

УСТОЙЧИВЫЕ К ХИМИЧЕСКОМУ ТРАВЛЕНИЮ ПЛЕНКИ ICPCVD НИТРИДА КРЕМНИЯ С НИЗКИМИ ОСТАТОЧНЫМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ

Н.С. Ковалчук¹⁾, С.А. Демидович¹⁾, Л.А. Власукова²⁾, И.Н. Пархоменко²⁾

¹⁾ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,
ул. Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь,
nkovalchuk@integral.by, sdemidovich@integral.by

²⁾Белорусский государственный университет, ул. Курчатова 5,
Минск 220045, Беларусь, *vlasukova@bsu.by, parhomir@yandex.by*

В работе анализируются уровень остаточных механических напряжений, показатель преломления и химическая стойкость пленок SiN_x , полученных в реакторе индуктивно-связанной плазмы (inductive-coupled plasma, ICP) из смеси $\text{SiH}_4\text{--N}_2\text{--Ar--He}$ в условиях повышенного давления (12 – 18 Па) при 400 – 500 °C. За счет повышения давления в рабочей камере удалось существенно снизить уровень остаточных напряжений в пленках SiN_x . Значения показателя преломления пленок варьировали от 2.06 до 1.93 в зависимости от режима осаждения. Получены пленки SiN_x со скоростью травления в 50%-ной HF в диапазоне (25 – 32 нм/мин), устойчивые к воздействию 40%-го раствора KOH при 90 °C.

Ключевые слова: SiN_x ; смесь $\text{SiH}_4\text{--N}_2\text{--Ar--He}$; индуктивно-связанная плазма; механические напряжения; травление в HF и KOH.

ETCH-RESISTANT LOW-STRESS ICPCVD SILICON NITRIDE FILMS

Natalia Kovalchuk¹⁾, Sergey Demidovich¹⁾, Liudmila Vlasukova²⁾, Irina Parkhomenko²⁾

¹⁾JSC «INTEGRA» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,
121A Kazinets Str., 220108 Minsk, Belarus,

nkovalchuk@integral.by, sdemidovich@integral.by

²⁾Belarusian State University, 5 Kurchatova Str., 220108 Minsk, Belarus,
vlasukova@bsu.by, parhomir@yandex.by

This study analyzes the residual mechanical stress, refractive index, and chemical resistance of SiN_x films deposited in an inductively coupled plasma (ICP) reactor from a $\text{SiH}_4\text{--N}_2\text{--Ar--He}$ gas mixture under elevated pressures (12–18 Pa) at 400–500 °C. The refractive index ranged from 2.06 to 1.93 depending on deposition conditions. By increasing the pressure in the reaction chamber, it was possible to significantly reduce the level of residual stresses in the SiN_x films. At $[\text{SiH}_4]/[\text{N}_2] = 1.37$, residual stresses ranged from –100 to +50 MPa at 12 Pa and –25 to +50 MPa at 15 Pa. For $[\text{SiH}_4]/[\text{N}_2] = 1.49$ and 400 °C, the etch rate in 50% HF was 25–32 nm/min, comparable to that of LPCVD films deposited at 700–900 °C. The highest resistance to KOH at 90 °C was observed for films deposited at 1000 W, 16 Pa, and 500 °C.

Keywords: SiN_x ; $\text{SiH}_4\text{--N}_2\text{--Ar--He}$ mixture; inductively coupled plasma; mechanical stress; etching in HF and KOH.

Введение

Нитрид кремния (SiN_x) широко используется в микроэлектронике как конструкционный материал в МЭМС, оптоэлектронных и КМОП приборах [1]. Пленки SiN_x обычно получают химическим осаждением из газовой фазы в реакторах низкого давления (LPCVD) и плазмохимическим методом (PECVD), используя SiH_4 и NH_3 в качестве прекурсоров. LPCVD метод

позволяет синтезировать стехиометрический Si_3N_4 при 750–800 °C, тогда как в случае PECVD температура осаждения SiN_x гораздо ниже (200–400 °C). Недостатком метода PECVD является высокое содержание водорода в нитридных пленках, что снижает их плотность и стойкость к травителям. Для техпроцессов ниже 7 нм особенно важно получать химически стойкие SiN_x -слои. Использование плазмы высокой

плотности в реакторе индуктивно связанной плазмы (метод ICPCVD) позволяет увеличить уровень диссоциации N_2 и заменить им NH_3 , тем самым снизив содержание водорода в нитридных пленках.

Важным показателем качества диэлектрических пленок является скорость их травления ($v_{\text{травл}}$) в растворах фтористоводородной кислоты (HF) и гидроокиси калия (KOH), которая напрямую связана с плотностью пленок. Травление PECVD- SiN_x изучено достаточно подробно, тогда как данных по травлению ICPCVD-пленок, полученных из смеси $\text{SiH}_4 + N_2$, в литературе немного.

В работе представлены результаты исследования остаточных механических напряжений (σ), показателя преломления (n) и устойчивости к растворам HF и KOH SiN_x пленок, полученных при повышенном давлении методом ICPCVD. Цель – синтез пленок нитрида кремния с низким уровнем механических напряжений, пригодных для МЭМС-мембран и масок при травлении.

Эксперимент

Пленки SiN_x осаждали методом ICPCVD на установке STE ICP200D (Semiteq, Санкт-Петербург) при температурах 400 и 500 °C на кремниевые подложки КДБ-10 <111>. Расход SiH_4 поддерживался на постоянном уровне 15 см³/мин, расход N_2 варьировался от 9 до 11 см³/мин. В качестве газа-носителя использовалась смесь Ar и He с расходами 350 и 120 см³/мин соответственно. Давление в камере варьировалось от 5 до 18 Па, мощность ICP-источника – от 600 до 1200 Вт (13,56 МГц).

Измерение толщины пленок и контроль рельефа поверхности пластин проводились на конфокальном датчике CFM 100× установки оптической метрологии FRT MicroProf 200. Для измерения остаточных механических напряжений использовался быстрый оптический датчик CWL. Подробно измерение остаточных напряжений описано в [2]. Показатель преломления измерялся на лазерном эллипсометре ЛЭФ-

3М1. Измерения σ и n проводились для пленок толщиной ~100 нм.

Обработка в 50%-ной HF проводилась при комнатной температуре в течение 120 с, обработка в 40%-ном водном растворе KOH – при 90 °C в течение 20 мин.

Результаты и обсуждение

Повышение давления в рабочей камере существенно снижает скорость травления пленок SiN_x в HF (до 4 раз при увеличении давления от 5 до 15 Па). Однако при давлении выше 15 Па возникают макродефекты в виде матовых пятен с высоким содержанием кислорода. Увеличение мощности ICP-источника помогает предотвратить их появление, но ограничено возможностями оборудования, поэтому дальнейшие исследования проводились при давлениях до 18 Па. Изучались влияние соотношения реагирующих газов $[\text{SiH}_4]/[\text{N}_2]$ (R) и мощности ICP-источника на параметры пленок. При давлении 12 Па мощность варьировалась в диапазоне 700–900 Вт, при 15 Па – от 900 до 1200 Вт.

На рис. 1 приведены зависимости характеристик пленок SiN_x от мощности для различных R и давлений в рабочей камере. При $R = 1.37$ остаточные напряжения минимальны (–100...+50 МПа при 12 Па и –25...+50 МПа при 15 Па) и переходят от сжимающих к растягивающим с ростом мощности. С ростом содержания SiH_4 в газовой смеси ($R = 1.49$) сжимающие напряжения возрастают (–300 МПа...–150 МПа), при этом повышение мощности источника приводит к снижению уровня напряжений. В данном эксперименте за счет повышения давления в камере удалось существенно снизить уровень остаточных напряжений в пленках в сравнении с результатами, полученными ранее при давлении 2.5 Па [2].

Показатель преломления отражает состав SiN_x : для стехиометрического Si_3N_4 $n \approx 2.02$, при избытке Si n возрастает, при избытке N или наличии H и O – снижается. В данном эксперименте пленки, близкие по составу к стехиометрии, получены при $R =$

1.49 ($n = 2.06$ при давлении 12 Па и $n = 2.01$ при 15 Па; при $R = 1.37$ и 15 Па n снижался до 1.96–1.93. Рост мощности источника во всех случаях уменьшал n .

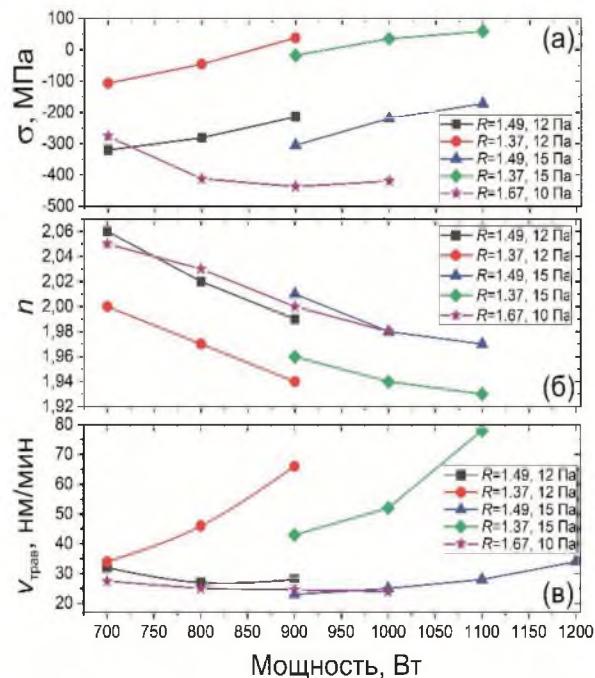


Рис. 1. Зависимость остаточных механических напряжений (а), показателя преломления (б) и скорости травления в HF (в) от мощности ICP-источника для соотношений $[\text{SiH}_4]/[\text{N}_2]$ (R) 1.37 и 1.49 и давлениях в рабочей камере 12 и 15 Па

Скорость травления нитридных пленок в HF при $R = 1.37$ росла с мощностью плазменного источника при осаждении (от 35 до 65 нм/мин при 12 Па и от 45 до 80 нм/мин при 15 Па), а при $R = 1.49$ – оставалась почти постоянной (~25–32 нм/мин). Для сравнения, v_{etch} в 50 % HF для LPCVD- и PECVD-пленок составляет 8 и 150–300 нм/мин соответственно [3]. Таким образом, при 15 Па, $R = 1.49$ и 400 °C получены пленки с высокой стойкостью к HF, сравнимой со стойкостью высокотемпературных LPCVD-пленок.

Химическая стойкость SiN_x к раствору KOH оценивалась для пленки толщиной ~1 мкм из анализа количества локальных областей травления кремния на единицу площади, их размеров, а также глубины

травления кремния. Пленки, полученные при 500 °C при мощности 1000 Вт и давлении 16 Па, были наиболее устойчивыми к воздействию щелочи. Соотношение газов R в меньшей степени влияет на устойчивость нитрида кремния к щелочи. Следует отметить, что оптимальные для устойчивости к щелочи режимы совпадают с условиями, обеспечивающими минимальную скорость растворения в 50%-ной HF.

Заключение

Исследованы параметры ICPCVD-пленок SiN_x , осажденных при 400–500 °C в условиях повышенного давления. Определены условия получения пленок с низкими напряжениями и высокой химической стойкостью. Показано, что при $[\text{SiH}_4]/[\text{N}_2] = 1.37$ остаточные напряжения минимальны и варьируются от -100 до +50 МПа при 12 Па и от -25 до +50 МПа при 15 Па. С повышением мощности источника наблюдается переход от сжимающих напряжений к растягивающим.

При $[\text{SiH}_4]/[\text{N}_2] = 1.49$ и 400 °C скорость травления в 50 %-ной HF составила 25–32 нм/мин, что сравнимо с результатами для LPCVD-пленок, полученных при 700–900 °C, тогда как наибольшую стойкость к KOH показали пленки, осажденные при 1000 Вт, 16 Па и 500 °C.

Библиографические ссылки

1. Kaloyerous A.E., Pan Y., Goff J., Arkles B. Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: State-of-the-Art Processing Technologies, Properties, and Applications. *ECS J. of Solid-State Science and Technology* 2020; (9): 063006.
2. Ковальчук Н.С., Демидович С.А., Власукова Л.А., Пархоменко И.Н., Комаров Ф.Ф. Механические напряжения в пленках SiN_x при химическом осаждении из газовой фазы в плазме высокой плотности. *Неорганические материалы* 2022; 58(9): 938- 944.
3. Joshi B.C., Eranna G., Runthala D.P., Dixit B.B., Wadhawan O.P., Vyas P. LPCVD and PECVD silicon nitride for microelectronics technology. *Indian J. Engineering and Material Sciences* 2000; 7(5): 303- 309.