаждения из газовой фазы. Исследовалось влияние изменения температуры осаждения и соотношения газового состава реакционной смеси на диэлектрическую проницаемость, коэффициент преломления, механическую напряженность тонких пленок. В результате получены зависимости исследуемых параметров и построена модель структуры пленки диэлектрика

Ключевые слова: нитрид кремния, механическая напряженность, диэлектрическая проницаемость, коэффициент преломления, осаждение из газовой фазы

1. Введение

В настоящее время, область промышленного производства электронной компонентой базы в России требует расширения номенклатуры и повышения качества изделий. Особую роль в производстве отечественной ЭКБ отведена диэлектрическим плёнкам, среди которых отдельное место занимает нитрид кремния, поскольку является одним из самых широко применяемых материалов в современной микроэлектронике [1]. Помимо применения в промышленных СВЧ устройствах, Si_3N_4 применяется в передовых разработках, например, в элементах флеш-памяти, в приборах с зарядовой связью, в новых элементах памяти на основе $\alpha\text{-SiN}_x$ [2], в том числе и нейронных сетей на массивах $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ мемристоров [3]. Соединение $\alpha\text{-SiN}_x$ с нанокластерами кремния может применяться в качестве материала в светоизлучающих диодах. Недавно была опубликована работа, в которой авторы заявляли о создании светоизлучающего элемента памяти на основе SRN с кластерами кремния [4]. В зависимости от использования Si_3N_4 в изделиях различного назначения, параметры плёнки должны удовлетворять различным требованиям. Поэтому, возникает необходимость формирования диэлектрических плёнок, свойства которых возможно регулировать в широких диапазонах, применяя их в промышленных масштабах. Изменение стехиометрического состава (параметра x) в $\alpha\text{-SiN}_x$ позволяет в широких пределах варьировать его оптические и электрические свойства [5, 6], поэтому возникает необходимость исследования закономерностей формирования диэлектрических плёнок, свойства которых возможно регулировать в широких диапазонах, применяя их в промышленности.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Для исследования зависимости параметров пленки диэлектрика от заданных условий осаждения проводилась серия экспериментов с осаждением на кремниевые подложки диаметром 76 мм диэлектрической пленки Si_3N_4 толщиной 235 нм. Осаждение проводилось методом стимулированного плазмой осаждения из газовой фазы с варьированием температуры от 150°C до 300°C с шагом в 50°C. Структура пленки диэлектрика, его толщина и равномерность толщины по пластине, коэффициент преломления исследовались на спектральном эллипсометре,

механическая напряженность пленок исследовалась на установке картографирования механических напряжений в тонких пленках. Диэлектрическая проницаемость определялась расчетным методом по измерениям емкостей тестовых конденсаторов заданной площади. Для определения точного значения толщины пленок, коэффициента преломления и состава, на спектральном эллипсометре была построена модель для анализа пленок нитрида кремния. По картам толщин (рисунок 1.) были получены данные по равномерности толщин пленок диэлектрика.

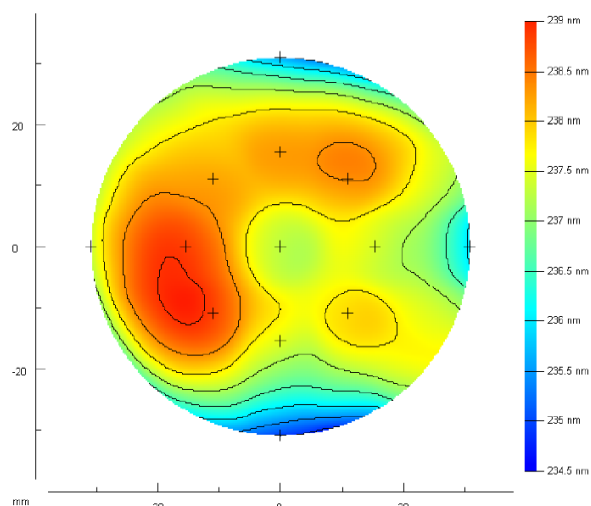


Рисунок 1. Карта толщины пленки диэлектрика

Равномерность толщин осаждаемых пленок являлась важным параметром при исследовании процессов осаждения тонкой пленки диэлектрика, поскольку изменение равномерности может указывать на нестабильность параметров плазмы или температурные аномалии. В данной работе разброс толщины пленок Si₃N₄ сохранялся в пределах 2-3%.

Зависимость изменения коэффициента преломления от температуры и изменения потока NH₃ представлены на рисунке 2.

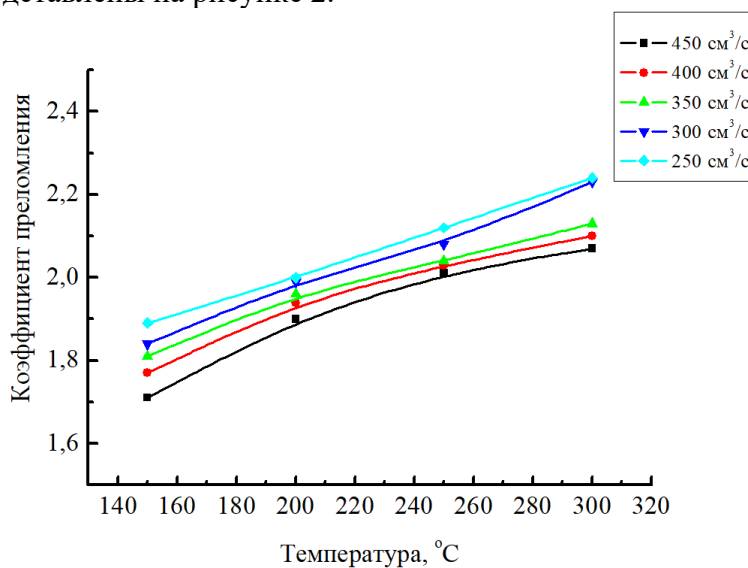


Рисунок 2. Зависимость коэффициента преломления от температуры осаждения при различных потоках NH₃

Изменение коэффициента преломления, при сохранении газового состава, напрямую указывает на изменение стехиометрического состава пленки вследствие

ребалансировки количественного состава аллотропных модификаций и изменения концентрации нестехиометрических компонентов пленки. Основной механизм повышения коэффициента преломления – увеличение компоненты х в структуре $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

При измерении толщины также были получены данные по содержанию компоненты связанного водорода в пленке диэлектрика (рисунок 3). Были построены зависимости процентного содержания от изменяющихся параметров.

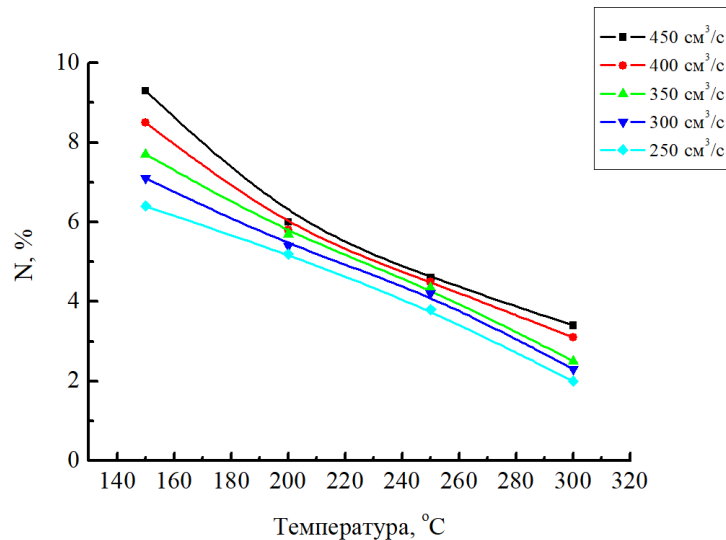


Рисунок 3. Зависимость содержания N от температуры осаждения при различных потоках NH_3 , где N – содержание компоненты $\alpha\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ в пленке диэлектрика.

Изменение содержания водорода объясняется тем, что при повышении температуры диэлектрическая пленка во время роста захватывает и адсорбирует меньшее количество водорода, а образующиеся водородные связи легко разрываются.

После измерения точной толщины пленок для них проводилось измерение механической напряженности. В результате измерений были получены карты напряженности по пластинам (рисунок 4.) и построены зависимости напряженности от температуры осаждения при различных потоках NH_3 .

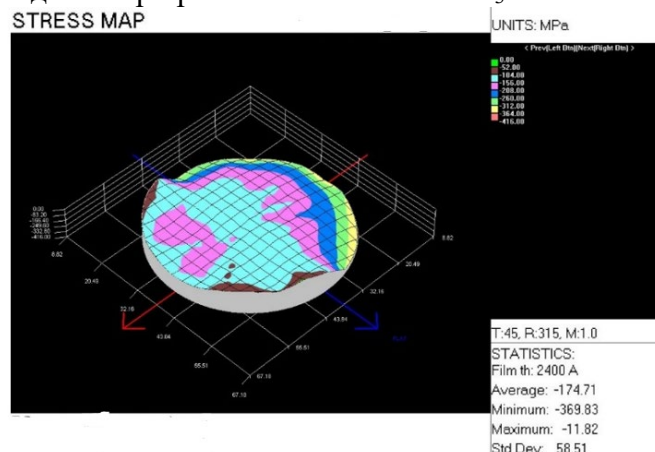


Рисунок 4. Карта напряженности пленки на пластине

Данные экспериментов показывают, что напряженность пленок с ростом температуры переходит из сжимающей в растягивающую (рисунок 5). Эти данные согласуются с теорией, по которой напряженность в пленке образуется во время роста вследствие неравномерного срастания кластеров с образованием микродефектов в

пленке. На эти эффекты влияет температурный режим осаждения, а газовый состав, изменяющийся в малых пределах, не способен оказать сильного влияния на напряженность.

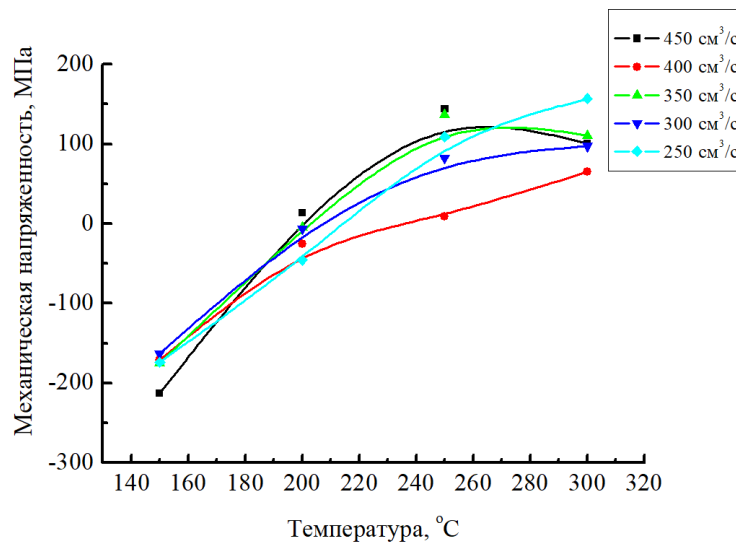


Рисунок 5. Зависимость напряженности от температуры осаждения при различных потоках NH_3

Для расчета относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) пленки были сформированы тестовые конденсаторы и измерена их емкость. С помощью формулы для емкости плоского конденсатора была рассчитана диэлектрическая проницаемость пленок в зависимости от изменения температуры осаждения диэлектрика (рисунок. б).

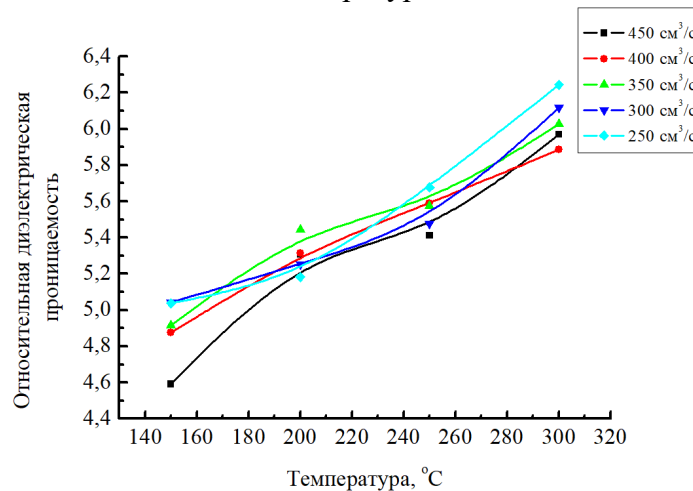


Рисунок 6. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры осаждения при различных потоках NH_3 .

На температурах 300°-200°С ϵ стабильна, а при температуре ниже 200°С, с ростом доли аммиака, она существенно снижается. При этом, данные коррелируют с данными по коэффициенту преломления, а также соотносятся с данными по содержанию нестехиометрической компоненты в пленке, поскольку, с ростом температуры осаждения, водорода в пленке становится меньше, а при снижении потока NH_3 происходит увеличение содержания кремния в пленке диэлектрика. При этом ϵ не достигает эталонных значений для нитрида кремния, что еще раз подтверждает наличие нарушений в структурной решетке диэлектрика.

3. Заключение

В ходе работы были исследованы тонкие пленки нитрида кремния, осажденные методом стимулированного плазмой осаждения из газовой фазы, а также зависимость их параметров от температуры осаждения и соотношения газовых потоков. Была выявлена фаза α -Si_xN_y:H в структуре диэлектрической пленки и показано изменение ее содержания в зависимости от температурного режима осаждения. Показано, что при изменении температуры осаждения в пределах 150-300°C не происходит увеличения неравномерности толщины осаждаемых пленок, несмотря на изменение скорости осаждения.

Были исследованы зависимости коэффициента преломления и диэлектрической проницаемости от температуры осаждения и соотношения газовых потоков. Показано, что при росте температуры или снижении содержания NH₃ происходит рост величин этих параметров из-за увеличения содержания Si в составе диэлектрической пленки и снижения дефектности пленки. При изменении температуры уменьшается количество дефектов в пленке, в том числе, уменьшением содержания фазы α -Si_xN_y:H. В то же время, уменьшение потока NH₃ приводит к росту коэффициента преломления и диэлектрической проницаемости по другому механизму. Согласно полученным в работе данным по спектру поглощения и данным по пробивному напряжению, при уменьшении содержания аммиака в реакционной смеси, происходит рост содержания кремния в пленке диэлектрика и смещение равновесия в структуре Si_xN_yH_z в сторону компоненты Si_x. Это приводит к повышению ϵ , но при этом, снижает напряжение пробоя пленки диэлектрика.

В работе показано, что характеристиками пленки Si_xN_yH_z можно управлять в широких пределах, при этом, подбирая оптимальные параметры и методы осаждения, можно избежать снижения эксплуатационных характеристик изготавливаемых СВЧ приборов с использованием пленок нитрида кремния.

Список литературы

1. Roizin, Y. Dielectric Films for Advanced Microelectronics / Y. Roizin, V. Gritsenko. – New York. – Wiley and Sons, 2007. – 486 p.
2. Kim, S. Scaling Effect on Silicon Nitride Memristor with Highly Doped Si Substrate / Sungjun K., Sunghun J., Min-Hwi K., [etc] // Nano-micro small. – 2018. – V. 14, № 19. – p. 1-8.
3. Kim, S. Analog Synaptic Behavior of a Silicon Nitride Memristor, Sungjun K., Sunghun J., Min-Hwi K., [etc] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – V. 9, № 46. – P. 1-24.
4. Володин, В. А. Состав и оптические свойства аморфного плазмохимического оксинитрида кремния переменного состава a-SiO_xN_y: H / В.А., Володин, Г.Н. Камаев, В.А. Гриценко, [и др.] // Журнал технической физики. – 2023. – № 4. – С. 575-582.
5. Гриценко, В. А. Электронная структура нитрида кремния / В. А. Гриценко // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182, №5. – С. 531-541.
6. Патент 2799811. Российская Федерация, МПК H01G 4/02. Способ изготовления тонкопленочного конденсатора электронной техники: №: 2022135340: заявл. 30.12.2022: опубли. 12.07.2023 / Д.В. Маркус, И. А. Рогачев, А. С. Курочка, В. А. Красник. – 14 с.