

С. Новосядлий, Н. Іванців, В. Іванців
Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника

ОСОБЛИВОСТІ І МОДЕЛІ ТРАВЛЕННЯ В СУБМІКРОННІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ВЕЛИКИХ ІНТЕГРАЛЬНИХ СХЕМ

© Новосядлий С., Іванців Н., Іванців В., 2002

На основі експериментальних досліджень рідинного та плазмохімічного травлення розроблені моделі ізотропного та анізотропного травлення функціональних шарів при формуванні субмікронних структур великих інтегральних схем (ВІС).

In virtue of an experimental research of the liquid and plasma-chemical etching of functional layers the models of isotropic and anisotropic etching have been developed in the engineering process of submicron structures of the large-scale integrated circuits.

Останні досягнення в розробці швидкодіючих та високовольтних інтегральних схем з високим ступенем інтеграції, динаміка зменшення топологічних розмірів елементів та застосування більш жорстких правил проектування топології структур кристалів висувають високі вимоги до субмікронної технології формування структур ВІС. Удосконалені методи літографії, використання далекого УФ випромінювання для експонування субмікронних розмірів, електронних, іонних і рентгенівських променів поряд з хімічним, плазмохімічним травленням і травленням високочастотним розпиленням дали змогу формування топологічних розмірів, менших за 1 мкм. [1, 2].

Хоча метод газового плазмохімічного травлення [2] забезпечує високу роздільну здатність, метод рідинного хімічного травлення відіграє надзвичайно важливу роль в технології мікроелектроніки, забезпечуючи високу надійність, ізотропність, відтворюваність розмірів при низьких енерговитратах виробництва.

Крім оцінки дефектів, хімічне травлення використовують як для хімічної підготовки поверхні кремнієвих пластин перед дифузійно-оксидувальними, імплантаційними процесами формування функціональних шарів ВІС, так і для формування канавок, профілювання контактних вікон, формування надтонких кремнієвих мембран.

Підвищення ступеня інтеграції ВІС зв'язано з необхідністю точного контролю кута клиноподібних сходинок на границях вікон в діелектричних плівках SiO_2 , ФСС, БСС, Si_3N_4 , $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$, нанесених термічно чи осаджених у вигляді функціональних шарів на монокристалічних кремнієвих пластинах із відповідних газових сумішей при певній температурі. Аналогічна проблема стоїть і при формуванні багаторівневої розводки топології ВІС, яка здійснюється за допомогою полікремнієвих, поліцидних (силіцидних) чи алюмінієвих плівок. Травлення таких плівок на кремнієвих пластинах проводиться в буферних травниках на основі плавикової кислоти, до складу яких входить 30% водного розчину NH_4F і 49% водного розчину плавикової кислоти в різних пропорціях в діапазоні температур 25-60° С. Крім цього, використовують також травлення в гарячій (160-180°С) ортофосфорній кислоті H_3PO_4 або в сумішах $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HBF}_4$ при температурах 75-110°С. [3].

Тому завданням наших досліджень було визначення границь використання “мокрого” і “сухого” травлення топологічних елементів в субмікронній технології ВІС.

Профіль травлення одношарових діелектричних плівок залежить від анізотропності травника, тобто нормальної та тангенціальної складових швидкостей травлення. Форма профілю є функцією як складу травника, так і температури процесу. Вплив концентрацій плавикової кислоти і температури травлення на швидкість травлення термічно сформованого диоксиду кремнію описується такою математичною моделлю:

$$V_n = 2,7 \cdot 10^{10} [\text{HF}] \exp(-5510/T), \quad (1)$$

$$V_t = 2,0 \cdot 10^{14} [\text{HF}] \exp(-8515/T), \quad (2)$$

де $[\text{HF}]$ – мольна концентрація кислоти HF на 1 літр, а V_n , V_t – нормальна і тангенціальна швидкості травлення в $\text{\AA}/\text{хв}$.

Графіки таких температурних залежностей для різних складів розчинів $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ подані на рис. 1. Із них видно, що профілі травлення термічного диоксиду кремнію можна регулювати як складом, так і температурою травника.

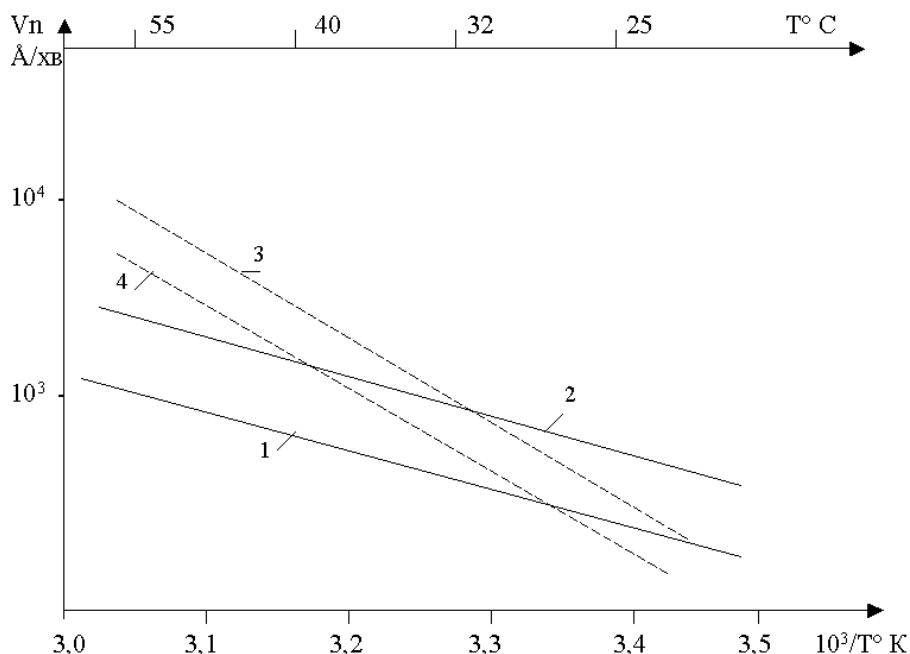


Рис. 1. Залежність травлення термічного SiO_2 від температури в розчині $\text{NH}_4\text{F}:\text{NF}$
(1, 2 для V_n при $\text{NH}_4\text{F}:\text{NF} = 6,7:1$ і $30:1$; 3, 4 для V_t при $\text{NH}_4\text{F}:\text{NF} = 6,7:1$ і $30:1$)

На швидкість травлення плівки SiO_2 впливають також умови її формування, зокрема температура і реагенти. На рис. 2. показана залежність швидкості травлення V_n термічно вирощеного диоксиду SiO_2 , отриманого хімічним осадженням піролізом моносилану при $T = 450^\circ\text{C}$ в буферному травнику $\text{NH}_4\text{F}:\text{NF} = 1:6$ при $T = 25^\circ\text{C}$ від температури ущільнення в атмосфері азоту протягом 30 хв. Для плівок SiO_2 і Si_3N_4 , сформованих реакцією піролізу моносилану в атмосфері кисню чи аміаку, нормальна складова швидкості травлення в даному травнику описується такою залежністю (моделлю) :

$$V_n = A [\text{HF}] + B [\text{NH}_4\text{F}] + C, \quad (3)$$

де $[\text{HF}]$, $[\text{NH}_4\text{F}]$ – концентрації HF і NH_4F – в моль/л, а V_n швидкість травлення в $\text{\AA}/\text{хв}$, A, B, C – const, значення яких подані в табл. 1.

Таблиця 1

**Значення параметрів А, В, С,
для визначення швидкості травлення Vn**

№ п/п	Плівка	Температура травлення °С	А, Å/хв·м	В, Å/хв·м	С, Å/хв
1	SiO ₂	25	150	580	- 8,5
2	SiO ₂	60	624	2946	- 61
3	Si ₃ N ₄	25	10	19	≤ 0,006
4	Si ₃ N ₄	60	114	222	- 1,2

Коефіцієнти А, В, С можна змінювати (зменшувати), якщо проводити ущільнення плівок SiO₂ і Si₃N₄ в атмосфері кисню чи азоту імпульсним випромінюванням галогенними лампами.

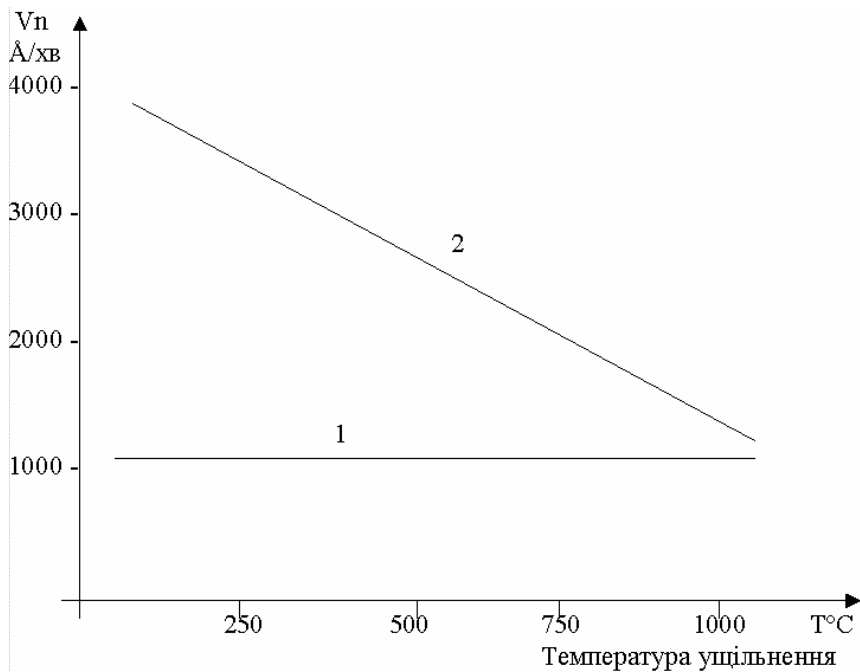


Рис. 2. Залежність травлення Vn термічного SiO₂₍₁₎ (1) та піролізного SiO₂ (2) від температури ущільнення в азоті протягом 30 хв

Таблиця 2

Вплив розчинників на швидкість травлення SiO₂ і Si₃N₄

№	Травлення	Розчинник	Температура, °С	VN (Si ₃ N ₄), Å/хв	VN (SiO ₂), Å/хв	$\frac{VN (Si_3N_4)}{VN (SiO_2)}$
1	2 М HF	H ₂ O	80	650	2900	0,22
		Етиленгліколь	80	120	49	2,4
		Диметилформамід	80	32	76	0,42
		Гліцерин	80	125	49	2,6
2	1М HF	Гліцерин	80	54	16	3,4
3	3М HF	Гліцерин	80	250	120	2,1

Змінювати швидкість травлення SiO_2 і Si_3N_4 можна в розчинах плавикової кислоти в висококиплячих розчинниках (табл. 2).

При виготовленні структур кристалів великих інтегральних схем, наприклад, при формуванні канавок чи кремнієвої мембрани необхідно використовувати селективні травники, в яких швидкість травлення є функцією концентрації або типу провідності. Для цих цілей використовують методи як хімічного, так і електрохімічного травлення. В випадку хімічного травлення травник Деша ($\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 3 : 10$) забезпечує травлення n^+ - і p^+ - областей, нанесених на монокремній n - і p - типу. І, навпаки, для травника складу $\text{KOH} : \text{ізопропанол} - \text{H}_2\text{O}$ забезпечує травлення слаболегованих шарів, а високолегований p^+ шар є стопшаром для такого травника. Залежність швидкості травлення Si з орієнтацією (100) в травнику KOH -ізопропанол-вода при $T = 80^\circ\text{C}$ від концентрації бора подана на рис. 3 (крива 1). Для порівняння показана травильна характеристика травника Деша (крива 2). Даний процес травлення описується моделлю :

$$V_n = A + k_1 / N \quad \text{для лужного травника,} \quad (4)$$

$$V_n = A + k_2 S N \quad \text{для травника Деша,} \quad (5)$$

де A , B , k_1 , k_2 – постійні, які визначаються кристалграфічною орієнтацією пластин; N – концентрація легуючої домішки (бора) в Si -пластинах. Надцтова кислота в травнику Деша забезпечує високу швидкість сольватації і забезпечує формування кислотного гетера на зворотному боці кремнієвих пластин.

Лугові реагенти (травники) є в основному анізотропними травниками з переважуючою дією на кристалграфічні площини з малими індексами, наприклад, (100), (001).

Структури великих інтегральних схем в основному формуються на Si -пластинах орієнтації (100). Це єдина із усіх площин, в якій площини (110), (111), (100) і (211) перетинаються з регулярною симетрією. Тому ця орієнтація і є найбільш переважуючою для

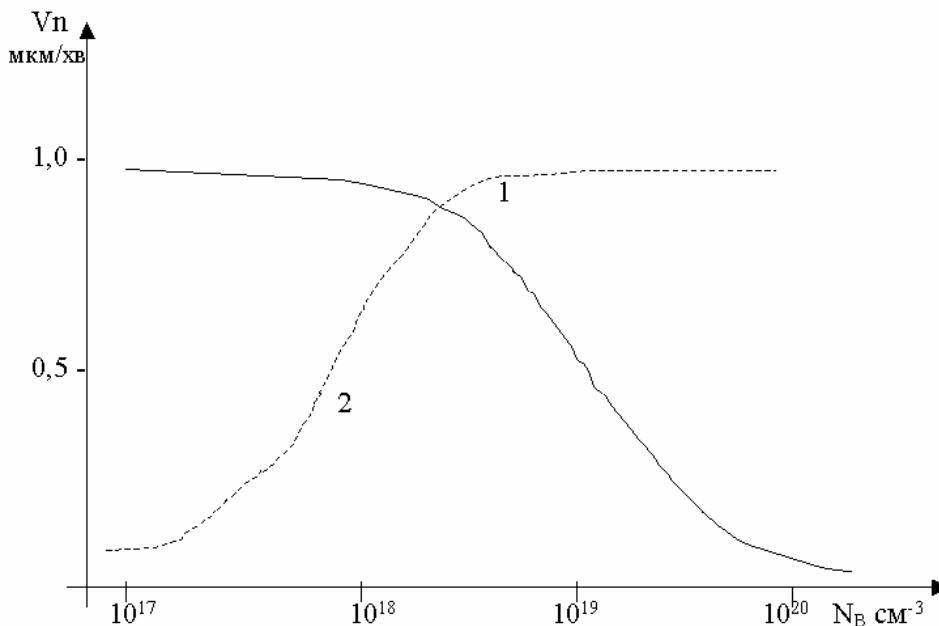


Рис. 2. Залежність травлення Si з орієнтацією (100) в травнику KOH – ізопропанол H_2O ($T = 80^\circ\text{C}$ від концентрації бору (крива 1) і для травника Деша (крива 2)

формування канавок діелектричної ізоляції активних елементів ВІС [3]. В напрямі [100] швидкість травлення в 100 разів вища, ніж в напрямі [111]. На рис. 4 показано V-канавку, що сформована 54-градусним травленням в перетині площин (110), (100) і (111) розчином КОН в ізопропанолі при $T = 85^\circ\text{C}$. Такий травник забезпечує формування V-канавок із збереженням швидкості травлення 55: 1 для напрямів [100] і [111]. Бокові стінки з орієнтацією (111) утворюють $54,7^\circ$ з поверхнею Si -пластини (100).

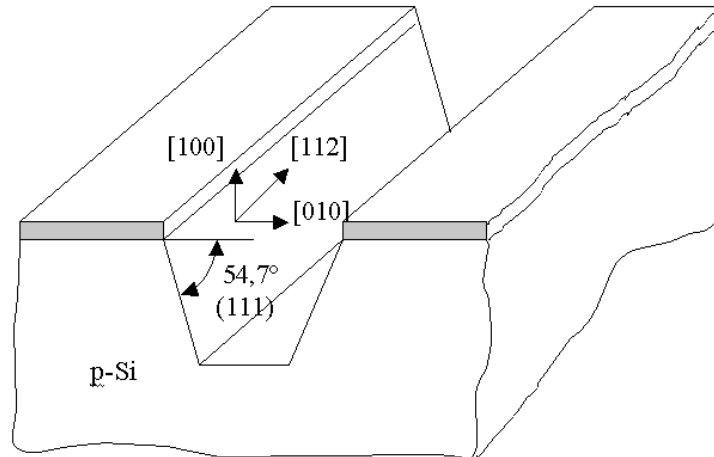


Рис. 4. Формування U – канавок в анізотропному травнику КОН – ізопропанол

Якщо додати до даного травника спирти, які адсорбуються переважно в площинах (111) та (124), то можна здійснювати анізотропне травлення і в інших площинах та змінювати конфігурацію канавок з V-подібних на U-подібні. [4].

Застосування адгезиву гексаметилдисалозану (HMDS) при формуванні висококонтрастної резистивної маски забезпечує граничне значення роздільної здатності рідинно-хімічного травлення (РХТ) при топологічних розмірах 0.8 – 1.0мкм з точністю травлення ± 0.15 мкм.

Тому на зміну РХТ приходять процеси газофазного анізотропного травлення [3, 4]. Газофазне анізотропне травлення здійснюється направленим потоком збуджених фтор- або хлорвмісних іонів. Тепер на передній план висуваються не тільки вимоги підвищення роздільної здатності травлення, але і зниження дефектності та радіаційних пошкоджень в структурах ВІС.

Анізотропія при плазмовому травленні визначається як фізичним, так і хімічним компонентами розряду [3], а саме зарядженими іонами і незарядженими радикалами. Газова плазма являє собою динамічну фазу на відміну від РХТ і не вимагає надлишку реагента. Але плазма витрачає свою енергію на випромінювання, передає її на стінки реактора, на травлення і на зміну газового стану. Тому для підтримання плазми необхідно поповнювати це зменшення енергії і маси стабільністю параметрів, а саме: потужністю, тиском, швидкістю витрат реагента. Зменшення тиску до 10^{-2} Па дозволяє продовжити життя радикалів до 1 – 3 с, а довжину вільного пробігу до декількох сантиметрів.

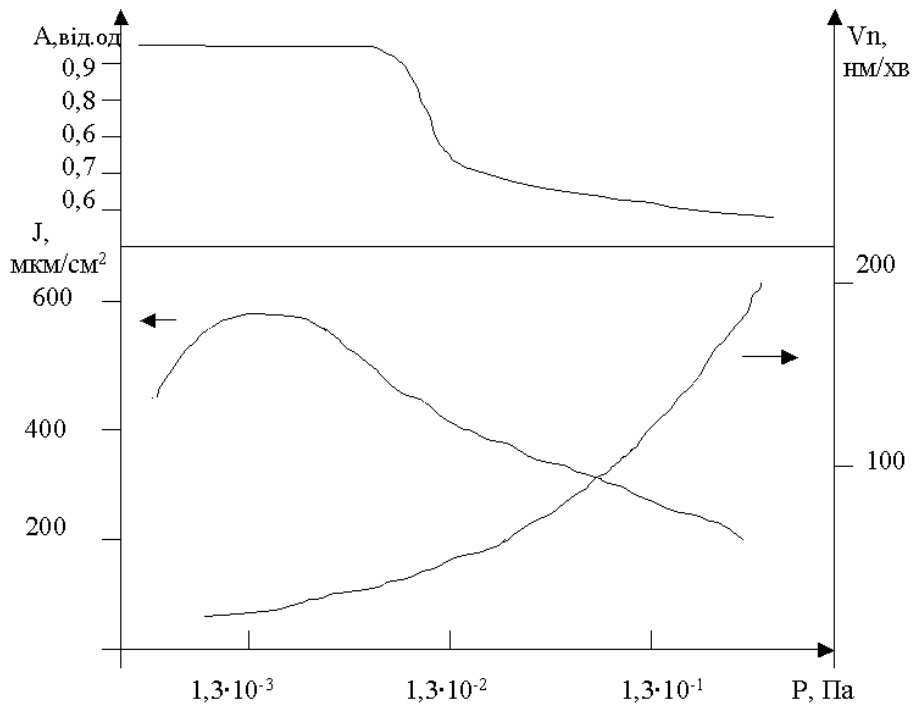


Рис. 5. Залежність анізотропії A , густини плазмового струму J , нормальної складової швидкості травлення V_n від тиску P в реакторі елегазу (SF_6)

Високу швидкість травлення без радіаційних дефектів при анізотропному плазмохімічному травленні можна досягти при низькому тиску в реакційній камері високою генерацією радикалів та їх сепарацією в зоні післясвічення, тобто заміною іонного травлення на радикальне. Цього можна досягти використанням реакторів електронно-циклотронного резонансу (РЕЦР), що забезпечує високу швидкість генерації радикалів на частоті (2,45 ГГц) з сепарацією радикалів в зоні післясвічення при значному зниженні енергії (рис. 5).

Зниження енергії радикалів, які бомбардують Si-підкладку із структурами знижується від 500 eV до 10-20 eV при віддалі пластин від розрядної камери біля 18 см ("Вертикаль", "GIR"). Зниження тиску до 10^{-2} Па приводить до зміни співвідношення між іонами та радикалами (перші зменшуються, а другі збільшуються). На рис. 6 наведено залежності густини іонного струму, вертикальної складової швидкості травлення і анізотропії від тиску в реакційній камері. Для того, щоб виключити вплив зміни енергії іонів, до підкладкотримача прикладається потенціал зміщення (-75 В – 50 В). Анізотропія визначалась як

$$A = 1 - \frac{V_t}{V_n}, \quad (6)$$

де V_t , V_n – тангенціальна і нормальна складові швидкості травлення кремнію.

Модель травлення монокремнію в плазмі $SF_6 + Ar$ описується таким співвідношенням:

$$V_n = A/w + BP + C \frac{dN}{dt}. \quad (7)$$

Із графіків рис. 6 випливає, що між вертикальною складовою швидкості травлення монокремнію і густиною іонного струму є певна кореляція. При зменшенні іонного струму потік радикалів збільшується, що приводить до різкого збільшення швидкості травлення від 20 нм/хв до 180 нм/хв. При збільшенні тиску травлення з 10^{-3} до $1,3 \times 10^{-2}$ Па іонний струм зменшився від 450 мкА/см² до 150 мкА/см². Анізотропія при тиску 1×10^{-3} Па становить 1,0 і зменшується до 0,65 при тиску $1,3 \times 10^{-2}$ Па.

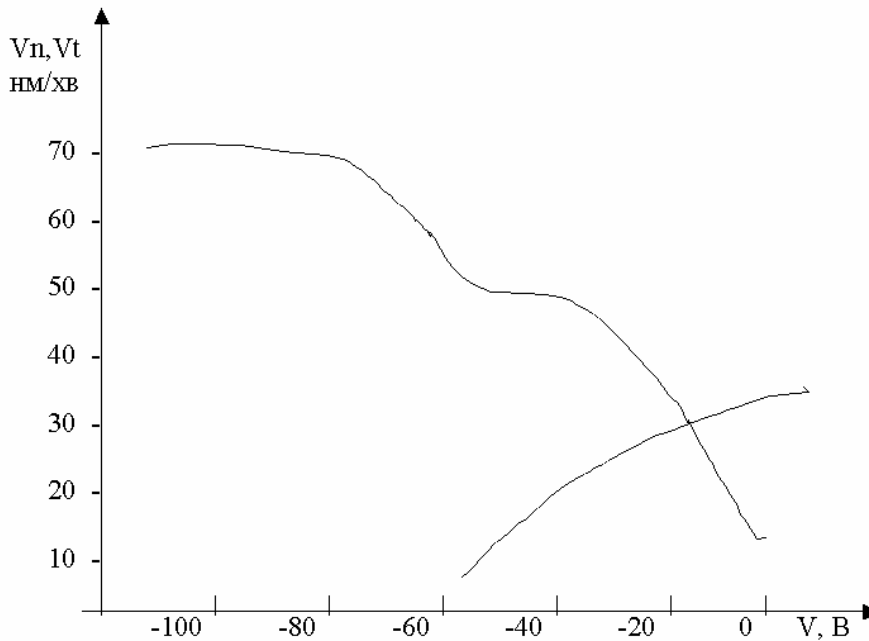


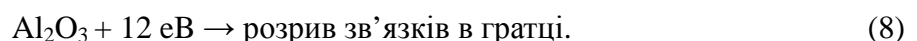
Рис. 6. Залежність нормальної V_n і тангенціальної V_t складових швидкості травлення моно Si від потенціалу зміщення на підложкотримач в елегазі (SF_6) для $P = 1,30 \cdot 10^{-3}$ Па.
(1 – для V_n і 2 – для V_t)

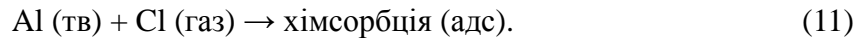
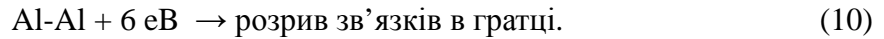
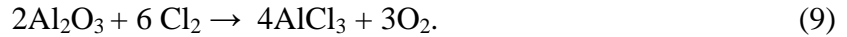
Враховуючи те, що концентрація хімічно активних частинок іонів фтору росте лінійно з тиском елегазу, то із наведених експериментальних даних випливає, що спонтанне хімічне травлення починається після створення на поверхні кремнію в зоні післясвічення критичної концентрації радикалів. У результаті зменшується густина струму J та різко збільшується швидкість травлення V_n . Анізотропія для монокремнію змінюється тиском SF_6 від 1,0 до 0,65. Цей технологічний прийом використовують при ПХТ травленні міток суміщення для проекційної літографії.

Крім густини іонного струму, на швидкість і селективність травлення впливає енергія іонів, яку можна змінювати шляхом подачі на підложкотримач потенціалу зміщення. Із збільшенням зміщення відносно від'ємного потенціалу енергія радикальних частинок зростає. Електронний струм, який з'являється при зміщеннях (-60 ... -50В), зменшує вертикальну складову травлення, а збільшує тангенціальну, тобто регулює також анізотропне травлення (рис. 6). Особливо ефективним є також ПХТ полікремнію в SF_6 . На відміну від хлорної плазми використання анізотропії фторної плазми формує полікремнієві затворні спейсери та поліцидну розводку.

Найбільш ефективним травником для SiO_2 , ФСС, Si_3N_4 є фреони типу CF_4 . Висока анізотропія при травленні таких плівок досягається полімеризацією вуглецю на бічних стінках. Для регулювання анізотропії при травленні функціональних шарів використовують вже суміш CF_4 і O_2 . Останній зменшує полімеризацію вуглецю, знімаючи при цьому тангенціальну складову швидкості травлення. Це певною мірою використовують при профілюванні контактних вікон в міжшаровій ізоляції на основі ФСС.

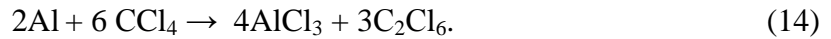
Газофазне травлення алюмінія і його сплавів, які використовуються для металізації ВІС, описується 6 основними реакціями:





Це питання стає особливо актуальним в субмікронній технології ВІС для зменшення кроку металізації (<2,5 мкм), нерівності краю (< 0,1 мкм). Для цього використовують алюмінієві сплави, леговані рідкоземельними металами (Ho, La, Y). Останні підвищують корозійну стійкість металізації.

Перш ніж почати травлення алюмінію і його сплавів (наприклад АК, легованих РЗМ), необхідно хімічно видалити або розпилити плазмою пасивуючий шар Al_2O_3 . Цей шар травиться в плазмі CCl_4 із швидкістю порядку 10 нм/хв і викликає затримку травлення основного шару радикалами хлору вже зі швидкістю 100 нм/хв згідно з реакцією:



Для підвищення рівності краю металізації необхідно підвищити швидкість пасивуючого шару Al_2O_3 до рівня 100 нм/хв і анізотропії – до 1,0. Тому в субмікронній технології ВІС при плазмохімічному травленні топології алюмінієвої розводки використовують газову суміш $\text{SiCl}_4 + \text{BCl}_3$ яка забезпечує мінімальну ерозію резиста і його високу селективність. В плазмі BCl_3 пасивуючий шар травиться дуже швидко. Крім цього, BCl_3 більш ефективно, ніж CCl_4 зв'язує кисень і вологу, чим і забезпечує високу рівність краю < 0,1 мкм, а анізотропність 1,0 досягається осадженням кремнію на бокових стінках алюмінієвого профілю. Для ефективного відведення тепла від Si-пластини в реакційну суміш додають 2-5 % He.

Час життя радикалів в реакційній камері об'ємом V визначається співвідношенням:

$$\tau = PV/Q, \quad (15)$$

де P – тиск, а Q – витрати реакційної суміші.

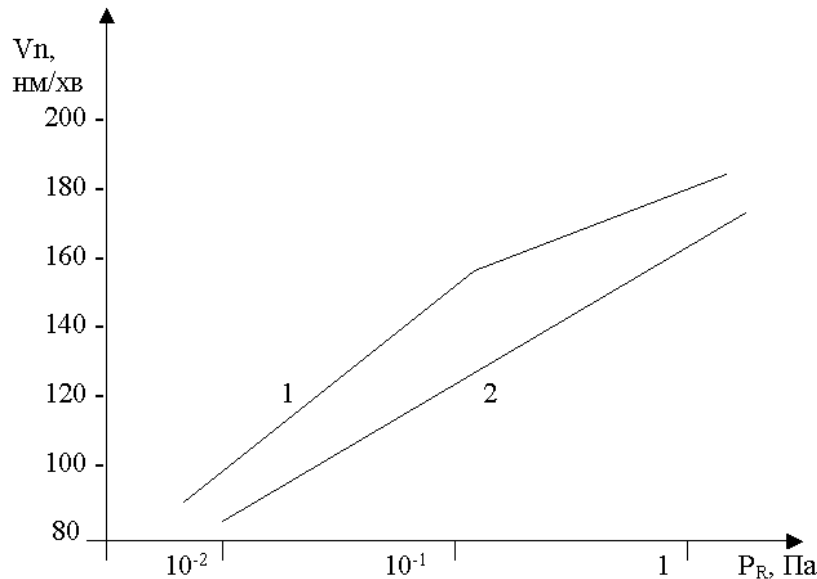


Рис. 7. Залежність нормальної складової швидкості травлення алюмінієвої металізації в $\text{SiCl}_4 + \text{SiCl}_4 + \text{He}$ від тиску SiCl_4 . (1 – для плівки Al, 2 – для сплаву АКІН – 1)

Модель плазмохімічного травлення забезпечується виразом:

$$V_n = K_R P_R / (1 + K_P P_P), \quad (16)$$

де $K_R K_P$ – константи, а $P_R P_P$ – тиск реагента (SiCl_4) і тиск продуктів реакції на виході зони післясвічення.

Залежність швидкості травлення (нормальної складової) від тиску для алюмінію і полікремнію подана на рис. 7.

Ерозія фоторезиста не дозволяє зменшити крок металізації менше за 4,5 мкм і обмежує селективність травлення алюмінія на рівні 2. Селективність в даному процесі травлення визначається за відношенням швидкості травлення Al до швидкості травлення резиста (або міжшарової ізоляції у вигляді ФСС). Найменший вплив на резист та ФСС спостерігається в SiCl_4 . Висока анізотропність (1,0) при відсутності нахилу стінок забезпечується при значеннях селективності Al/резист >5 . Позитивний діазидоноволачний резист (НХДА) забезпечує високу плазмотійкість при його силіліруванні. Обробка резиста в SiCl_4 (в процесі травлення алюмінієвої металізації) приводить до додаткового силілірування гідроксильних (фенольних) груп і введення атомів кремнію в скелет полімера (резиста), у результаті чого ерозія резиста в кремнійхлорній плазмі зменшується на порядок. Таке збільшення плазмотійкості резиста необхідно також для термічної стабілізації зображення в резисті після його експонування при високій температурі задублення ($150 \dots 180^\circ\text{C}$). Використання реакторів на основі електронно-циклотронного резонансу і зони післясвічення дозволяє при зменшенні потужності розряду (плазми) в два рази збільшити селективність до 8-10. Це і дозволяє в субмікронній технології забезпечити крок металізації на рівні $\leq 2,5$ мкм з нерівністю $\leq 0,1$ мкм. [5, 6].

1. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение. М., 1990. – С. 392-404. 2. Новосядлий С.П. Плазмохімічні процеси в системній технології великих інтегральних схем. // Вісник Харківського університету. Серія фізична. “Ядра, частинки, поля”. – 1999. – №453. – Вип.3(7). – С.61 – 68. 3. Новосядлий С.П. Фізико-технологічні особливості плазмохімічних процесів субмікронної системної технології ВІС // Теоретична електротехніка. Міжвідомчий науково-технічний збірник. – 2000. – №55. – С. 21 – 27. 4. Новосядлий С.П. Фізико-технологічні особливості формування локальної ізоляції активних областей ВІС канавками. // Оптиелектроніка і напівпровідникова техніка. – 2000. – № 55. – С. 120 – 127. 5. Новосядлий С.П. Розроблення нових матеріалів і методів формування корозійностійкої металізації ВІС// Металофізика і прогресивні технології. –2000. Т. 22. – №1. – С. 51 – 59. 6. Новосядлий С.П. Висококонтрастний однокомпонентний фоторезист для субмікронної топології ВІС // Фотоелектроніка. – 2000. – № 9. – С. 39 – 41.