

集成电路钝化层薄膜的纳米力学性质研究

吴子景¹, 吴晓京¹, SHEN Wei-dian², 蒋宾³

(1. 复旦大学材料科学系, 200433, 上海; 2. Department of Physics and Astronomy, Eastern Michigan University, Ypsilanti, MI 48197, USA; 3. 上海集成电路研发中心, 201203, 上海)

摘要: 利用等离子体增强化学气相沉积工艺在 p 型单晶硅(111)衬底上制备了厚度为 70、150、450 nm 的 SiO_2 薄膜和 100、170、220 nm 的 Si_3N_4 薄膜, 并使用纳米压入仪对薄膜进行了纳米力学测试与分析. 薄膜在不同载荷下的硬度和弹性模量计算采用 Oliver-Pharr 方法. 在测量两种薄膜的硬度时没有发现压痕尺寸效应. SiO_2 薄膜的弹性模量与压入深度的依赖关系不明显, 但与薄膜厚度的依赖关系较明显, 薄膜厚度的增加将导致弹性模量显著减小, 而 Si_3N_4 的弹性模量与薄膜厚度的依赖关系不明显, 但与压入深度的依赖关系较明显, 会随着压入深度的增加而逐渐增加到某一定值.

关键词: 薄膜; 等离子体增强化学气相沉积; 二氧化硅; 氮化硅; 纳米硬度; 弹性模量

中图分类号: TB 3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)11-1345-05

Nanomechanical Properties of Passivation Thin Films in Integrated Circuit

WU Zijing¹, WU Xiaojing¹, SHEN Wei-dian², JIANG Bin³

(1. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. Department of Physics and Astronomy, Eastern Michigan University, Ypsilanti, MI 48197, USA; 3. Shanghai Integrated Circuit R&D Center, Shanghai 201203, China)

Abstract: In the experiment herein, both SiO_2 thin films and Si_3N_4 thin films were deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) on p-type silicon (111) substrate. The film thickness got to 70, 150, 450 nm for SiO_2 , and 100, 170, 220 nm for Si_3N_4 , respectively. A nanohardness tester was then used to conduct nanomechanical characterization on those SiO_2 and Si_3N_4 thin films. Oliver-Pharr method was adopted in the calculation of hardness and elastic modulus of those thin films under varied loads. Hardness of SiO_2 and Si_3N_4 films shows no indentation size effect. Elastic modulus of SiO_2 films does not vary much with indentation depth, but shows film thickness dependence, decreasing with the increase in film thickness. Elastic modulus of Si_3N_4 films depends less on film thickness, but more on indentation depth, increasing to a constant value with the increase in indentation depth.

Keywords: thin film; plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD); silicon oxide; silicon nitride; nanohardness; elastic modulus

纳米压入试验方法^[1]使用专用的纳米压入仪, 在材料表面通过载荷可控的压入手段获得材料在纳米尺度下的力学性质. SiO_2 和 Si_3N_4 是集成电路(IC)制造中应用最广泛的 2 种钝化层材料. 随着 IC 器件特征尺寸的减小, IC 工艺中 SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜的厚度也不断减小, 因而薄膜力学性质随厚度的

改变对 IC 器件的可靠性会产生一定的影响, 如 SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜中力学性能较弱的区域往往会成为杂质扩散迁移的快速通道. 有结果表明, 当 SiO_2 薄膜具有较高的机械强度时, 其漏电和击穿特性也较好^[2]. 如果 SiO_2 薄膜中存在严重塑性形变, 会导致器件失效, 并对工艺整合产生不良影响. 因

此,通过纳米压入试验等手段对 SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜进行微观力学性能表征,有助于更好地解释某些特定失效现象的产生机理.目前已有一些文献报道了对 SiO_2 ^[3-4]和 Si_3N_4 ^[5-8]薄膜的纳米压入试验结果,侧重点各不相同.这些文献的试验中所使用的薄膜样品厚度均大于 500 nm,部分薄膜的厚度大于 1 μm .

本文采用等离子体增强化学气相淀积(PECVD)方法制备了 SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜,厚度为 70~450 nm,使用 Oliver-Pharr 方法^[9]计算薄膜的硬度和弹性模量,重点研究薄膜厚度与压入深度对硬度和弹性模量的影响,并对试验中出现的一些现象进行了讨论.

1 试验

1.1 薄膜制备与分析

使用单晶硅(111)晶圆为衬底淀积 SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜.在淀积薄膜前,先用稀氢氟酸(体积分数为 5%)除去硅片表面的天然氧化层,并用去离子水洗净、吹干,然后采用 Novellus Concept One-200 PECVD 系统进行淀积.淀积 SiO_2 薄膜时所使用的气态源为 N_2 、 SiH_4 和 N_2O ,淀积 Si_3N_4 薄膜时所使用的气态源为 N_2 、 SiH_4 和 NH_3 .射频输入功率为 0.3 kW,腔体内压强为 93.3 Pa,衬底温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,淀积速率为 1~2 nm/s.3 个 SiO_2 薄膜样品的目标厚度分别为 70、150、450 nm,样品编号分别为 O1、O2、O3;3 个 Si_3N_4 薄膜样品的目标厚度分别为 100、170、220 nm,样品编号分别为 N1、N2、N3.

薄膜制备完成后,使用 N&K 薄膜分析仪对各个样品的实际厚度进行测量,并使用配有 Nano-scope V 型控制器的 Veeco DI Multimode 型扫描探针显微镜对各个样品表面进行扫描观察,确定样品的表面粗糙度.

1.2 纳米压入试验

分别对 SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜样品进行了纳米压入试验,以确定样品在纳米尺度上的硬度和弹性模量,同时还对用于生长薄膜的单晶硅衬底裸片进行了纳米压入试验,以提供硬度和弹性模量的参照曲线.试验中使用的是 MTS 的 Nano Indenter XP 纳米压入仪,其载荷量程为 650 mN,分辨力为 50 nN;行程为 2 mm,分辨力为 0.02 nm.所用的压针是 Berkovich 金刚石压针,刚度校准和压针面积函数校准时使用了熔融石英标样.压针的压入位置在每个样品表面上的分布为一个 3×3 矩阵,总共 9 个点,

各点的间距为 100 μm .在样品测试过程中采用了卸载刚度法,通过多次加载/卸载来测量硬度和弹性模量.具体的加载/卸载方式为:采用恒定加载速率/载荷的方法加载 30 s,直至最大载荷;保载 30 s;在 30 s 内卸载至前一最大载荷的 10%;保载 30 s.如此循环重复加载和卸载过程,并逐渐增加至预设的最大载荷.测定 SiO_2 薄膜时所加的最大载荷从 0.04 mN 逐渐增大到 5 mN,测定 Si_3N_4 薄膜时的最大载荷从 0.25 mN 逐渐增大到 32 mN.加载/卸载过程中,后一次加载的最大载荷设定为前一次最大载荷的 2 倍.试验在室温条件下进行,温度波动小于 $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

2 结果及讨论

2.1 薄膜厚度与表面分析

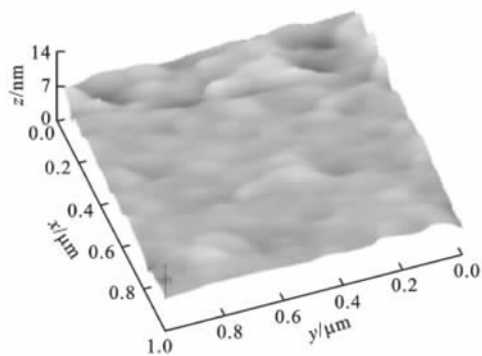
编号为 O1、O2、O3 的 SiO_2 薄膜的实测厚度分别为 70.3、154.4 和 445.6 nm,编号为 N1、N2、N3 的 Si_3N_4 薄膜的实测厚度分别为 101.3、174.6 和 218.7 nm.所有样品的厚度及均方根粗糙度等数据见表 1,从中可以看出,所有样品的表面粗糙度均小于 0.5 nm,这一数值与文献[10-12]中所报道的数值相符合.由于在纳米压入试验中,压入深度为几十至几百纳米,远大于样品的表面粗糙度,因此这组样品的表面粗糙度对于压入试验而言完全在容许的范围内.图 1 和图 2 所示为 SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜的原子力显微镜(AFM)三维表面形貌像.

表 1 SiO_2 、 Si_3N_4 薄膜厚度及表面粗糙度

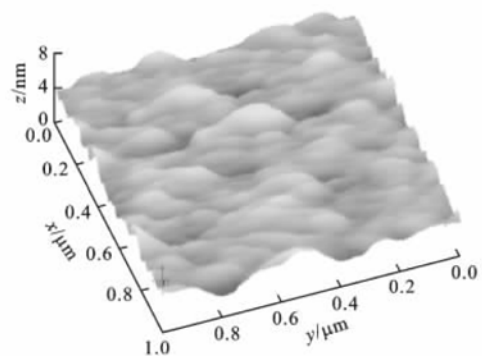
样品 编号	目标厚 度/nm	实测厚 度/nm	样品表面垂 直高度差/nm	均方根粗 糙度/nm
O1	70	70.3	5.94	0.406
O2	150	154.4	3.89	0.351
O3	450	445.6	3.13	0.323
N1	100	101.3	2.91	0.190
N2	170	174.6	4.25	0.325
N3	220	218.7	4.44	0.361

2.2 硬度及弹性模量

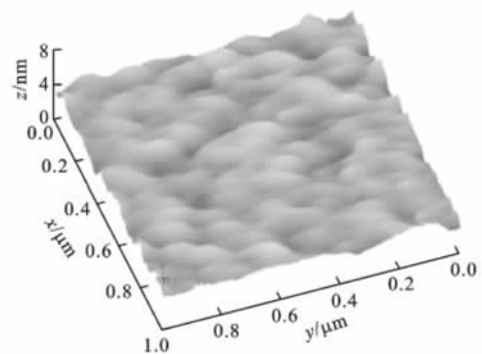
在不同载荷下获得的 SiO_2 薄膜的硬度、弹性模量与压入深度的关系如图 3 所示,薄膜硬度的计算采用 Oliver-Pharr 方法.图 3 中的结果为使用多次加载/卸载方法在样品表面 9 个不同位置进行纳米压入试验所获数据的平均值,图中同时给出了每个数据的误差范围.此外,试验所使用的 p 型单晶硅(111)衬底的硬度数据也绘于图中作为参考.在测量硅衬底和 SiO_2 薄膜的硬度和弹性模量之前,首先需对 MTS 公司提供的熔融石英标样进行纳米压入试



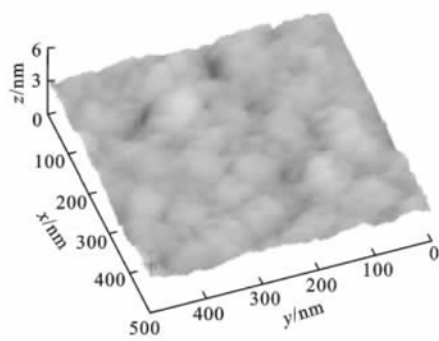
(a)O1 样品



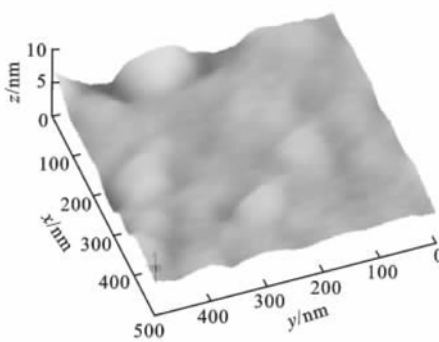
(b)O2 样品



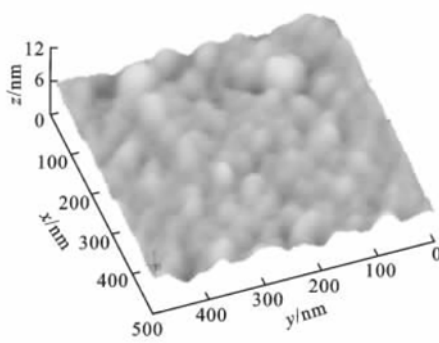
(c)O3 样品

图 1 SiO_2 薄膜的 AFM 形貌像

(a)N1 样品



(b)N2 样品



(c)N3 样品

图 2 Si_3N_4 薄膜的 AFM 形貌像

验,以校正 Oliver-Pharr 方法中使用的压痕面积函数,试验结果也在图 3 中给出。

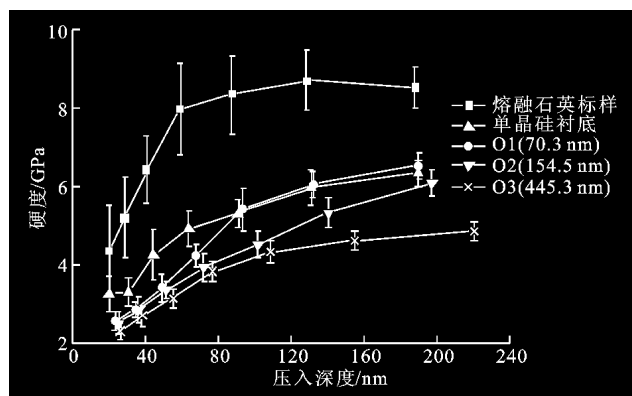
从图 3a 中可以看到,随压入深度增加薄膜的硬度也不断提高,但提高的幅度逐渐减小。当压入深度达到一定程度时,硅衬底也会开始形变,随后压针在更大的载荷下穿透表层的 SiO_2 薄膜,尖端到达硅衬底。随着压入深度变大,在生长有 SiO_2 薄膜的样品上测得的硬度值逐渐地向 p 型单晶硅(111) 衬底的硬度值逼近,样品 O1、O2 的这种变化趋势十分明显。试验所得的硬度数据在较小的薄膜厚度范围内(试验中为小于 154.5 nm),随厚度的增加没有呈现出较大的变化。由于 O3 样品的厚度相对较大,在整个试验过程中压针始终没有穿透 SiO_2 层,因此试验

中所得的硬度均小于衬底的硬度,但随压入深度增加而提高的趋势与同组的其他样品保持一致。

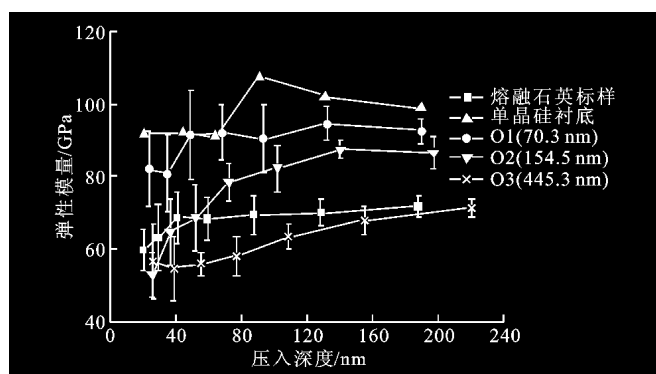
在该组样品上所获得的硬度数据并未反映出压痕尺寸效应^[12]的影响,这是因为在压针压入样品过程中,样品的形变经历了弹性、弹塑性、塑性 3 个阶段,一般当压入深度在 20 nm 以上时,硬度趋于稳定^[13],而本文纳米压入试验的最小压入深度均在 20 nm 以上,因此未能观察到压痕尺寸效应。表 2 中为文献[4,8]从 PECVD SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜上获得的纳米压入试验硬度和弹性模量数据。由于薄膜材料的硬度还与其致密度有关,所以试验中测得的 SiO_2 薄膜的较低硬度,反映出薄膜的结构较为疏松,这与制备 SiO_2 薄膜样品时所设定的 PECVD 工艺参数

有关. 另一个对薄膜机械性能影响较大的因素是淀积后的退火处理. 在退火之前, SiO_2 (或 Si_3N_4) 薄膜中存在大量的硅悬挂键^[14], 这种不饱和的硅悬挂键会使薄膜的力学性能变差, 降低其硬度和弹性模量. 由于 PECVD 工艺中使用 SiH_4 作为硅源, 薄膜的淀积气氛中富氢, 因此淀积后薄膜中的氢含量很高, 在退火过程中氢原子可以和未成键的硅原子结合形成 Si-H 键, 从而使很大一部分硅悬挂键饱和. 所以, SiO_2 薄膜样品的硬度较低在一定程度上也是由于在淀积后没有经过退火处理的缘故. 与硬度特性不同, 薄膜的弹性模量取决于原子间的结合力, 不受压痕尺寸效应的影响^[7], 故弹性模量随压入深度的变化没有硬度的变化明显. 本文试验所得的弹性模量数据与文献[8]的数据符合得较好.

图4所示为不同载荷下 Si_3N_4 薄膜样品的硬度、弹性模量与压入深度的关系. 与 SiO_2 薄膜样品



(a) 硬度与压入深度的关系



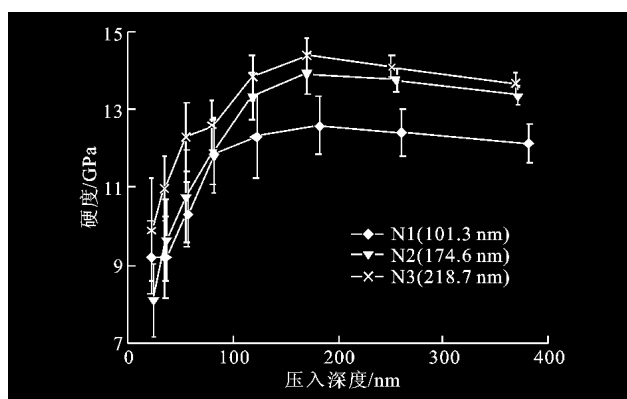
(b) 弹性模量与压入深度的关系

图3 SiO_2 薄膜的硬度、弹性模量与压入深度的关系

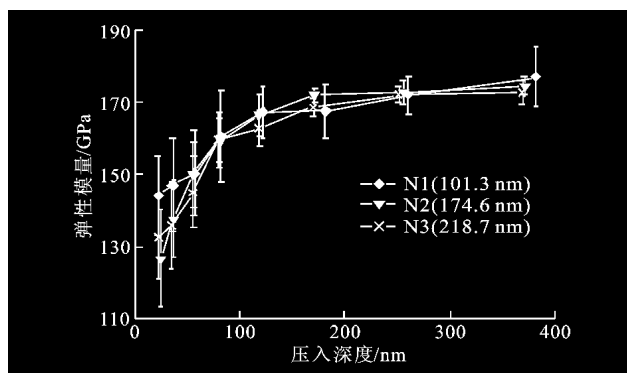
表2 材料力学性能参考值^[4,8]

材料	硬度/GPa	弹性模量/GPa
SiO_2	~6	~60
Si_3N_4	14.5	>145

试验相同, 图4中的结果也为使用多次加载/卸载方法在样品表面9个不同位置进行纳米压入试验所获数据的平均值, 同样也给出了每个数据的误差范围.



(a) 硬度与压入深度的关系



(b) 弹性模量与压入深度的关系

图4 Si_3N_4 薄膜的硬度、弹性模量与压入深度的关系

Si_3N_4 薄膜的硬度与压入深度之间的关系显示出与 SiO_2 不同的趋势. 在较小的压入深度下, Si_3N_4 薄膜的硬度随压入深度的增加而增加, 当达到某个最大值后, 硬度不再随压入深度的增加而增加, 甚至出现了随压入深度的增加而减小的现象. 这是因为 Si_3N_4 的硬度略高于单晶硅衬底的硬度, 所以出现这样的现象正反映出在压入深度增加的过程中, 衬底对整个薄膜/衬底体系的复合硬度的贡献在不断增加. 从图4a中还可以看到, 虽然当 Si_3N_4 薄膜的厚度较大时, 硬度最大值也相对较大, 但是不同厚度薄膜的硬度最大值相差并不大. Si_3N_4 薄膜的硬度在压入深度较小时同样没有显示出压痕尺寸效应, 考虑到 Si_3N_4 薄膜的表面粗糙度较小, 这种现象的产生同样可以归结为与 SiO_2 薄膜相似的机理. 在本文试验的压入深度范围内, Si_3N_4 薄膜样品的硬度随压入深度的变化与文献[8]的结果较为一致.

图4b所反映的 Si_3N_4 薄膜的弹性模量与压入深度间的关系与 SiO_2 薄膜的不同, 在小于 200 nm 的压入深度范围内, 弹性模量随着压入深度的增加

而增加,当压入深度继续增加时,弹性模量的增加变缓并逐渐趋于一个定值.另外,弹性模量随压入深度的变化没有反映出明显的与薄膜厚度之间的依赖关系,各个厚度的 Si_3N_4 薄膜在相同载荷下所测得的弹性模量相差不多.

3 结 论

(1)使用 PECVD 技术制备的 Si_3N_4 薄膜具有更好的微观力学性能,能在特征尺寸缩小的条件下,为集成电路提供更好的机械保护.

(2)未经退火处理的 SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜中存在大量不饱和硅悬挂键,削弱了薄膜的机械性能,从而导致了较低的材料硬度.

(3) SiO_2 薄膜的弹性模量随压入深度的增加变化不大,但是与薄膜厚度之间存在较为明显的依赖关系,薄膜厚度增加将导致弹性模量显著减小.

(4) Si_3N_4 薄膜的弹性模量与薄膜厚度之间不存在明显的依赖关系,但随着压入深度的增加逐渐趋于某一定值.

参考文献:

- [1] BHUSHAN B. Nanotribology and nanomechanics [J]. *Wear*, 2005, 259(7/12): 1507-1531.
- [2] GONCAL VES L C D, VIANA C E, SANTOS J C, et al. Correlation between mechanical and electrical properties of silicon oxide deposited by PECVD-TEOS at low temperature [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 180/181: 275-279.
- [3] PAHLOVY S A, MOMOTA S, YAO Ying Xue. Nano hardness measurement of single crystal silica (Si) by an easy new technique [C/OL] // *Proceedings of SPIE*, 2005. [2006-04-20]. <http://ieeexploreieee.org/iel5/4084859/4084860/04084922.pdf?tp=&arnumber=4084922&isnumber=4084860>.
- [4] 张海霞, 张泰华, 邹勇. 纳米压痕和划痕法测定氧化硅薄膜材料的力学特性 [J]. *微纳电子技术*, 2003, 40(7/8): 245-248.
ZHANG Haixia, ZHANG Taihua, HUAN Yong. Nanoindentation and nanoscratch measurements on the mechanical properties of SiO_2 film [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2003, 40(7/8): 245-248.
- [5] SÁNCHEZ J M, EL-MANSY S, SUN B, et al. Cross-sectional nanoindentation: a new technique for thin film interfacial adhesion characterization [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(17): 4405-4413.
- [6] HUANG Han, WINCHESTER K J, SUVOROVA A, et al. Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 435/436: 453-459.
- [7] 于映, 吴清鑫, 罗仲梓. 氮化硅薄膜力学性能的研究及其在射频 MEMS 开关中的应用 [J]. *传感技术学报*, 2006, 19(5): 1967-1969.
YU Ying, WU Qingxin, LUO Zhongzi. Study on mechanical property of silicon nitride thin film and the application in RE MEMS switches [J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2006, 19(5): 1967-1969.
- [8] BECK U, SMITH D T, REINERS G, et al. Mechanical properties of SiO_2 and Si_3N_4 coatings: a BAM/NIST co-operative project [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 332(1/2): 164-171.
- [9] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [10] IRENE E A. Ultra-thin SiO_2 film studies: index, thickness, roughness and the initial oxidation regime [J]. *Solid-State Electronics*, 2001, 45(8): 1207-1217.
- [11] FERNANDEZ-LIMA F, RODRIGUEZ J A, PEDREIRO E, et al. Ion beam analysis of PECVD silicon oxide thin films [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006, 243(1): 200-204.
- [12] NIX W D, GAO Huajian. Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1998, 46(3): 411-425.
- [13] 张泰华. 影响纳米压入测试结果的因素 [J]. *实验力学*, 2004, 19(4): 437-442.
ZHANG Taihua. Factors influencing nanoindentation test data [J]. *Experimental Mechanics*, 2004, 19(4): 437-442.
- [14] CAO Zhiqiang, ZHANG Xin. Nanoindentation creep of plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon oxide thin films [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(3): 249-252.

(编辑 葛赵青)