УДК 621.3.049.77

ПРОЦЕСИ ТРАВЛЕННЯ, ОКИСЛЮВАННЯ І ДИФУЗІЇ В МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ КРЕМНІЇ ПІД ПЛІВКАМИ НІТРИДУ І ОКИСУ КРЕМНІЮ

Горбань О.М., Кравчина В.В.

У роботі [1] для ряду кристалів показано, що швидкість травлення кристала залежить від поверхневої енергії. Становить інтерес зміна кінетики травлення монокристалічного кремнію при зміні його енергетичних характеристик, наприклад, через прикладення до нього механічних напруг.

У цей час у технології виготовлення ВІС передбачається травлення Si, що знаходиться під впливом різноманітних механічних напруг, які виникають через різноманітні температурні коефіцієнти розширення стичних матеріалів: Si, SiO_2, Si_3N_4, полі- Si*.

У роботі [2] наведено, що утворення термічного окису призводить до прискорення вертикальної дифузії бора і фосфору. Плівки нітриду кремнію призводять до уповільнення дифузії сурми.

У свою чергу особливості травлення канавок можуть, при їхньому окислюванні, призводити до генерації підвищеної щільності дислокацій біля основи бічної поверхні виступів [3]. Процеси травлення, окислювання і легування домішками, що застосовуються в технології виготовлення інтегральних схем, роблять взаємний вплив [4,5].

Тому при розробці НВІС важливо знати, як впливають композиції плівок окису і нітриду кремнію, полікристалічного кремнію на кінетику травлення, окислювання кремнію, що маскується плівками, і повздовжньої дифузії в ньому домішок бора і фосфору.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Механічні напруги стиску і розтягнення створювалися в монокристалі Si по-різному. Один засіб реалізувався шляхом нанесення відповідно плівок Si_3N_4 і SiO_2, що вигинають пластини Si у протилежні сторони. З зазначених плівок або їхніх сполучень з іншими плівками формували маски для наступного травлення Si, деформованого краєм маски. Дослідження профілю ямок травлення проводилося за допомогою растрової електронної мікроскопії.

Для визначення впливу механічних напруг при травленні використовувалися пластини монокристалічного кремнію діркової провідності з питомим опором 10 Ом·см з орієнтацією поверхні [111]. Пластини окислялися до товщини окису 550А°-600А°. Потім шляхом амоналізу моносилану при температурі 840°-870°С формувалася плівка нітриду кремнію (Si_3N_4) товщиною 0,16-0,17 мкм. На частині пластин із плівкою Si_3N_4 осаджувалася плівка полікремнію (полі-Si*) товщиною 0,17 мкм і 0,48 мкм. Після цього на частині пластин шляхом окислювання полікремнію формувалися плівки окису кремнію (SiO_2) товщиною 0,34 мкм і 1,1 мкм. За допомогою процесів фотолітографії з отриманих плівок формувався малюнок у вигляді смуг шириною 8.6 мкм на відстані 12 мкм. Смуги орієнтувалися двома засобами уздовж напрямків [110] і [112].

Рідинне травлення проводилося у водяному розчині плавікової і азотної кислот у співвідношенні $HF:HNO_3:H_2O$=1:19:8.

Плазмохімічне травлення проводилося в установці з діодним реактором у суміші робочих газів – фреону 14 (CF_4) з витратою 530 $см^3$/хв. і фреону 113 ($C_2F_3Cl_3$) із витратою 60 $см^3$/хв. при загальному тиску 100 Па і щільності ВЧ потужності 0,9-1,0 $Вт/см^2$.

Рідинне травлення проводилося протягом 40, 60, 80, 120 сек., а плазмохімічне - протягом 16 хв.

Прогин пластин Si, глибина рельєфу травлення H вимірювалися за допомогою інтерференційного мікроскопа МИИ-4. Дослідження профілю травлення проводилося на відколах, перпендикулярних смугам малюнка пластини, на растрових електронних мікроскопах МРЭМ-100, 200. За отриманими фотознімками визначалися значення L - приповерхневого й об'ємного бічного підтрава Si під маску, глибина травлення H. По цих значеннях визначалися значення швидкості вертикального і бічного травлення відповідно як H/t і L/t, де t -час травлення, і анізотропність травлення A=H/L.

Для дослідження окислювання Si, що маскується різноманітними плівками: SiO_2 - Si_3N_4 і SiO_2- Si_3N_4- SiO_2, за допомогою плазмохімічного і рідинного травлення формувалися канавки глибиною 1.2 мкм. Пластини окислювалися до утворення планарної поверхні при температурі 980^oC и робочому тиску кисню 3 атмосфери. Товщини окислів під плівками, що маскують, визначалися растровою електронною мікроскопією.

Вплив механічних напруг на дифузію легуючих домішок у кремнії досліджувався електричним методом визначення розташування p-n переходів у Si під різноманітними плівками. Для чого була розроблена спеціальна тестова структура [6,7], де відстані між елементами змінюються по арифметичній прогресії. За допомогою процесів фотолітографії плівки, що маскують, в області тестових елементів витравлювалися і проводилися процеси дифузії. Дифузія бору проводилася в підшарки Si n-типу провідності з питомим опором 1.0 Ом·см, а дифузія фосфору - у підшарки Si p-типу провідності з питомим опором 10 Ом·см. Потім шляхом електричних вимірів визначалися тестові елементи зі стичними бічними дифузійними фронтами. По відстані між цими елементами визначалися розміри бічної дифузії домішок у Si підшарках із різноманітними масками: SiO_2 -S_3N_4; SiO_2- Si_3N_4- SiO_2 і SiO_2.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Величина деформації досліджуємих пластин Si з опуклістю в бік масок SiO_2- Si_3N_4 склала 20 мкм і для масок SiO_2- Si_3N_4- полі-Si* - 25мкм. Для пластин з увігнутістю з боку масок SiO_2- Si_3N_4-SiO_2 (0.3-1.2мкм) прогиб складає 15-50мкм.

Результати вимірювань вертикального (H) та бокового (L) рідинного травлення кремнію наведені у таблиці 1.

Аналіз за допомогою електронної мікроскопії бічних поверхонь виступів Si, сформованих при рідинному травленні, показав, що приповерхнева швидкість бічного травлення Si, що маскується SiO_2- Si_3N_4- SiO_2 (1. 1 мкм), складає 0. 75 мкм/хв, а Si, що маскується SiO_2- Si_3N_4, 0. 3 мкм/хв.

Таким чином, напруги стиску, формовані в Si плівками Si_3N_4, викликають зменшення бічної швидкості травлення прошарків Si що маскуються, а напруги розтягу, утворювані плівками SiO_2- Si_3N_4- SiO_2, збільшують швидкість бічного травлення. З таблиці 1 видно, що на глибинах до 0. 6-0. 7 мкм швидкість травлення Si у напрямку [111] має залежність від напруг, аналогічну швидкості бічного травлення. Напруги стиску, що утворюються плівками Si_3N_4, уповільнюють швидкість травлення ямок, а напруги розтягу, що утворюються плівками Si_3N_4- SiO_2, призводять до збільшення швидкості травлення ямок у Si. На глибинах 0.8-1.2мкм ямки в Si, що маскується по-різному, мають тенденцію до вирівнювання глибини. Таке вирівнювання глибини відбувається за рахунок переважання швидкості травлення Si під областю Si із напругами стиску (SiO_2- Si_3N_4) над швидкістю травлення Si під областю Si із маскою Si_3N_4- SiO_2. Це можна пояснити тим, що під приповерхневою областю Si, що маскується Si_3N_4, знаходиться область Si із механічними напругами розтягу, а під областю Si із маскою Si_3N_4- SiO_2 знаходиться область Si із механічними напругами стиску. Ці напруги в області об'ємного Si частково компенсують механічні напруги приповерхневого Si під плівкою, що маскує.

Таблиця 1. - Залежність глибини та анізотропності рідинного травлення канавок Si від типу маскуючого покриття.

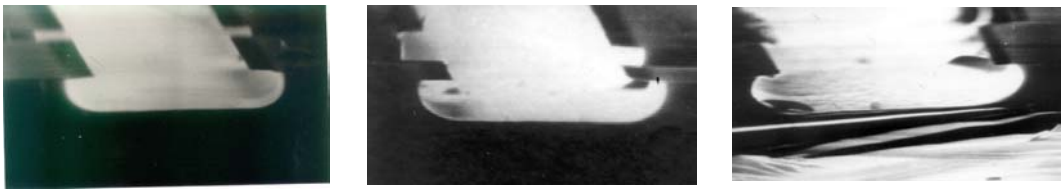
Час травлення сек.	Тип маски	Глибина Травлення (H), Мкм	Анізо-троп-ність A=H/L	Час травлення сек.	Тип маски	Глибина травлення (H), мкм	Анізо-троп-ність A=H/L
53	SiO_2 - Si_3N_4	0,30	1,45	120	SiO_2 - Si_3N_4	0,87	1,40
53	SiO_2 - Si_3N_4-полі Si*(0,17)	0,34	1,45	120	SiO_2 - Si_3N_4-полі Si*(0,17)	0,82	1,75
53	SiO_2 - Si_3N_4-полі Si*(0,48)	0,34	1,65	120	SiO_2 - Si_3N_4-полі Si*(0,48)	0,88	1,75
53	SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2 (0,34)	0,36	0,80	120	SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2 (0,34)	0,98	0,93
53	SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2 (1,20)	0,70	0,90	120	SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2 (1,20)	1,50	0,95
85	SiO_2 - Si_3N_4	0,43	1,60	240	SiO_2 - Si_3N_4	1,64	1,50
85	SiO_2 - Si_3N_4-полі Si*(0,17)	0,60	1,30	240	SiO_2 - Si_3N_4-полі Si*(0,17)	1,69	1,35
85	SiO_2 - Si_3N_4-полі Si*(0,48)	0,56	1,60	240	SiO_2 - Si_3N_4-полі Si*(0,48)	1,84	1,60
85	SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2	0,68	0,99	240	SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2	1.80	0,80

	(0,34)				(0,34)		
85	SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2 (1,20)	0,80	0,99	240	SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2 (1,20)	1,92	0,83

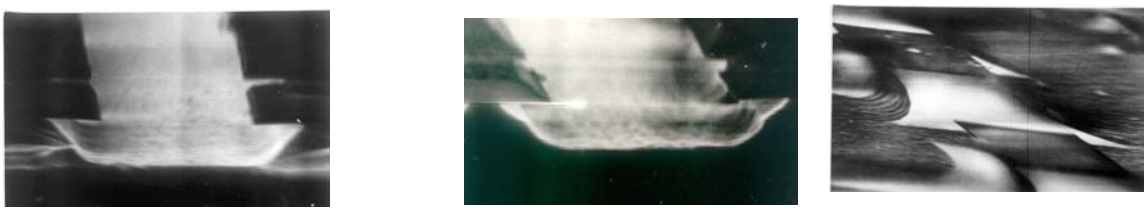
Фотографії виступів Si, що маскуються різноманітними масками, формованих ЖХТ і ПХТ і що спостерігаються на електронному мікроскопі, показані відповідно на рис. 1,2.

При ПХТ, як і при ЖХТ, максимальний підтрав Si під маску спостерігається при маскуванні Si плівками Si_3N_4- SiO_2.

При маскуванні Si маскою SiO_2-Si_3N_4 спостерігається негативний кут нахилу бічної поверхні, тобто спостерігається збільшення підтрава на глибині 0. 6-1.1 мкм - в області об'ємних компенсуючих напруг розтягу. При ПХТ приповерхневих прошарків Si із масками SiO_2- Si_3N_4 і SiO_2 - Si_3N_4- полі-Si* анізотропність складає A=30, а для масок SiO_2- Si_3N_4- SiO_2 - A=8. З урахуванням збільшення ширини канавок на глибині, об'ємна анізотропність ПХТ для масок SiO_2- Si_3N_4, SiO_2 - Si_3N_4-полі-Si* складає 3,5, а для масок SiO_2- Si_3N_4- SiO_2- A=6. Таким чином, застосування масок SiO_2- Si_3N_4- SiO_2 дозволяє одержати ПХТ вертикальну бічну поверхню Si, найбільш зручну для наступного формування локального окису кремнію. Вплив тензо-ефектів на плазмохімічне і рідинне травлення добре видно при накладенні бічних поверхонь виступів Si, що маскуються різноманітними плівками (рис.4.3). Так із рис.3(а) видно, що в об'ємі Si на глибині 1,2-1,6 мкм Si, що маскується Si_3N_4, має бічну швидкість плазмохімічного травлення вище, чим Si, що маскується Si_3N_4- SiO_2.



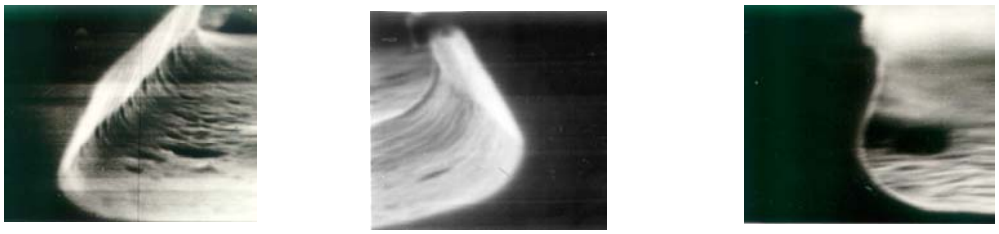
а) б) в)



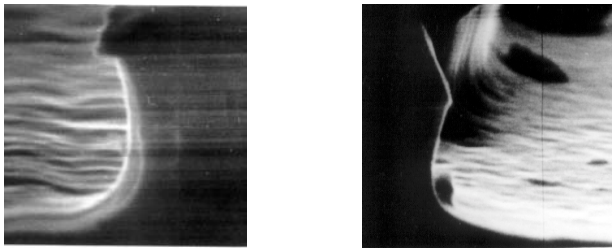
г) д) е)

Рис.1. Особливості рідинного травлення канавок у монокристалічному кремнії (111) у залежності від типу маски:

а) SiO_2- Si_3N_4;
б) SiO_2- Si_3N_4- полі- Si* (0,17);
в) SiO_2- Si_3N_4- полі- Si* (0,48);
г) SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2 (0,34);
д) SiO_2- Si_3N_4- SiO_2 (1,1);
е) SiO_2- Si_3N_4 на Si [112].



а) б) в)



г) д)

Рис.2. Особливості плазмохімічного травлення монокристалічного кремнію (111) у залежності від типу маски:

а) SiO_2- Si_3N_4;
б) SiO_2- Si_3N_4- полі- Si* (0,17);
в) SiO_2- Si_3N_4- полі- Si* (0,48);
г) SiO_2- Si_3N_4- SiO_2 (0.34);
д) SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2(1.1).

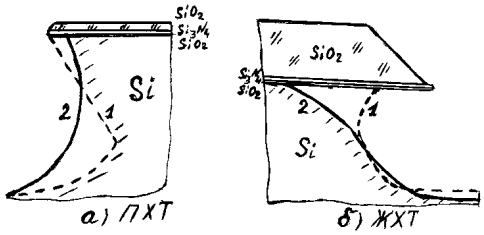
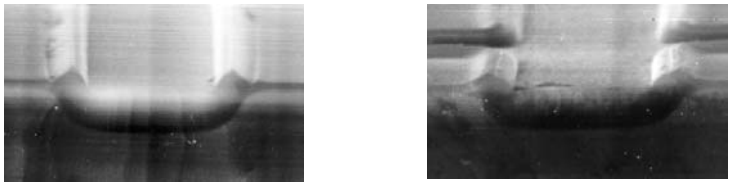


Рис.3. Порівняльний розподіл по глибині бічного травлення Si під масками: SiO_2- Si_3N_4(1) і SiO_2- Si_3N_4- SiO_2(2).

Слід зазначити особливості травлення Si, що маскується маскою SiO_2 на Si_3N_4, в якій край плівки Si_3N_4 виступає щодо краю плівки SiO_2.

При впливі плівки Si_3N_4 кремній травиться з анізотропністю A>1,5, а коли фронт травлення Si досягає областей Si, що знаходяться під впливом напруг і від плівки SiO_2 (1,1 мкм) на Si_3N_4, травлення Si [111] відбувається з анізотропністю 0,9. При цьому відбувається незалежне додавання напруг у Si, утворюваних різноманітними плівками різноманітної конфігурації. При травленні канавок уздовж напрямку [112] спостерігається асиметрія в травленні протилежних бічних поверхонь з Si, що маскується. Це можна пояснити тим, що механічні напруги, утворювані масками протилежних країв ямок травлення, мають різноманітну спрямованість. На одному з країв орієнтація механічних напруг прагне до напрямку [110], а на іншому - до [100]. Анізотропія п'єзорезистивних коефіцієнтів для напрямків [110] і [100] [8], а також різноманітна спрямованість напруг зсуву призводять до переважного травлення одного з країв що маскується плівками виступу Si (рис.1 е). Кристалографічний напрямок переважного травлення одного з країв, що маскується плівками виступу Si, збігається з кристалографічним напрямком зсуву рельєфу при рості епітаксійної плівки Si.

Окиси кремнію, що утворюються при термічному окислюванні виступів кремнію з різноманітними масками, мають форму "пташиної голови" [9] і показані на рис.4,5. Геометричні розміри цих плівок наведені в таблиці 2. Максимальні висота і круткість виступів окису кремнію над поверхнею кремнію спостерігається для ПХТ Si із плівками SiO_2- Si_3N_4. Для цих масок спостерігається підтрав біля основи бічної поверхні виступу кремнію. І при окислюванні в цих місцях утворяться максимальні механічні напруги і максимальна щільність дислокацій. Мінімальні висота і круткість цих виступів спостерігаються для рідинного травлення.



а) б)





в) г)

Рис.4. Особливості окислювання кремнію в залежності від процесів травлення і типу маски:

а) SiO_2- Si_3N_4-ПХТ; в) SiO_2- Si_3N_4- SiO_2(1,1) - ПХТ;

б) SiO_2- Si_3N_4- SiO_2(0,34)- ПХТ; г) SiO_2- Si_3N_4- SiO_2(1,1) – ЖХТ.

Таблиця 2. - Збільшення швидкості окислювання Si під маскою SiO_2- Si_3N_4- SiO_2 по відношенню окислювання Si під маскою SiO_2 - Si_3N_4.

№ п/п	Тип Маски	Засіб Травлення	Розміри (мкм)		
			“дзьоба” Lk	“голови” Lg	“бампа”h
1	SiO_2 . Si_3N_4	ПХТ	1,6	0,6	1.0
2	SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2 (0,34)	ПХТ	1,8	0.9	1.0
3	SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2 (1,20)	ЖХТ	2,0	1,4	0,8

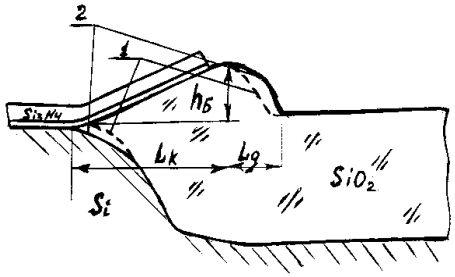


Рис.5. Схема розположення термічного окису під плівками SiO_2- Si_3N_4 и 2- SiO_2- Si_3N_4- SiO_2(0,34).

Спочатку передбачалося, що чинником, що лімітує, при окислюванні є дифузія атомів кисню через товсту плівку SiO_2 і залежність товщини окису Si від типу маски спостерігатися не повинна. А окислювання приповерхневого виступу Si під маскою SiO_2- Si_3N_4 буде сприяти утворенню більш товстої плівки SiO_2. У дійсності ж, як показано на рис.4,5 і таблиці 2, спостерігаються розходження в товщинах окису з передбачуваною залежністю. Окислювання Si під маскою SiO_2- Si_3N_4- SiO_2 протікає з більшою швидкістю стосовно окислювання Si під маскою SiO_2- Si_3N_4.

При дослідженні бічної дифузії B у Si, що маскується різними засобами: SiO_2- Si_3N_4; SiO_2- Si_3N_4- SiO_2(0.6); SiO_2, встановлено, що максимальна швидкість бічної дифузії B спостерігається в Si із маскою Si_3N_4- SiO_2 (рис.6). Мінімальна швидкість дифузії B спостерігається в Si із маскою SiO_2. Причому, різниця швидкостей бічної дифузії в зразках Si, що маскуються SiO_2 - Si_3N_4 і SiO_2 - Si_3N_4- SiO_2, із ростом температури (від 940°C до 1050°C) зменшується (рис.6.) [10].

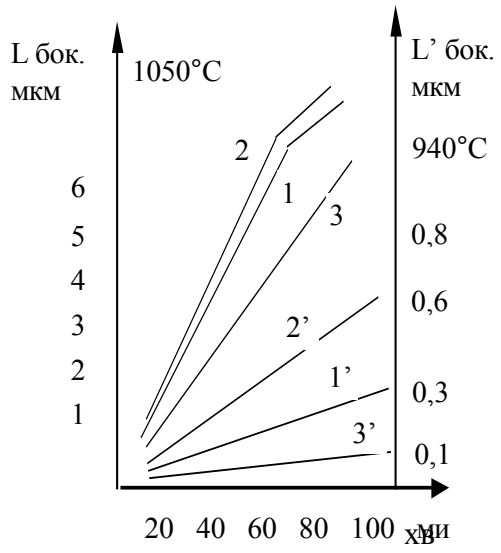


Рис.6. Дослідження бічної дифузії бору під масками
SiO_2- Si_3N_4, 2- SiO_2- Si_3N_4- SiO_2(0,6) и 3- SiO_2,
де 1,2,3 - дифузія при 1050°C, а 1', 2', 3' - дифузія при 940°C.

Таким чином, у Si із механічними напругами спостерігається зменшення енергії активації дифузії атомів В. До того ж це зменшення більше у випадку маски SiO_2- Si_3N_4- SiO_2. При дослідженні бічної дифузії фосфору в кремнії р-типу провідності, що маскується різноманітними плівками, встановлено, що максимальна швидкість бічної дифузії спостерігається в кремнії з маскою SiO_2-Si_3N_4. Отже, механічні напруги стиску викликають переважне збільшення швидкості дифузії фосфору і швидкості травлення кремнію n-типу провідності. Механічні напруги розтягу збільшують швидкість дифузії бора і швидкість травлення кремнію р-типу провідності. Напруги розтягу збільшують енергію іонізації домішкових атомів фосфору, тому для увігнутих пластин кількість іонізованої домішки фосфору зменшується. Відповідно зменшується концентрація рухливих заряджених часток - електронів. Напруги стиску зменшують енергію іонізації фосфору, що призводить до збільшення концентрації електронів біля опуклої поверхні пластини кремнію. Для бора ці залежності - протилежні. Так, напруги стиску біля опуклої поверхні призводять до зменшення концентрації дірок, а напруги розтягу біля увігнутої поверхні викликають збільшення концентрації дірок. Швидкість плазмового травлення кремнію завжди підвищується, коли збільшується кількість рухливих носіїв заряду: електронів або дірок. При збільшенні провідності кремнію зменшується або усувається утворення в поверхні наведеною плазмою області просторового заряду, тобто зменшується значимість чинника, що лімітує плазмове травлення. Швидкість рідинного травлення в розчині плавікової і азотної кислот також збільшується при збільшенні ступеня іонізації легуючої домішки. Якщо механізм рідинного травлення уявити в два етапи, то на першому відбувається утворення окису кремнію, а на другому його травлення. Хімічна реакція окислювання і хімічна реакція травлення протікають із прискоренням при збільшенні концентрації іонізованої домішки. При вигині пластин відбувається іонізація крапкових дефектів, їхнє утворення, що разом із зміною концентрації носіїв заряду - електронів або дірок, визначає зміну кінетики процесів травлення, окислювання і дифузії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сангвал.К. Травление кристаллов.- М.:Мир, 1990. -С. 227.
2. Зи.С. Технология СБИС.- М.:Мир, 1986. - Т.1. - С.279-285.
3. Железнов Ф.К., Кравченко Д.Г., Пейдус И.В. и др. Влияние режимов формирования боковой окисной изоляции на уровень повышенных токов утечек транзисторов. Электронная техника, сер.3 Микроэлектроника. -Вып.3 (119). -1986. -С. 119-123.
4. Кравчина В.В., Назаренко В.Н. Исследование твердофазных реакций сопровождающих ионное травление тонкопленочных структур ИС. Электронная техника, сер.3 Микроэлектроника. -Вып.4. - 1986. - С. 341.
5. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Сухое размерное травление - ключ к промышленному производству ДОЗУ мегабитовой емкости. Электронная техника, сер.3 Микроэлектроника. -Вып.2(139). -1990. - С. 37.

6. .А.с.1688749 СССР, МКИ H01L 21/22. Тестовая структура /Кравчина В.В., Горбунков Е.А. (СССР). -№466997/25; Заявлено30.03.89; Опубл.30.06.91, Бюл.№40.-245с.

7. А.с.1688748 СССР, МКИ H01L 21/22. Тестовая структура для определения относительного рассовмещения фотолитографических рисунков на подложке /Кравчина В.В., Горбунков Е.А. (СССР). -№466994/25; Заявлено30.03.89; Опубл.30.06.91, Бюл.№40.-245с.

8. Ваганов.В.И. Интегральные преобразователи. -М.: Энергоатомиздат, 1983. -С25.

9. Кравчина В.В., Приходько А.В. Применение РЭМ для анализа ИС с комбинированной изоляцией. Электронная техника, сер.3 Микроэлектроника. -Вып.1(297). -1989. – С. 216.

10. Пат. 2102816 Россия, H01L 21/22. Способ легирования твердого тела /ГорбаньА.Н., Кравчина В.В. (Украина); №5009056/25; Заявл.17.09.91; Опубл.20.01.91, Бюл.№2. -112с.