

LPCVD 制备纳米硅镶嵌结构氮化硅膜及其内应力*

陈大鹏 叶甜春 谢常青 李 兵 赵玲莉 韩敬东 胥兴才

(中国科学院微电子中心, 北京 100010)

摘要: 报道了在采用 LPCVD 法制备的富硅 SiN_x 膜中发现的部分晶化的硅镶嵌微结构。视生长条件和工艺不同, 该结构的尺度范围从数十到几百纳米不等。利用不同条件下生长的 SiN_x 膜的应力测试结果和透射电镜观测结果, 分析了富硅型 SiN_x 膜的微观结构的成因及其与膜内应力之间的相互影响, 对富硅型 SiN_x 膜的 LPCVD 生长工艺进行优化, 大大降低了膜的张应力, 无支撑成膜面积可达 $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ 。通过这一研究结果, 实现了 LPCVD 可控制生长确定张应力的 SiN_x 膜。

关键词: SiN_x 膜; 硅镶嵌微结构; 内应力; LPCVD; 镶嵌复合膜

PACC: 6860; 6855; 8115H; 5290

中图分类号: TN 304.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2001)12-1529-05

1 前言

Si_3N_4 膜是一种在半导体和微电子学 MEMS 领域内广泛应用的膜材料, 大量应用于钝化、隔离、电容介质、结构材料等, 尤其是作为 X 射线光刻技术中的掩模支撑材料^[1-3]。然而, SiN_x 膜在制备过程中会产生非常大的张应力, 且张应力随膜厚的增加增长很快^[4], 一般认为采用化学气相沉积(CVD), 尤其是低压化学气相沉积(LPCVD) 很难得到 300nm 以上的 SiN_x 膜, 超过 300nm 就会龟裂、脱落^[5], 极难得到大面积的无支撑膜材料, 而对微电子工艺来说, SiN_x 膜的应力问题是器件成品率低、可靠性差的重要原因。在作为微机械系统中的结构材料和 X 射线光刻技术中的掩模支撑材料应用时, 应力问题更是举足轻重。已往的研究表明: 通过适当的工艺控制, PECVD 有可能获得较低应力的 SiN_x 膜(10^6Pa), 而 LPCVD 的应力则高的多($10^8\text{--}10^9\text{Pa}$)^[6-9]。对于许多需要应用 SiN_x 膜厚超过 300nm 的场合来说, 如何通过控制 SiN_x 膜的生长工艺过程, 降低 SiN_x 膜在生长过程中产生的应力, 以获得大面积的无支撑膜材料, 就成了 SiN_x 膜制备中的主要问题。

我们利用不同条件下生长的 SiN_x 膜的应力测

试结果和透射电镜观测结果, 分析了富硅型 SiN_x 膜的微观结构及其膜内应力之间的相互影响, 对富硅型 SiN_x 膜的 LPCVD 生长工艺进行优化, 大大降低了膜的张应力, 无支撑成膜面积可达 $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ 。进一步的研究发现, 膜内部存在一种尺度在纳米级的微观结构, 正是该类微观结构影响着 SiN_x 膜的宏观力学性能; 并首次确认在高温 LPCVD 条件下所制备的 SiN_x 膜为含纳米相硅颗粒的镶嵌型复合膜, 该镶嵌微结构存在部分晶化, 能谱分析证明其主要成份为硅, 尺寸分布视生长条件不同从十数纳米到上百纳米不等, 对膜的内应力及相关力学性能有很大的影响。曾有研究表明: 通过激光烧结退火, 在 SiN_x 膜内也可形成纳米硅颗粒, 但对材料的性能有何影响未作说明^[10-12]。我们通过这一研究结果, 实现了 LPCVD 可控制生长确定张应力的 SiN_x 厚膜($> 2000\text{nm}$), 应力控制在 $10^7\text{--}10^8\text{Pa}$ 。

2 LPCVD 制备 SiN_x 膜

SiN_x 膜制备在石英管式炉内沉积得到, 采用双面抛光的 P 型 $\langle 100 \rangle$ 硅片, 表面平整度 $< 8\mu\text{m}$, 晶向偏离度 $< \pm 1^\circ$, 采用常规半导体处理工艺对硅片进行预处理。沉积温度为 $800\text{--}950^\circ\text{C}$, 炉管恒温段长

* 国家九五重点科技攻关资助项目。

陈大鹏 男, 32岁, 博士, 研究方向为材料及微细加工技术。

叶甜春 男, 35岁, 研究员, 研究方向为 X 射线光刻及微细加工技术。

2001-01-18 收到, 2001-03-27 定稿

© 2001 中国电子学会

为 60cm, 恒温段温度上下波动 $<\pm 1^{\circ}\text{C}$, 气源为 SiH_2Cl_2 、 NH_3 , 淀积压力可控; 淀积时利用质量流量计控制 SiH_2Cl_2 和 NH_3 的流量比, 通过改变沉积温度和反应气体的质量流量比可得到不同结构的 SiN_x 膜.

膜应力测量采用 CCD 干涉激光, 首先测出硅片表面的平整度, 淀积 SiN_x 膜后, 再采用 CCD 干涉激光测定由膜内应力所引起硅片表面曲率的变化, 根据经典理论力学计算膜内应力.

3 结果和讨论

制备 SiN_x 无支撑膜是采用光刻硅衬底背面开出一定面积的硅窗口, 再腐蚀掉露出的硅衬底材料, 留下生长在硅衬底正面的 SiN_x 膜. 在这一过程中要求 SiN_x 膜保持一定的张应力, 合适的张应力范围应在 10^7 — 10^8Pa 之间^[12]. 张应力过大, 膜背面腐蚀时会破裂, 而具有压应力的 SiN_x 背腐蚀成膜后, 膜呈弯曲状态.

我们在实验中发现, 反应气体的流量比和温度对 SiN_x 膜的张应力及生长速率都有影响. 在一定的温度区间和气体流量比例之内, 随淀积温度和 SiH_2Cl_2 流量比的增加, 膜的生长速率加快, 张应力也逐渐降低,

超出此温度区间或 SiH_2Cl_2 流量比例过大, 张应力都可能转成压应力, 反之, 温度过低或 SiH_2Cl_2 流量比例偏低, 则使得张应力过大. 表 1 给出了几种不同条件下生长的不同组分的 SiN_x 膜材料样品特性.

表 1 不同组分的 SiN_x 膜样品特性

Table 1 Characteristics of SiN_x Film Samples with Different Composition

样品	温度/($^{\circ}\text{C}$)	折射率	膜厚/ μm	Si/N
1	800	2.2	3.0	1.2
2	800	2.0	3.0	3.0
3	850	2.0	2.7	1.2
4	850	2.1	3.1	3.0
5	850	2.0	3.0	5.0
6	900	2.2	2.9	1.2
7	900	2.1	3.2	3.0
8	900	2.2	3.0	5.0
9	950	2.0	3.4	3.0
10	950	2.2	3.2	5.0

图 1 是在相同的 SiH_2Cl_2 和 NH_3 的流量比时, 分别在 800°C 和 950°C 条件下测得的 SiN_x 膜的应力分布状况. 从测试结果来看, 在高温下($>900^{\circ}\text{C}$)获得的富硅型 SiN_x 膜为张应力(10^7Pa), 比低温下或常规 Si_3N_4 膜的应力要低一个数量级(10^8Pa)且分布范围较窄, 各炉之间的重复性较好, 同一炉中不同位置生长的 SiN_x 膜的应力略有差异, 但对背腐蚀成膜没有影响.

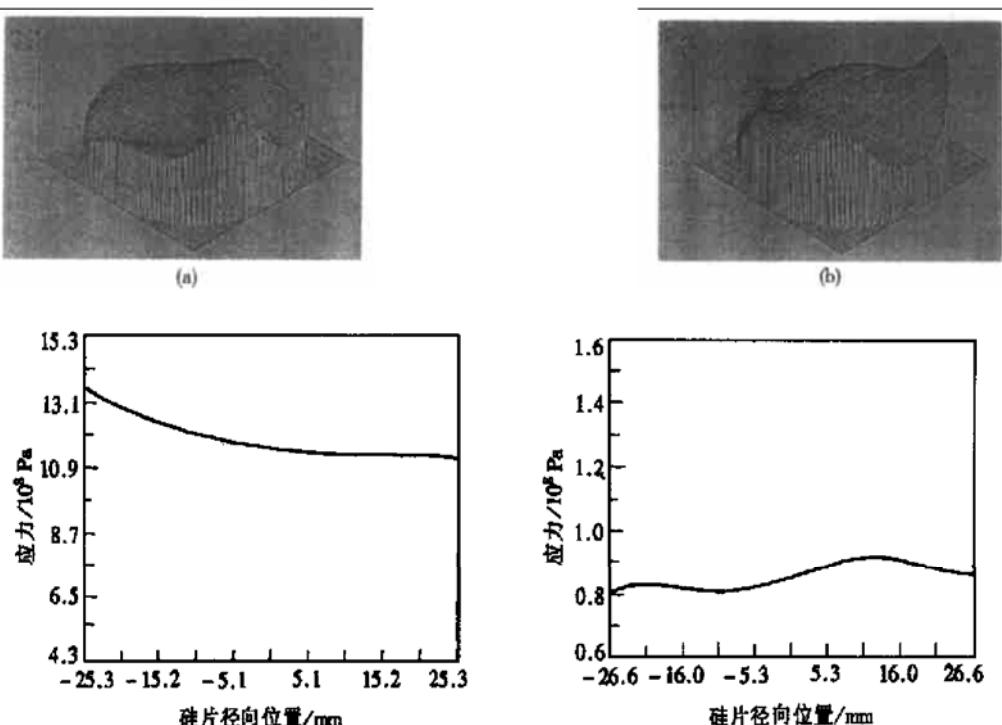


图 1 不同结构 SiN_x 膜的应力分布状况

FIG. 1 Stress Distribution in SiN_x Films with Different Microstructure

在 SiN_x 的生长过程中, 在一定的温度区间和气体流量比例之内, 如果 SiH_2Cl_2 的含量和淀积温度均较高, 背腐蚀成膜的成功率也较高, 反之, 膜常破

裂, 得不到完好无损的膜。 SiN_x 膜的生长温度和气体流量比例的不同决定 SiN_x 膜的微结构有所区别, 如图 2 所示。

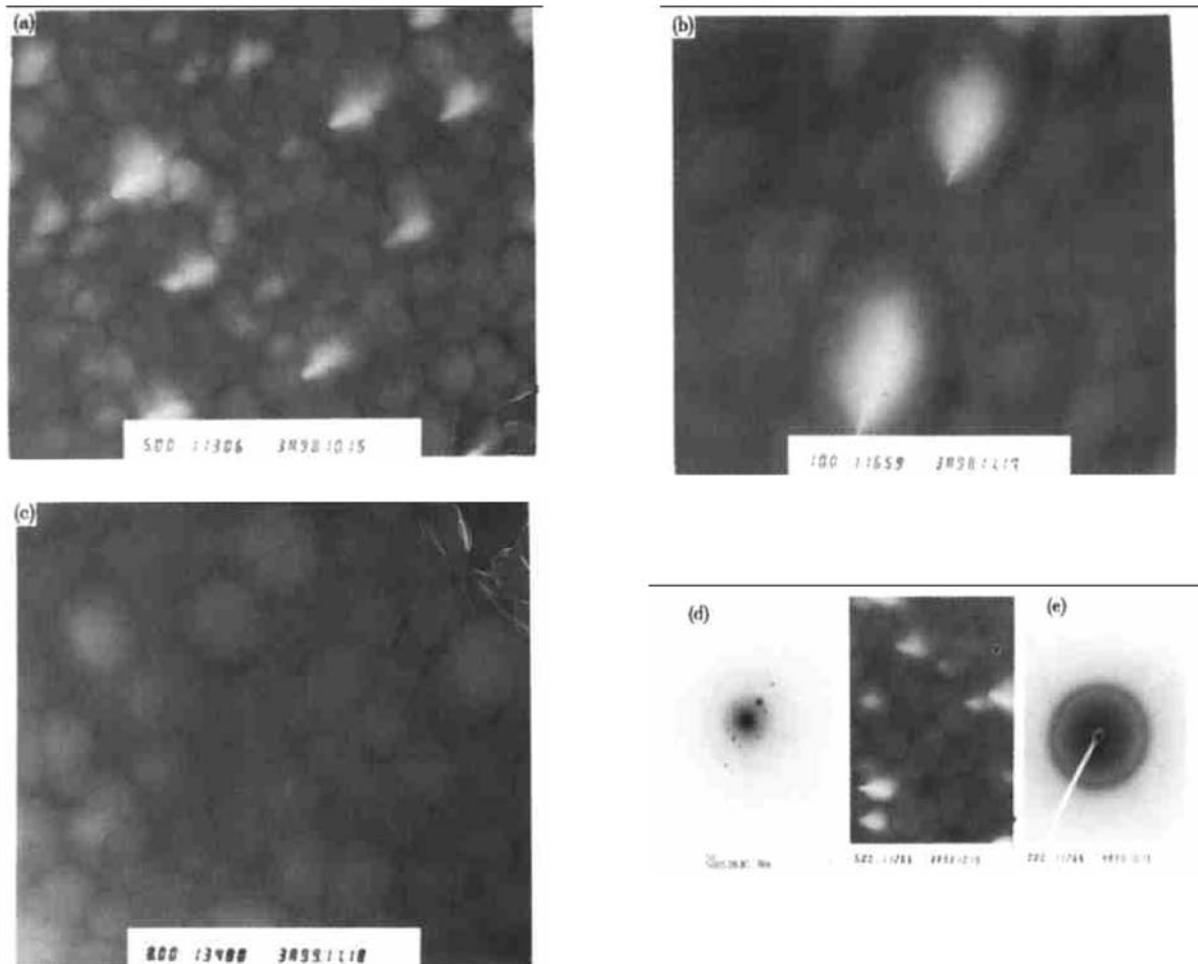


图 2 不同结构的 SiN_x 膜的 TEM 照片及微区电子衍射花样 (a) 含较小镶嵌微结构的 SiN_x 膜; (b) 含较大镶嵌微结构的 SiN_x 膜; (c) 不含镶嵌微结构的 SiN_x 膜; (d) 部分结晶的镶嵌微结构的电子衍射花样; (e) 镶嵌微结构区域外的 SiN_x 膜本体电子衍射非晶弥散环

FIG. 2 TEM Photography and Electron Diffraction Patterns in SiN_x Films with Different Microstructure

我们对不同生长条件下获得的 SiN_x 膜进行了分析测试, 图 2 是采用上述工艺获得的不同温度和反应气体流量比下 SiN_x 膜的 TEM 照片。从照片上可以分辨出 SiN_x 膜中存在着许多慧星状的明亮斑点, 形成镶嵌型复合膜结构, 并且在高温条件下($> 900^\circ\text{C}$)生长形成的 SiN_x 膜中的斑点很多并且有明显的排列方向, 即存在择优取向(图 2(a)), 而相对低温条件下生长的 SiN_x 膜中慧星状斑点含量较少, 甚至根本没有(图 2(b)、(c))。该慧星状斑点结构的尺度大小是由源气中 SiH_2Cl_2 流量和淀积温度决定

的, 通过控制生长工艺条件和 SiH_2Cl_2 流量, 我们能控制 SiN_x 膜中慧星状斑点的尺寸从十数纳米到上百纳米不等(图 2(a)、(b))。从成膜率和力学性能测试结果分析, 具备类似图 2(a)的微观结构的 SiN_x 膜的综合性能较为理想。

在实际的背腐蚀成膜过程中, 凡是在 TEM 照片中未观察到类似于图 2(a)图中的镶嵌微结构的 SiN_x 均未得到完整的膜, 而对那些成膜完整的 SiN_x 膜进行的透射电镜分析中, 均能观察到膜中存在着大量的类似与上述提到的镶嵌态结构, 因此, 我们推

断这种取向的镶嵌微观结构对于采用 LPCVD 法生长的富硅型 SiN_x 膜的成膜是至关重要的。图 2(a) 中的 SiN_x 膜的应力分布显示于图 1(b) 中。

对形成镶嵌微观结构的斑点进行透射电镜分析, 电子衍射结果如图 2(d) 所示, 衍射花样表明 SiN_x 膜中的镶嵌微观结构是结晶的, 而镶嵌微观结构以外区域的透射电子衍射分析结果很清楚地显示出了非晶的弥散环, 如图 2(e) 所示, 证明这些区域是非晶的, 因此除镶嵌微观结构区域以外, LPCVD 法生长的 SiN_x 膜本体是非晶体。

对图 2 中的 SiN_x 样品进行能谱测定, 发现形成复合膜中镶嵌微观结构的主要成份是硅, 硅所占比例超过 90% 以上, 其中含有极少量的氮, 而对斑点以外区域的成分分析表明这些区域氮与硅的百分比含量相差不大, 能谱分析见表 2。

表 2 SiN_x 膜中不同结构和微区的元素组成

Table 2 Composition of Different Micro-Regions in SiN_x Film

样品	镶嵌微观结构		SiN_x 膜本体	
	at. %		at. %	
	Si	N	Si	N
7	93.98	6.02	45.88	54.12
9	93.38	6.62	44.71	55.29
10	96.90	3.10	55.97	44.03

对于如图 2 中的 SiN_x 膜的微结构的成因, 通过微区成分分析结果, 我们认为这是由源气中 SiH_2Cl_2 分解速率和 SiN_x 的生长速率不同引起的。当 SiH_2Cl_2 的浓度和生长温度较高时, SiH_2Cl_2 分解出硅原子的速率超出 SiN_x 的沉积生长速率, 多余的硅原子沉积在硅衬底上, 通过热迁移, 富集成一个个“硅岛”, 氮原子则以掺杂的方式进入到这些“硅岛”区域, 形成 TEM 照片中所观察到的纳米级的微观结构, 由于“硅岛”的形成, 从而降低了 SiN_x 膜与 Si 衬底之间由晶格失配所引起的应力, 在 SiN_x 膜中形成“硅岛”结构的密度越大, 分布越均匀, “硅岛”结构的尺寸越大, SiN_x 膜的内应力越低; 然而, 当“硅岛”结构的尺寸长的太大, 达到数百纳米时, SiN_x 膜的内应力固然低了, 但膜机械强度也有显著下降, 这是由于硅材的杨氏模量远低于 SiN_x 材料所致, 这与我们在实验中观察到的现象非常一致。

另一方面, SiN_x 膜生长过程中产生的应力将导致膜中微观结构的取向并在这些“硅岛”中产生一定的晶化现象, 如图 2 中 TEM 衍射花样所示, 而这种

“硅岛”微观结构的取向和晶化反过来也能降低 SiN_x 膜的内应力, 并提高其机械强度, 从而提高了 SiN_x 膜的成膜率, 改善了 SiN_x 膜的机械力学性能。因此, 理想的材料结构应该是含有大量分布均匀, 尺度适中(10nm 左右)并部分晶化的纳米相的硅颗粒的镶嵌型复合膜材料。

4 结论

从以上分析和讨论中可以判定在采用上述 LPCVD 法制备 SiN_x 厚膜时, 影响 SiN_x 膜的性能的主要因素是淀积温度和源气中 SiH_2Cl_2 的比率; 淀积压力主要影响 SiN_x 膜的生长速率和表面形貌。不同的淀积温度和 SiH_2Cl_2 的流量比决定 SiN_x 膜透光率和微观结构会有所区别, 而不同的微观结构导致了 SiN_x 膜的内应力及其机械性能的差异。理想的结构应当具有图 2(a) 的微观结构: 即含有大量分布均匀, 尺度适中(10nm 左右)并部分晶化的纳米相的硅颗粒的镶嵌型复合膜材料。通过控制源气流量比和淀积条件, 我们可以有意识地控制生长具有纳米级硅镶嵌微观结构的复合型低应力 SiN_x 厚膜材料。

参考文献

- [1] H. Windishmann and G. F. Epps, J. Appl. Phys., 1990, **68**: 5665.
- [2] J. R. Maldonado, Proc. SPIE, 1991, **1465**: 2.
- [3] L. E. Trimble, G. K. Celler, J. Frackoviak and G. R. Weber, J. Vac. Sci. Technol. B, 1992, **10**: 3200.
- [4] M. Karnezos, J. Vac. Sci. Technol. B, 1986, **4**: 226.
- [5] ZHAO Yongjun, WANG Minjuan, YANG Yongjun and LIANG Chunguang, Study on Stress of PECVD SiN_x Film, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(3): 183—187 [赵永军, 王民娟, 杨拥军, 梁春广, PECVD SiN_x 薄膜应力研究, 半导体学报, 1999, **20**(3): 183—187].
- [6] P. L. King, L. Pan, P. Pianetta, A. Shimkus, P. Mauger and D. Seligson, J. Vac. Sci. Technol. B, 1988, **6**: 162.
- [7] H. Oizumi, S. Iijina and K. Mochiji, Jpn. J. Appl. Phys., 1990, **29**: 2199.
- [8] J. J. Vlassak and W. D. Nix, J. Mater. Res., 1992, **7**: 3242.
- [9] V. A. Volodin, M. D. Efremov, V. A. Gritsenko and S. A. Kochubei, Appl. Phys. Lett., 1998, **73**(9): 1212
- [10] Zhai Guang-jie, Yang Jian-shu, CUE Nelson and Wang Xue-sen, Surface Structures of Silicon Nitride Thin Films on Si (111), Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21**(4):

- 346—353[翟光杰, 杨建树, 陈显邦, 王学森, 生长于硅(111)上的氮化硅薄膜表面结构, 半导体学报, 2000, 21(4): 346—353].
- [11] Raman Spectroscopy Investigation of Silicon Nanocrystals
- [12] Formation in Silicon Nitride films; Diffusion and Defect Data Part B (Solid State Phenomena) 1997, 57/58: 501—506.
H. T. H. Chen, R. L. Engelstad and F. Cerrina, J. Vac. Sci. Technol. B, 1994, 12(6): 3975.

Stress in SiN_x Film Embedded with Silicon Nanocrystals Preparing by LPCVD*

CHEN Da-peng, YE Tian-chun, XIE Chang-qing, LI Bing, ZHAO Ling-li,
HAN Jing-dong and XU Xing-cai

(Microelectronics R&D Center, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100010, China)

Abstract: The results of partly-crystallized silicon microstructures embedded in the SiN_x membrane, prepared by LPCVD, with different excess silicon atoms are presented. The dimension of the microstructures changed from tens nanometer to hundreds nanometer depending on the different deposition conditions. From the measured results of the stress in the SiN_x membrane with the results of TEM, the relationship between the silicon microstructures and the membrane stress is analyzed. The stress variation with the embedded silicon microstructures variation is discussed. Mean while, through improving the deposition process of SiN_x film, such as temperature, pressure, gas flow, and so on, the stress in SiN_x film is greatly decreased. The freestanding area of SiN_x film could be 40mm×40mm.

Key words: SiN_x film; nano-silicon microstructure; LPCVD; composite film

PACC: 6860; 6855; 8115H; 5290

Article ID: 0253-4177(2001)12-1529-05

* Project Supported by National Ninth 5-Year Science and Technology Program.

CHEN Da-peng male, PhD. He is engaged in the research on materials, X-ray lithography and micro-fabricator technique.

YE Tian-chun male, professor. He is engaged in the research on X-ray lithography and micro-fabricator technique.