

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

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

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

<sup>3</sup>ОАО «Интеграл», Минск

## MODELING OF IR RADIATION INFLUENCE ON THE PHASE COMPOSITION OF SILICON DIOXIDE COATINGS

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

<sup>1</sup>Francisk Skorina Gomel State University

<sup>2</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

<sup>3</sup>JSC "INTEGRAL", Minsk

**Аннотация.** Проведено математическое моделирование взаимодействия излучения ближнего инфракрасного (ИК) диапазона с покрытием диоксида кремния при длительности импульса  $\tau = 0,05\text{--}0,5$  секунды и экспозиции  $E = 0,1\text{--}1,0$  Дж/см<sup>2</sup>. Дана оценка снижения скорости плазмохимического травления (ПХТ) SiO<sub>2</sub> покрытия за счёт повышения средней энергии связи в кристаллической решётке вследствие термической модификации фазового состава указанного покрытия.

**Ключевые слова:** плазмохимическое травление, диоксид кремния, инфракрасное излучение, математическое моделирование.

**Для цитирования:** Купо, А.Н. Моделирование влияния инфракрасного излучения на фазовый состав покрытий диоксида кремния / А.Н. Купо, В.В. Емельянов, В.А. Емельянов // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 3 (56). – С. 64–68. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_3\\_56\\_64](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_3_56_64). – EDN: RUIKVY

**Abstract.** Mathematical modeling of the interaction of radiation in the near infrared range with a coating of silicon dioxide was carried out at a pulse duration  $\tau = 0,05\text{--}0,5$  seconds and exposure  $E = 0,1$  to  $1,0$  J/cm<sup>2</sup>. An estimate is made of the decrease in the rate of plasma-chemical etching of a SiO<sub>2</sub> coating due to an increase in the average binding energy in the crystal lattice due to thermal modification of the phase composition of the specified coating.

**Keywords:** plasma-chemical etching, silicon dioxide, infrared radiation, mathematical modeling.

**For citation:** Kupo, A.N. Modeling of IR radiation influence on the phase composition of silicon dioxide coatings / A.N. Kupo, V.V. Emelyanov, V.A. Emelyanov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2023. – № 3 (56). – P. 64–68. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_3\\_56\\_64](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_3_56_64) (in Russian). – EDN: RUIKVY

### Введение

Покрyтия диоксида кремния используются в современных технологиях микроэлектроники при изготовлении кристаллов интегральных схем различного типа, например: биполярных интегральных схем, «металл – оксид – проводник» и др. При этом, в качестве функционального слоя (ФС) чаще всего выступают плазмохимические покрытия нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), а покрытия из диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>), толщина которых составляет 50–25 нм, используются в качестве подслоя (ПС) на кремниевой подложке [1].

При последующем ПХТ указанных двухслойных структур принципиальную сложность представляет невысокая селективностью травления Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> по отношению к нижележащему слою SiO<sub>2</sub>, используемому для предотвращения возникновения дефектов в полупроводниковой

подложке. Необходимость ПС связана с тем, что нитрид кремния характеризуется наличием в них высоких растягивающих напряжений – до 100 ГПа [2], обусловленных процессами формирования пленки. Несмотря на небольшое различие в значении коэффициента линейного термического расширения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и кремния ( $3,4 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> для Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [3] и  $3,72 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> для Si [4]), использование высоких температур при изготовлении полупроводниковых приборов и отсутствие полиморфных превращений Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к возникновению высоких механических напряжений на границе раздела Si – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Границы элементов топологического рисунка характеризуются скачкообразным изменением значения и знака механических напряжений, что приводит к образованию на этих границах дислокаций в кремнии. Диоксид кремния характеризуется большим количеством

полиморфных превращений в широком интервале температур и играет роль демпфера, благодаря чему возникающие в структуре механические напряжения релаксируют и дефекты в подложке не образуются [5].

Таким образом, основной задачей в представленном техпроцессе является повышение селективности травления нитрида кремния, полученного химическим осаждением из парогазовой фазы, по отношению к термическому диоксиду кремния.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе формирования микротопологии, описанном в [6], после формирования пленки нитрида кремния химическим осаждением из парогазовой фазы проводят обработку полученной пленки 1–5 импульсами ближнего инфракрасного излучения  $\lambda \approx 0,8\text{--}2,0$  мкм, длительностью от  $\tau = 0,05\text{--}0,5$  с при плотности энергии (экспозиции)  $E = 0,1\text{--}1,0$  Дж/см<sup>2</sup>.

Введение дополнительной операции ИК облучения формируемой структуры в соответствии с указанными параметрами обеспечивает нагрев поверхностной области на глубину, соизмеримую с длиной волны используемого ИК излучения, до температур порядка 700–1800°С. Это приводит к релаксации механических напряжений и полиморфным превращениям в структуре поднитридного диоксида кремния с повышением энергии химической связи.

### 1 Термодинамика фазовых переходов в покрытии SiO<sub>2</sub>

Диоксид кремния SiO<sub>2</sub> является однокомпонентной системой со сложным полиморфизмом. В природе встречается одиннадцать кристаллических полиморфных модификаций и две стеклообразные формы кварца. Три главные полиморфные модификации диоксида кремния (модификации первого порядка) кварц, тридимит и кристобалит существенно различаются между собой по структуре и физико-химическим свойствам и, к тому же имеют низко- и высокотемпературные модификации.

Температурные границы фазовых переходов диоксида кремния впервые были установлены К.Н. Феннером (см. рисунок 1) [7]–[9]. Известно, что относительная скорость фазовых превращений для различных модификаций диоксида кремния может существенно меняться. Фазовые переходы между главными модификациями кварца ( $\alpha$ -кварц  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -тридимит,  $\alpha$ -тридимит  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -кристобалит), связанные с глубокой перестройкой кристаллической решетки, протекают очень медленно. Превращения между модификациями второго порядка ( $\alpha$ -кварц  $\leftrightarrow$   $\beta$ -кварц,  $\alpha$ -тридимит  $\leftrightarrow$   $\beta$ -тридимит  $\leftrightarrow$   $\gamma$ -тридимит), протекают с большими скоростями [10].

Скорость травления диоксида кремния во фторсодержащей плазме зависит от энергии

связи Si – O, которая, в свою очередь, зависит от кристаллографической структуры SiO<sub>2</sub>, т. е. его полиморфной модификации.

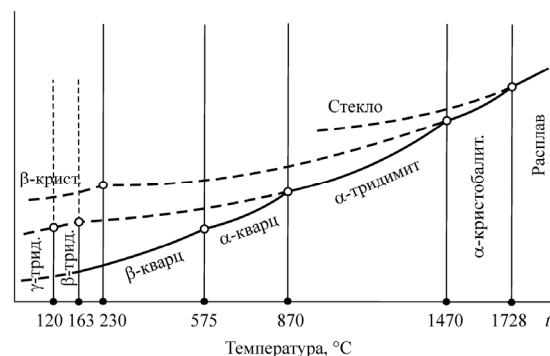


Рисунок 1.1 – Диаграмма Феннера состояния диоксида кремния [7], [9]

Наличие высоких растягивающих напряжений в ФС нитрида кремния компенсируется высокими сжимающими напряжениями в ПС диоксида. В результате такой суперпозиции, обычно наблюдаемые полиморфные модификации диоксида, такие как кристобалит и тридимит, превращаются в наиболее плотный стишовит. Для образования стишовита требуются высокие температуры и давления порядка 16–18 ГПа, что существенно меньше фактической величины механических напряжений в пленке нитрида кремния. Кристобалит и тридимит также присутствуют в ПС SiO<sub>2</sub>, однако они располагаются преимущественно вблизи границы с кремнием и составляют лишь небольшую часть (до 3%) объема ПС. Некоторую долю объема занимает также высокобарическая модификация коэзит, который, однако, по плотности ближе к тридимиту, нежели к стишовиту. Стишовит вследствие большей плотности по сравнению с другими полиморфными модификациями диоксида более устойчив к воздействию плавиковой кислоты, однако в то же время он характеризуется заметно меньшей энергией связи Si – O, что делает его менее устойчивым к воздействию фторсодержащей плазмы в процессе ПХТ. Так, молярная энтальпия  $\Delta H_0$  химической связи Si – O в ряду кристобалит – тридимит – коэзит – стишовит принимает следующие значения: 908,0 – 905,2 – 905,9 – 861,5 кДж/моль [11]. В то же время величина энтальпии (энергии связи)  $\Delta H_0$  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составляет 787,8 кДж/моль [3]. Т. е. энергия связи Si – O в стишовите является промежуточной величиной между энергией связи Si – O в тридимите и энергией связи Si – N в нитриде. А поскольку приграничная с нитридом область диоксида кремния представлена в основном стишовитом, то очевидным направлением повышения селективности травления нитрида кремния по отношению к его диоксиду является обеспечение

условий для полиморфного превращения стишювита в другие модификации с большей энергией связи.

## 2 Обоснование технологических режимов и разработка модели

Исходный монокристаллический кремний является прозрачным в ИК диапазоне. Термообработанный кремний содержит большое количество точечных дефектов, являющихся центрами поглощения. Поэтому кремниевые пластины, на которых сформированы топологические элементы с использованием термообработки, практически непрозрачны. Энергия ИК излучения формирует тепловой источник на поверхности. При использовании излучения большей длины волны кремниевая подложка соответственно прогревается на бóльшую глубину. В этом случае для достижения сравнимого положительного эффекта требуется пропорциональное увеличение мощности излучателей, что экономически нецелесообразно [5], [6].

Источники ближнего ИК излучения широко распространены и используются в технологиях микроэлектроники. К ним, в частности, относятся галогенные кварцевые лампы, дающие максимум излучения на длине волны порядка 1,1 мкм. Невысокая глубина поглощающей области приводит к концентрации поглощенной энергии в активной области полупроводниковой структуры, не затрагивая объем кремниевой пластины. Однако в связи с высокой теплопроводностью кремния эта поглощенная энергия довольно быстро распределяется по всему объему, приводя к быстрому охлаждению поверхностного слоя. Поэтому импульс ИК излучения должен быть достаточно мощным для достижения требуемого эффекта в активной области и достаточно коротким, чтобы предотвратить нагрев всего объема пластины. Только в этом случае достигается эффект релаксации напряжений с соответствующими структурно-фазовыми изменениями и эффект «заковки» генерируемых и высвобождаемых точечных дефектов, стабилизирующих достигнутое состояние.

Оценку необходимых режимов ИК предобработки можно осуществить методами математического моделирования. Для этого решается нестационарная нелинейная задача теплопроводности в трехслойной системе «Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – SiO<sub>2</sub> – Si», которая представлена системой дифференциальных уравнений:

$$c_1(T_1)\rho(T_1)\frac{\partial T_1}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_1(T_1)\frac{\partial T_1}{\partial x}\right); \quad (2.1)$$

$$c_2(T_2)\rho(T_2)\frac{\partial T_2}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_2(T_2)\frac{\partial T_2}{\partial x}\right); \quad (2.2)$$

$$c_3(T_3)\rho(T_3)\frac{\partial T_3}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_3(T_3)\frac{\partial T_3}{\partial x}\right). \quad (2.3)$$

В формулах: индекс «1» – для Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, «2» – для SiO<sub>2</sub>, «3» – кремниевая подложка;  $c$ ,  $\rho$  и  $\lambda$  – теплоёмкость, плотность и теплопроводность материалов, зависящие от температуры  $T$ . Теплообмен по механизму теплопроводности происходит вдоль координаты  $x$  вглубь трёхслойной системы, как это показано на рисунке 2.1.

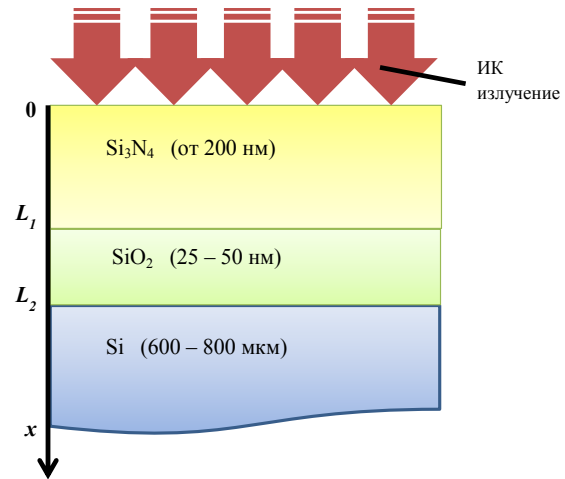


Рисунок 2.1 – Схема математической модели воздействия ИК излучения на трёхслойную систему «Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – SiO<sub>2</sub> – Si»

При этом на границах раздела фаз «0» и «L<sub>3</sub>» реализованы граничные условия II и I рода:

$$x = 0: -\lambda_1(T_1)\frac{\partial T_1}{\partial x} = q; \quad (2.4)$$

$$x = L_3: T_3(L_3) = T_0, \quad (2.5)$$

где  $L_3$  – координата граница раздела «Si – низкий вакуум», на рисунке 2.1 не обозначена, т. к. кремниевую подложку можно считать полубесконечной;  $q = E / \tau$  – плотность мощности теплового источника, на поверхности нитрида кремния ИК излучением. Уравнение (2.5) отвечает условию теплоизоляции нижней границы системы.

На границах раздела фаз «Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – SiO<sub>2</sub>» ( $x = L_1$ ) и «SiO<sub>2</sub> – Si» ( $x = L_2$ ) реализованы граничные условия IV рода, отвечающие требованию неразрывности теплового потока и равенству температур по обе стороны указанной границы:

$$x = L_1: \lambda_2(T_2)\frac{\partial T_2}{\partial x} = \lambda_1(T_1)\frac{\partial T_1}{\partial x}, \quad T_1(L_1) = T_2(L_1), \quad (2.6)$$

$$x = L_2: \lambda_2(T_2)\frac{\partial T_2}{\partial x} = \lambda_3(T_3)\frac{\partial T_3}{\partial x}, \quad T_2(L_2) = T_3(L_2). \quad (2.7)$$

## 3 Анализ результатов моделирования

Представленную систему дифференциальных уравнений (2.1)–(2.3) с граничными условиями (2.4)–(2.7) можно аппроксимировать конечно-разностной схемой, выполненной с первым

порядком точности по времени  $t$  и вторым по координатам  $x$ . При этом была выбрана неявная разностная схема, поскольку она является наиболее устойчивой при уменьшении разностного шага по времени [12].

Учёт зависимостей теплофизических параметров тонких слоёв нитрида и диоксида кремния от термодинамической температуры реализован в линейном приближении с учётом результатов полученных в [13] и [14]. А именно:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4} &= 7,9 + 0,0148 \cdot T \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}, \\ \rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} &= 1534 + 0,218 \cdot T \text{ кг/м}^3, \\ \lambda_{\text{SiO}_2} &= 1,087 + 0,0003 \cdot T \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}, \\ \rho_{\text{SiO}_2} &= 1935 + 0,15 \cdot T \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

В среде Mathcad были разработаны файлы-сценарии для динамического моделирования температурного поля в представленной трёхслойной системе (рисунок 2.1). Это позволяет получать данные о термодинамической температуре в произвольной точке системы, а значит, в частности, указывать вероятность фазового перехода в диоксиде кремния. Таким образом прогнозировать скорости его последующего травления во фторсодержащей плазме. В представленной модели можно варьировать следующие основные параметры: плотность энергии в импульсе  $E$ , длительность  $\tau$  и количество импульсов ИК излучения, толщину каждого из слоёв.

На рисунке 3.1 представлено расчётное распределение температуры по глубине слоёв нитрида и диоксида кремния для различных длительностей экспозиции  $\tau$ .

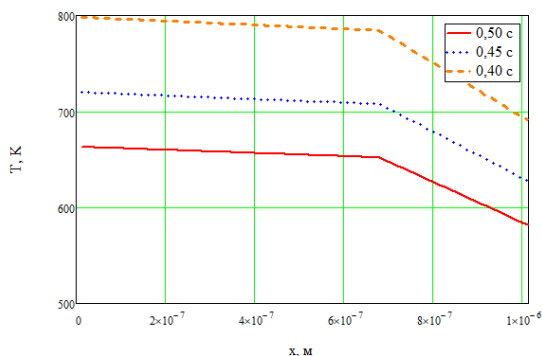


Рисунок 3.1 – Распределение температуры по глубине слоёв  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  для плотности энергии

Как видно из рисунка 3.1 изменение температуры  $\Delta T$  по толщине слоя  $\text{SiO}_2$  составляет порядка 45–50 К, в отличие от слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$  где изменение температуры незначительно (не превышает 9%). Это говорит о том, что воздействие ИК излучения на ПС более эффективно, чем на ФС, а значит, способно инициировать фазовые превращения именно в  $\text{SiO}_2$ , существенно не влияя на свойства ФС.

На рисунке 3.2 представлена зависимость двухслойной системы ФС и ПС от плотности

энергии в импульсе  $E$  при фиксированной длительности импульса  $\tau = 0,5$  с.

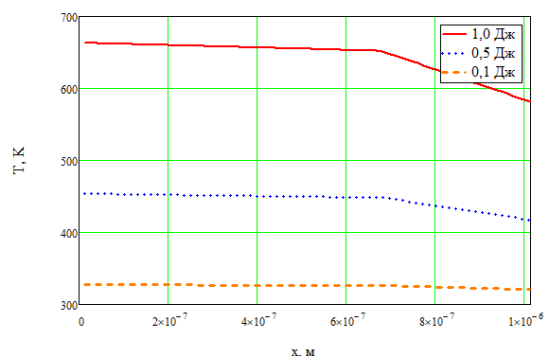


Рисунок 3.2 – Распределение температуры по глубине слоёв  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  для длительности импульса  $\tau = 0,5$  с и плотностей энергии в импульсе  $E$  в диапазоне 0,1–1,0 Дж/см<sup>2</sup>

Анализируя результаты моделирования, представленные, например, на рисунках 3.1 и 3.2 можно утверждать, что вариация таких параметров ИК излучения как плотность энергии в импульсе  $E$  и длительность импульса  $\tau$  позволяет эффективно влиять на фазовые переходы в ПС  $\text{SiO}_2$ . В частности показано, что для достижения в ПС температур порядка 1500 К, характерных для фазового перехода стишовита в кристобалит, необходимы плотности энергии  $E = 0,80$ – $0,85$  Дж/см<sup>2</sup> при длительности импульса излучения  $\tau = 0,25$ – $0,20$  с.

### Заключение

Представленная в работе математическая модель температурного поля, сформированного под действием ИК излучения, позволяет установить необходимые значения технологических параметров, таких как плотность энергии в импульсе  $E$  и длительность импульса  $\tau$  для формирования заданного фазового состава в подслое  $\text{SiO}_2$  и последующей оптимизации процессов плазмохимического травления в технологиях микроэлектроники.

### 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. *Кислый, П.С.* Кремния нитрид / П.С. Кислый // Химическая энциклопедия. – Москва: «Советская энциклопедия», 1990. – Т. 2. – С. 519.
4. *Мильвидский, М.Г.* Кремний. / М.Г. Мильвидский // Химическая энциклопедия. – Москва: «Советская энциклопедия», 1990. – Т. 2. – С. 508–509.
5. *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. – Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. – Минск, 2019. – С. 293–294.

6. *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.

7. *Бобкова, Н.М.* Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебник / Н.М. Бобкова. – Минск: Высшая школа, 2007. – 301 с.

8. *Будников, П.П.* Кварцевая керамика / П.П. Будников, Ю.Е. Пивинский // *Успехи химии*. – 1967. – Т. 36, № 3. – С. 511–542.

9. *Влияние термической обработки на фазовый состав диоксида кремния* / А.С. Будина, К.И. Гагарина, А.Л. Габов, А.А. Миронова // *Прикладная фотоника*. – 2018. – Т. 5, № 1–2. – С. 22–31

10. *Физическая химия*. Глава 15. Термодинамика фазовых равновесий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://bookonlime.ru/node/872#\\_idTextAnchor005](https://bookonlime.ru/node/872#_idTextAnchor005). – Дата доступа: 21.07.2023.

11. *Сахаров, В.В.* Кремния диоксид / В.В. Сахаров // *Химическая энциклопедия*. – 1990. – Москва: «Советская энциклопедия», 1990. – Т. 2. – С. 517–518.

12. *Кузнецов, Г.В.* Разностные методы решения задач теплопроводности: учебное пособие / Г.В. Кузнецов, М.А. Шеремет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 172 с.

13. *Теплофизические свойства керамик на основе нитрида кремния при высоких температурах* / А.В. Смотрицкий, В.Е. Зиновьев, А.А. Старостин, И.Г. Коршунов, В.Я. Петровский // *Теплофизика высоких температур*. – 1996. – Т. 34, № 4. – С. 546–550.

14. *Исследование теплофизических свойств керамических материалов на основе оксида кремния* / Е.Ю. Подшибякина, А.И. Новиков, А.А. Черкашин, Д.С. Медушевский, О.А. Суханова // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. – 2017. – Т. 2. – С. 820–822.

Поступила в редакцию 16.08.2023.

#### Информация об авторах

Куто Александр Николаевич – к.т.н., доцент

Емельянов Виктор Викторович – аспирант

Емельянов Виктор Андреевич – д.т.н., профессор