

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СЛОЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ НА ПОДСЛОЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

В.В. Емельянов<sup>1</sup>, А.Н. Купо<sup>2</sup>, В.А. Емельянов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

<sup>3</sup>ОАО «Интеграл», Минск

## MODELING OF PLASMA-CHEMICAL ETCHING OF SILICON NITRIDE FUNCTIONAL LAYER ON SILICON DIOXIDE SUBLAYER IN MICROELECTRONICS TECHNOLOGIES

V.V. Emelyanov<sup>1</sup>, A.N. Kupo<sup>2</sup>, V.A. Emelyanov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

<sup>2</sup>Francisk Skorina Gomel State University

<sup>3</sup>JSC «INTEGRAL», Minsk

**Аннотация.** Проведено математическое моделирование плазмохимического травления (ПХТ) пленки нитрида кремния в плазме газовой смеси, содержащей в качестве фторсодержащего газа гексафторид серы в количестве 70–91 об. % и кислород в количестве 30–9 об. %, при плотности мощности плазмы  $I = 0,2–0,4$  Вт/см<sup>2</sup> и рабочем давлении  $P = 4–8$  Па.

**Ключевые слова:** плазмохимическое травление, нитрид кремния, математическое моделирование.

**Для цитирования:** Емельянов, В.В. Моделирование плазмохимического травления функционального слоя нитрида кремния на подслое диоксида кремния в технологиях микроэлектроники / В.В. Емельянов, А.Н. Купо, В.А. Емельянов // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 3 (56). – С. 60–63. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_3\\_56\\_60](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_3_56_60). – EDN: PTZREN

**Abstract.** Mathematical modeling of plasma-chemical etching of a silicon nitride film in the plasma of a gas mixture containing sulfur hexafluoride as a fluorine-containing gas in an amount of 70–91 vol. % and oxygen in the amount of 30–9 vol. %, at plasma power density  $I = 0,2–0,4$  W/cm<sup>2</sup> and operating pressure  $P = 4–8$  Pa.

**Keywords:** plasma-chemical etching, silicon nitride, mathematical modeling.

**For citation:** Emelyanov, V.V. Modeling of plasma-chemical etching of silicon nitride functional layer on silicon dioxide sublayer in microelectronics technologies / V.V. Emelyanov, A.N. Kupo, V.A. Emelyanov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2023. – № 3 (56). – P. 60–63. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_3\\_56\\_60](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_3_56_60) (in Russian). – EDN: PTZREN

### Введение

Плазмохимические покрытия нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) в настоящее время применяются в технологии изготовления интегральных схем в качестве диэлектрических и маскирующих слоев. С целью реализации необходимой поверхностной микрогеометрии их травление осуществляют во фторсодержащей плазме за счет образования летучего тетрафторида кремния. Плазмохимические покрытия  $\text{Si}_3\text{N}_4$  содержат значительное количество водорода, поэтому их скорость травления заметно выше, чем пленок, полученных путем химического осаждения. В [1] отмечается, что селективность плазмохимического травления покрытий нитрида кремния, полученных путем химического осаждения из паровой фазы, по отношению к кремнию составляет примерно 8:1 (т. е. сопоставима со скоростью травления  $\text{SiO}_2$ ),

а скорость травления плазменного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  примерно такая же, как и кремния.

В качестве подслоя (ПС) в таких технологиях, как правило, используют покрытия из диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), толщина которых составляет 50–25 нм, при характерной толщине функционального слоя (ФС)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  100–200 нм. При этом неравномерность толщины пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и скорости ее травления по площади пластины требует при формировании рисунка некоторого «перетрава». С учетом невысокой селективности травления по отношению к  $\text{SiO}_2$  и малой толщины этого оксида операция формирования рисунка в пленке  $\text{Si}_3\text{N}_4$  становится критической [2].

В данной работе проведено моделирование способа ПХТ, реализованного при изготовлении интегральных схем типа IZ33567В, который заключается в следующем: на пластинах 150

КДБ-12 (100) стандартными методами химической обработки, окисления, термообработки, ионного легирования, диффузии, фотолитографии, травления формировали области кармана. Затем на поверхности полученных структур формировали методом термического окисления поднитридный диоксид кремния толщиной 25 нм. Пленку нитрида кремния толщиной 200 нм осаждали из парогазовой фазы при температуре 780° С за счет реакции моносилана с аммиаком. Путём стандартной фотолитографии на поверхности полученных структур формировали маску фоторезиста, после чего структуры подвергали плазмохимическому травлению, режимы которого указаны в [3]. Травление осуществляли на установке ПХТ GIR 260S компании Alcatel [3].

### 1 Оценка скорости ПХТ

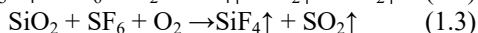
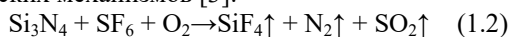
В рамках кинетической модели для описания скорости  $V$  (м/с) ПХТ наиболее приемлемо аналитическое выражение вида [4,5]:

$$V = \frac{0,233S_{\text{рас}} M \sqrt{\frac{kT}{m}}}{\rho N_A} N_{\text{sum}}, \quad (1.1)$$

где  $M$  – молярная масса материала, подвергаемого ПХТ, кг/моль;  $\rho$  – плотность материала подложки, кг/м<sup>3</sup>;  $N_A$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $k$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $N_{\text{sum}}$  – концентрация химически активных частиц (ХАЧ), участвующих в химических реакциях, 1/м<sup>3</sup>;  $m$  – масса ХАЧ, кг;  $T$  – термодинамическая температура; К;  $S_{\text{рас}}$  – коэффициент распыления, атом/ион.

Принципиально важной величиной в выражении (1.1) является концентрация ХАЧ, участвующих в травлении. В представленной модели травлению подвергается нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а источником ХАЧ является гексафторид серы SF<sub>6</sub> (элегаз – безуглеродный источник фтора в плазме), концентрацию которого непосредственно вблизи зоны травления поверхности Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обозначим через  $N$ .

ПХТ нитрида кремния (1.2) и оксида кремния (1.3) осуществляется за счет следующих химических механизмов [3]:



Продукты реакции в обоих случаях летучи и откачиваются из реактора. Однако скорости реакций (1.2) и (1.3) в зависимости от условий эксперимента отличаются ориентировочно в 2,5–3 раза. Это связано как с тем, что энергия связи Si – N меньше энергии связи Si – O, так и с тем, что во втором случае реакция взаимодействия SiO<sub>2</sub> с радикалами фтора конкурирует с реакцией повторного восстановления образовавшихся связей Si – F в Si – O за счет взаимодействия с радикалами кислорода O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, которые обладают большей массой по сравнению с радикалами F<sup>\*</sup> и большей энергией. В случае нитрида аналогичный процесс также имеет место, однако атом кремния

в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> окружен четырьмя атомами азота, которые при бомбардировке радикалами O<sub>2</sub><sup>\*</sup> переходят в газовую фазу и препятствуют закреплению атома кремния в пленке [3].

Таким образом, результаты учёта селективности (относительной скорости) травления нитрида кремния по отношению к диоксиду кремния, в условиях представленного техпроцесса, исходя из результатов моделирования, могут указать на наличие дефектов (например, микротрещин) [1], [3] уже в готовых изделиях.

Скорость диссоциации  $dN/dt$  соединения SF<sub>6</sub>, которое является источником ХАЧ, может быть определена из соотношения [6]:

$$\frac{dN}{dt} = 1,4 \cdot 10^{22} N_i \sigma_d \frac{p}{\sqrt{MT}} \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (1.4)$$

где  $N_i$  – поток ионов на поверхность подложки, ион/(м<sup>2</sup>с);  $\sigma_d$  – поперечное сечение диссоциации молекулы, м<sup>2</sup>;  $E$  – энергия активации реакции адсорбции [7], Дж;  $M_{\text{ХАЧ}}$  – молярная масса ХАЧ, кг/моль.

Величину  $N_i$  можно варьировать, исходя из значения плотности мощности (энергии) плазмы, величина  $\sigma_d$  – определяет эффективность ПХТ в определённых условиях, поэтому может быть определена из конкретного эксперимента, при этом составляет величину порядка 10<sup>-18</sup> м<sup>2</sup> [6].

Решение дифференциального уравнения (1.4) при условиях:  $N(0) = 0$  и  $N(t) = \text{const}$  имеет вид:

$$N(t) = N_i \gamma (1 - \exp(-\gamma t)), \quad (1.5)$$

где  $\gamma = 1,4 \cdot 10^{22} \sigma_d \frac{p}{\sqrt{MT}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ ,  $t$  – время травления.

Однако непосредственно в процессе ПХТ примут участие не все из частиц  $N$ , так как часть из них может «отразится» от поверхности. Таким образом, количество ХАЧ, реализующих плазмохимическую реакцию с нитридом кремния при первом взаимодействии, можно описать равенством:

$$N(t) = N_i \gamma (1 - \exp(-\gamma t)) \alpha, \quad (1.6)$$

где  $\alpha$  – коэффициент «прилипания», а количество отразившихся ХАЧ  $N_1$  в этом случае описывается выражением:

$$N_1(t) = N_i \gamma (1 - \exp(-\gamma t)) (1 - \alpha). \quad (1.7)$$

При взаимодействии ХАЧ с поверхностью зоны травления, их часть, обладающая достаточной энергией, отражается и может снова оказаться в данной зоне, то есть способны вторично почувствовать в ПХТ. Этот процесс аналогичен образованию дополнительной концентрации частиц. Данные частицы могут существенным образом влиять на процесс ПХТ, поэтому необходимо их учитывать при расчете скорости травления в плазме SF<sub>6</sub>.

Для относительно малых величин энергий радикалов, используемых в ПХТ, в большинстве практических случаев используется косинусоидальный закон отражения ХАЧ. В этом случае

при заданных энергиях частиц плотность вероятности  $\theta$  повторного попадания в рабочую зону травления можно описать выражением [5]:

$$\theta = \frac{\cos \beta \cos \delta}{r^2}, \quad (1.8)$$

где  $r$  – расстояние между точками отражения и химического взаимодействия ХАЧ (характерный масштаб зоны травления), м;  $\beta$  – угол вылета ХАЧ из точки отражения;  $\delta$  – угол падения ХАЧ в точку рабочей зоны. Расстояние  $r$ , выбирается исходя размеров и формы рабочей зоны, т. е. «окна» формируемого фоторезистивной маской (рисунок 1.1).

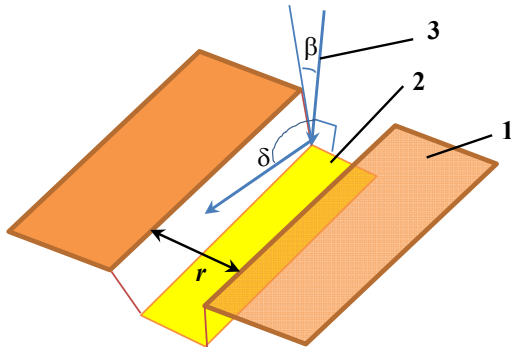


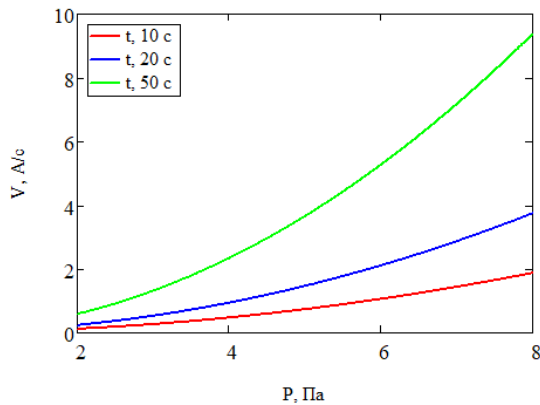
Рисунок 1.1 – Схема травления: 1 – фоторезист; 2 – зона травления  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; 3 – траектория иона ХАЧ

В таком случае вычисление указанного количества ХАЧ сводится к расчёту по формуле:

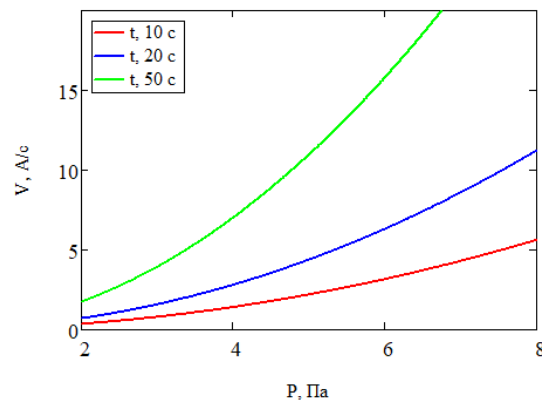
$$N_2(t) = N_i \gamma (1 - \exp(-\gamma t))(1 - \alpha). \quad (1.9)$$

Таким образом, итоговое количество ХАЧ, пригодное для использования в формуле (1.1), является результатом сложения:  $N_{\text{sum}} = N(t) + N_2(t)$ .

Используя соотношения (1.1), (1.3)–(1.9), можно провести моделирование процесса ПХТ, протекающего по механизму (1.2), с учётом значений существенных параметров:  $M_1(\text{Si}_3\text{N}_4) = 140,286 \cdot 10^{-3}$  кг/моль,  $M_2(\text{SiO}_2) = 56,172 \cdot 10^{-3}$  кг/моль,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,  $T = 400$  К,  $m = 24,3 \cdot 10^{-26}$  кг,  $\rho_1(\text{Si}_3\text{N}_4) = 3\,170$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_2(\text{SiO}_2) = 2\,650$  кг/м<sup>3</sup>;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>,  $p = 5$  Па,  $M_{\text{ХАЧ}}(F^*) = 18,99 \cdot 10^{-3}$  кг/моль.



а) расчёт скорости травления ФС ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )



б) расчёт скорости травления ПС ( $\text{SiO}_2$ )

Рисунок 2.1 – Зависимость скорости травления ФС и ПС от давления смеси рабочих газов

Исходя из геометрии зоны травления (рисунок 1.1), параметр составляет величину  $r \leq 2$  мкм, при характерных значениях углов  $\beta \approx 80\text{--}85^\circ$  и  $\delta \approx 30\text{--}60^\circ$  – обусловленных степенью анизотропии травления в условиях техпроцесса, описанного в [3].

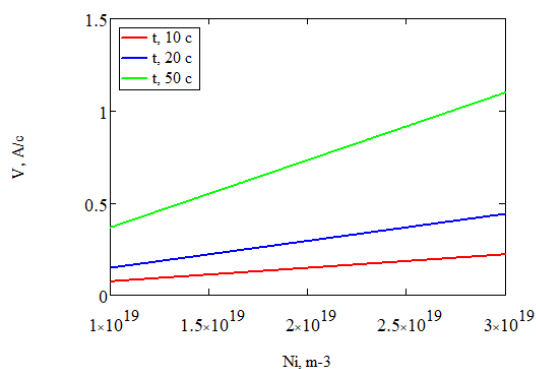
Для нахождения величин  $N$  и  $N_2$  также необходимо оценить значение коэффициента  $\alpha$ , который, согласно [6], при ионно-плазменном осаждении или травлении полагают равным 0,1. Учитывая, что энергия активации процесса адсорбции  $E$  ПХТ изменяется в пределах до 1эВ [7] и коэффициент распыления  $S_{\text{рас}} = 0,25$  [5] можно рассчитать скорости травления  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  в зависимости от параметров эксперимента, а также оценить селективность травления функционального слоя (нитрид кремния) по отношению к подслою (диоксид кремния).

## 2 Результаты моделирования и корреляция с экспериментом

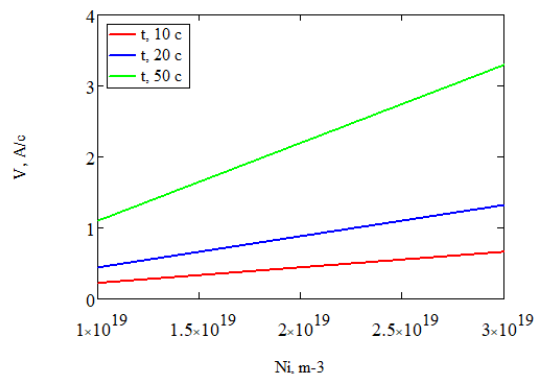
С использованием соотношений (1.1), (1.6) и (1.9) можно оценить зависимость скоростей травления ( $V$ , Å/с) функционального слоя (ФС) и подслоя (ПС) от давления смеси рабочих газов ( $P$ , Па) (рисунок 2.1) в различные моменты времени экспозиции.

Из представленных графиков видно, что с ростом давления смеси рабочих газов скорости ПХТ увеличиваются как для материала ФС, так и для материала ПС, что коррелирует с экспериментальными данными, полученными в том же диапазоне (см. например [3], [8]). Селективность травления (относительная скорость травления ФС по отношению к ПС) также увеличивается в пределах 1,2–2,3 отн. ед.

В исследуемой системе будем полагать, что концентрация ХАЧ ( $N_{\text{sum}}$ ) пропорциональна плотности мощности плазмы ( $W$ ), которую можно изменять при заданных значениях давления смеси рабочих газов. В работах [3], [8], [9] этот параметр варьируется в пределах 0,15–0,45 Вт/см<sup>2</sup>, что может соответствовать увеличению концентрации ХАЧ частиц не более чем в 3 раза.



а) расчёт скорости травления ФС ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )



б) расчёт скорости травления ПС ( $\text{SiO}_2$ )

Рисунок 2.2 – Зависимость скорости травления ФС и ПС от мощности ВЧ генератора

В нашем случае, с учётом оценок, представленных в работе [7], а также предварительного анализа настоящей модели можно полагать, что поток ионов  $N_i$  будет изменяться в пределах  $(1-3)10^{19}$  ион/( $\text{м}^2\text{с}$ ) при неизменном поперечном сечении диссоциации молекулы  $\sigma_d = 10^{-18} \text{ м}^2$ . Зависимости скорости травления ФС и ПС от плотности мощности плазмы (плотности потока ионов ХАЧ) при значении давления смеси рабочих газов  $P = 5 \text{ Па}$  представлены на рисунке 2.2.

Как видно из графиков, представленных на рисунке 2.2, зависимость скорости ПХТ как для материала ФС, так и для материала ПС в условиях экспериментов, описанных в [3], [8], [9], составляет величину  $0,5-2 \text{ Å}/\text{с}$ . При этом представляет собой монотонно возрастающую функцию и может быть хорошо аппроксимирована линейной зависимостью, что с погрешностью, не превышающей 9%, соответствует результатам эксперимента, представленными в тех же работах.

Кроме того, представленная в данной работе модель позволяет оценить зависимость скорости травления от времени экспозиции и температуры подложки. При этом полученные функциональные зависимости в общем виде соответствуют результатам, представленным работами [4]–[6]. Учёт физико-химических свойств материалов ФС, ПС, энергии и химической природы ХАЧ, а так же энергии активации исследуемых процессов позволяет обобщить использование полученных аналитических соотношений на другие подобные процессы.

### Заключение

Представленная в работе математическая модель ПХТ нитрида кремния в плазме газовой смеси, состоящей из элегаза (70–91 об.%) и кислорода (30–9 об.%), позволяет рассчитать с погрешностью, не превышающей 9% скорости травления ФС и ПС в диапазонах давлений и плотностей мощности плазмы, соответствующих используемым в настоящее время техпроцессам. На основании выводов о снижении селективности травления, можно, в частности, предсказать

появление дефектов в готовых изделиях в виде микротрещин.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Технология СБИС*: в 2-х кн. Книга 2; под ред. С. Зи. – Москва: Мир, 1986. – 52 с.
2. *Технология СБИС*: в 2-х кн. Книга 1; под ред. С. Зи. – Москва: Мир, 1986. – 161 с.
3. *Способ плазмохимического травления пленки нитрида кремния*: пат. ВУ 23595 / В.В. Емельянов, В.А. Емельянов, С.А. Плешевеня, С.Ф. Сенько, А.А. Цивако; дата публ.: 30.10.2021.
4. *Багрий, И.П.* Моделирование процессов плазмохимического травления в технологии производства ИС / И.П. Багрий, Г.А. Чечко. – Киев, 1989. – 21 с. (Препринт / АН УССР. Ин-т кибернетики им. М.М. Глушкова; 89-46).
5. *Волков, А.В.* Расчет скорости плазмохимического травления кварца / А.В. Волков, Н.Л. Казанский, В.А. Колпаков // Компьютерная оптика. – 2001. – Вып. 21. – С. 121–125.
6. *Ивановский, Г.Ф.* Ионно-плазменная обработка материалов / Г.Ф. Ивановский, В.И. Петров. – Москва: Радио и связь, 1986. – 232 с.
7. *Волькенштейн, Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф.Ф. Волькенштейн. – Москва: Наука, 1987. – 431 с.
8. *Емельянов, В.В.* Селективное плазмохимическое травление нитрида кремния к диоксиду кремния / В.В. Емельянов // Материалы 55-й юбилейной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 2019 г. – БГУИР. – Минск, 2019. – С. 293–294.
9. *Емельянов, В.В.* Формирование функциональных слоев нитрида кремния селективным плазмохимическим травлением / В.В. Емельянов // Доклады БГУИР. – 2022. – Т. 20 (1). – С. 48–54.

Поступила в редакцию 16.08.2023.

### Информация об авторах

Емельянов Виктор Викторович – аспирант  
 Купо Александр Николаевич – к.т.н., доцент  
 Емельянов Виктор Андреевич – д.т.н., профессор