

# Исследование влияния изменения параметров стимулированного плазмой осаждения из газовой фазы на структуру и свойства тонких пленок $\text{Si}_3\text{N}_4$

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

АО «НПП «Исток» им. Шокина»

**Аннотация:** в данной работе проводилось исследование диэлектрической пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 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

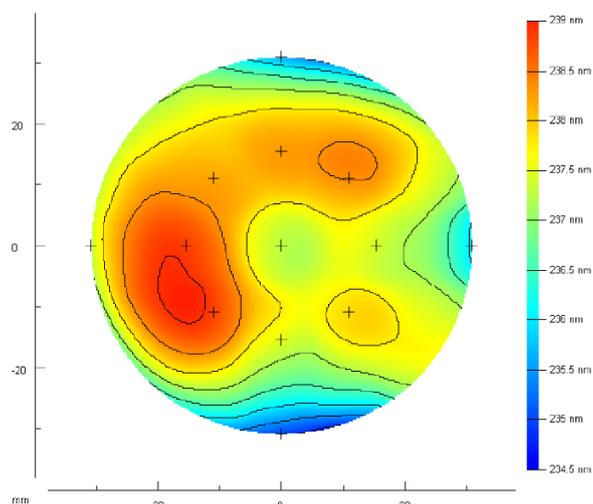
## 1. Введение

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,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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,

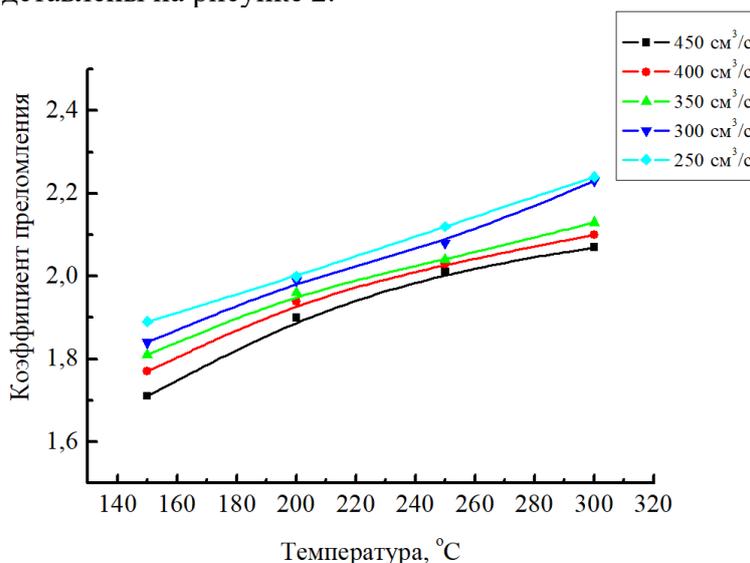
механическая напряженность пленок исследовалась на установке картографирования механических напряжений в тонких пленках. Диэлектрическая проницаемость определялась расчетным методом по измерениям емкостей тестовых конденсаторов заданной площади. Для определения точного значения толщины пленок, коэффициента 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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> сохранялся в пределах 2-3%.

Зависимость изменения коэффициента преломления от температуры и изменения потока NH<sub>3</sub> представлены на рисунке 2.

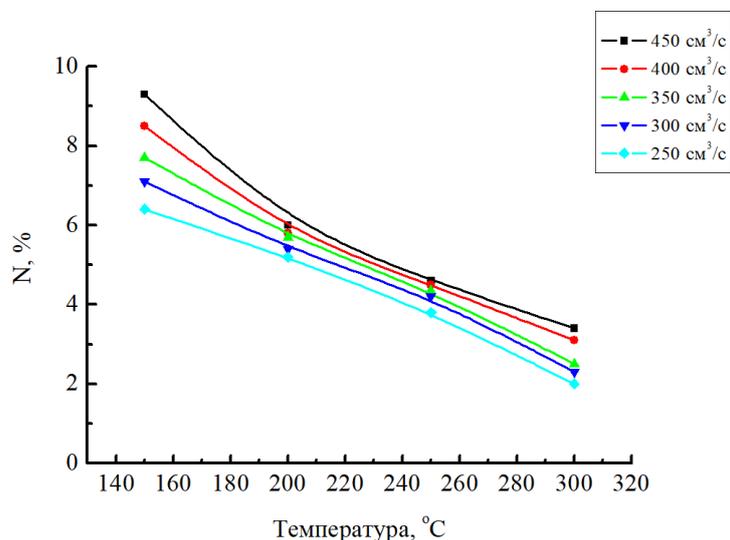


**Рисунок 2.** Зависимость коэффициента преломления от температуры осаждения при различных потоках NH<sub>3</sub>

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  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ .

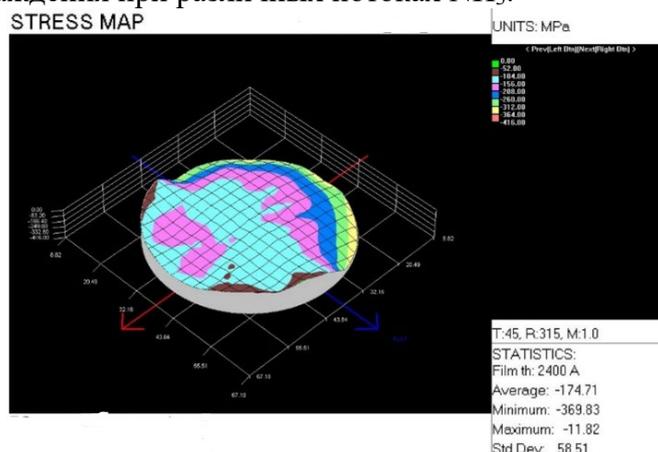
При измерении толщины также были получены данные по содержанию компоненты связанного водорода в пленке диэлектрика (рисунок 3). Были построены зависимости процентного содержания от изменяющихся параметров.



**Рисунок 3.** Зависимость содержания N от температуры осаждения при различных потоках  $\text{NH}_3$ , 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.

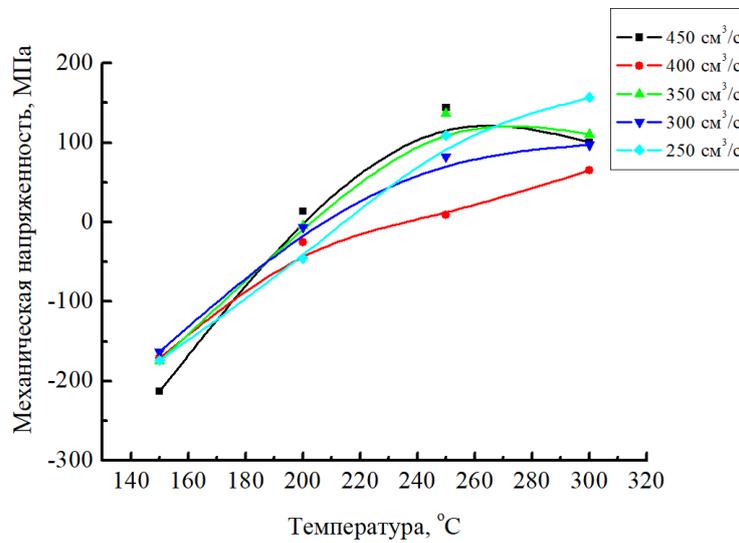
После измерения точной толщины пленок для них проводилось измерение механической напряженности. В результате измерений были получены карты напряженности по пластинам (рисунок 4.) и построены зависимости напряженности от температуры осаждения при различных потоках  $\text{NH}_3$ .



**Рисунок 4.** Карта напряженности пленки на пластине

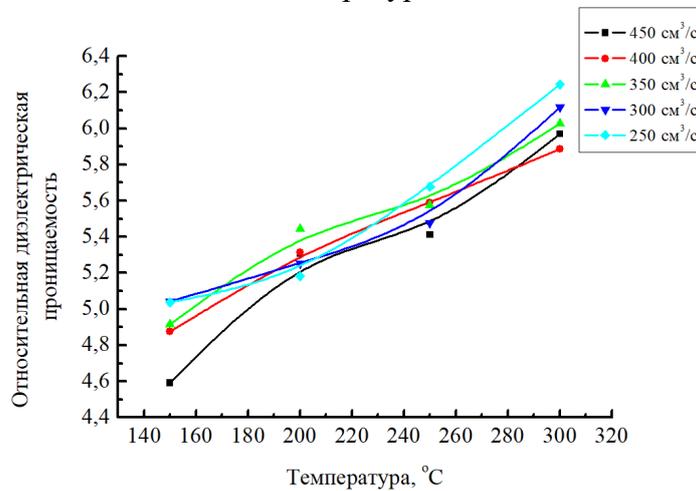
Данные экспериментов показывают, что напряженность пленок с ростом температуры переходит из сжимающей в растягивающую (рисунок 5). Эти данные согласуются с теорией, по которой напряженность в пленке образуется во время роста вследствие неравномерного срастания кластеров с образованием микродефектов в

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  $\text{NH}_3$

Для расчета относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) 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. 6).



**Рисунок 6.** Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры осаждения при различных потоках  $\text{NH}_3$ .

На температурах 300°-200°С  $\epsilon$  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  $\text{NH}_3$  происходит увеличение содержания кремния в пленке диэлектрика. При этом  $\epsilon$  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  $\alpha$ -Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>: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 NH<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H. В то же время, уменьшение потока NH<sub>3</sub> 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<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> в сторону компоненты Si<sub>x</sub>. Это приводит к повышению  $\epsilon$ , но при этом, снижает напряжение пробоя пленки диэлектрика.

В работе показано, что характеристиками пленки Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> 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<sub>x</sub>N<sub>y</sub>: 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.