



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2022-20-1-48-54>

*Оригинальная статья / Original paper*

УДК 621.3.049.774

## ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ НИТРИДА КРЕМНИЯ СЕЛЕКТИВНЫМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

В.В. ЕМЕЛЬЯНОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
(г. Минск, Республика Беларусь)*

*Поступила в редакцию 16 августа 2021*

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2022

**Аннотация.** В настоящее время с развитием нанотехнологий плазмохимическое травление остается практически единственным инструментом для переноса рисунка интегральной схемы в маскирующем слое в материал подложки благодаря тому, что точность переноса рисунка соизмерима с размером ионов травящих газов. Требования к плазменной технологии: допустимые дефекты, селективность (избирательность к материалу), управление шириной линии, однородность травления становятся все более жесткими и, как следствие, более сложными в реализации. Для повышения скорости и селективности плазмохимического травления пленок нитрида кремния при обработке в плазме газовой смеси, состоящей из фторсодержащего газа и кислорода, в качестве фторсодержащего газа использован гексафторид серы с концентрацией 70–91 об.% при концентрации кислорода 9–30 об.%.

**Ключевые слова:** нитрид кремния, плазмохимическое травление, газовая смесь.

**Конфликт интересов.** Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

**Для цитирования.** Емельянов В.В. Формирование функциональных слоев нитрида кремния селективным плазмохимическим травлением. Доклады БГУИР. 2022; 20(1): 48-54.

## FORMATION OF FUNCTIONAL SILICON NITRIDE LAYERS BY SELECTIVE PLASMOCHEMICAL ETCHING

VICTOR V. EMELYANOV

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Belarus)*

*Submitted 16 August 2021*

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2022

**Abstract.** At present, with the development of nanotechnology, plasma-chemical etching remains practically the only tool for transferring an integrated circuit pattern in a masking layer to a substrate material due to the fact that the pattern transfer accuracy is comparable to the size of etching gas ions. Requirements for plasma technology: permissible defects, selectivity (material selectivity), line width control, etching uniformity are becoming more stringent and, as a consequence, more difficult to implement. To increase the rate and selectivity of plasma-chemical etching of silicon nitride films during plasma processing of a gas mixture consisting of both

a fluorine-containing gas and oxygen, sulfur hexafluoride with a concentration of 70–91 vol.% was used as a fluorine-containing gas with an oxygen concentration of 9–30 vol.%.

**Keywords:** silicon nitride, plasma-chemical etching, gas mixture.

**Conflict of interests.** The author declares no conflict of interests.

**For citation.** Emelyanov V.V. Formation of Functional Silicon Nitride Layers by Selective Plasmochemical Etching. Doklady BGUIR 2022; 20(1): 48-54.

## Введение

Прогрессирующее уменьшение топологических размеров элементов полупроводниковых приборов и рост степени интеграции интегральных микросхем (ИС), в том числе с целью экономии площади кристаллов на пластинах монокристаллического кремния, вызывает необходимость постоянного совершенствования технологий микроэлектроники. С развитием нанотехнологий плазмохимическое травление является практически единственным инструментом для переноса рисунка ИС в маскирующем слое в материал подложки благодаря тому, что точность переноса рисунка соизмерима с размером ионов травящих газов. Требования к плазменной технологии, такие как наличие дефектов, селективность травления, управление шириной линии, однородность травления, становятся все более жесткими и, как следствие, более сложными в реализации.

Плазмохимическое травление пленок нитрида кремния проводят в газовых смесях, состоящих из хладона и кислорода при следующем соотношении компонентов: хладон – 7 л/ч, кислород – 0,6 л/ч при рабочем давлении  $20 \pm 5$  Па и скорости травления  $35 \pm 5$  нм/мин [1]. Данный процесс характеризуется значительной неопределенностью режима травления, которая зависит от типа используемого хладона. Поскольку хладонов существует более 20 видов, отличающихся между собой количеством атомов углерода, водорода, а также количеством и конкретным типом атомов галогенов и строением углеродной цепи (цепные, циклические), то селективность травления по отношению к  $\text{SiO}_2$  в данном случае остается величиной неопределенной. Более эффективен способ реактивно-ионного травления нитрида кремния в плазме газовой смеси  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ -Ar- $\text{O}_2$  при следующем соотношении компонентов, об. %: 38–47 %  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ , 4–8 %  $\text{O}_2$  и 45–58 % Ar. Процесс травления проводят при плотности мощности высокой частоты 0,2–0,7 Вт/см<sup>2</sup> и при давлении в реакторе 1–8 Па [2].

Данный процесс характеризуется невысокой селективностью травления нитрида кремния, полученного химическим осаждением из парогазовой фазы, к диоксиду кремния, используемому в качестве подслоя при формировании маски для локального окисления кремния [3]. Достигнутые значения селективности составляют в лучшем случае 1,8:1. При этом существенно снижается скорость травления и ухудшается профиль боковых стенок формируемого рисунка: вследствие повышения изотропности травления появляется существенный подтрав под фоторезистивную маску, приводящий к невоспроизводимости линейных размеров формируемых топологических элементов ИС. Так, для пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 200 нм величина бокового подтрава достигает 100 нм и более, что неприемлемо для ИС с субмикронными проектными нормами.

Одним из способов повышения анизотропии травления является использование фтороуглеродов с большим содержанием атомов углерода в молекуле, в частности замена  $\text{CHF}_3$  на  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ . Однако при этом снижается скорость травления нитрида, так как полимер, образующийся из фтороуглерода под воздействием плазмы, осаждается преимущественно на его поверхности, что повышает относительную скорость травления диоксида и снижает селективность травления. Повышение степени анизотропии травления также достигается повышением подаваемой мощности, однако в данном случае это приводит к другому нежелательному эффекту – возникновению канавок, иначе микротренчей (англ. «microtrench»), в диоксиде кремния вдоль вытравливаемого профиля в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  за счет отражения тонов, бомбардирующих поверхность, от боковых стенок вытравливаемого профиля. Наличие таких канавок при формировании локального оксида кремния приводит к повышению дефектности

подложки по краю локального SiO<sub>2</sub> и ухудшению качества изоляции элементов ИС [4].

Таким образом, недостатками существующих процессов плазмохимического травления являются невысокая селективность травления Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученного химическим осаждением из парогазовой фазы, по отношению к термическому SiO<sub>2</sub> и низкая анизотропия процесса травления, которые в совокупности приводят к невысокому качеству формируемой нитридной маски [5, 6]. Данная статья посвящена повышению скорости и селективности плазмохимического травления пленок нитрида кремния при формировании функциональных слоев в ИС с субмикронными проектными нормами.

### Методика селективного плазмохимического травления

Для повышения качества фотолитографического рисунка в нитриде кремния, полученного химическим осаждением из парогазовой фазы, увеличения скорости и селективности травления нитрида кремния и предотвращения образования полимера на его поверхности при плазмохимическом травлении пленок нитрида кремния в плазме газовой смеси, состоящей из фторсодержащего газа и кислорода, в качестве фторсодержащего газа использован гексафторид серы с концентрацией 70–91 об.% при концентрации кислорода 9–30 об.% соответственно. Травление проводили при плотности мощности плазмы 0,2–0,4 Вт/см<sup>2</sup> и давлении в реакторе 4–8 Па.

Гесафторид серы SF<sub>6</sub> (элегаз) является безуглеродным источником фтора в плазме. Отсутствие углерода гарантирует отсутствие образования полимера. Сера не склонна к образованию осадка ввиду ее выгорания с образованием летучего диоксида SO<sub>2</sub> благодаря присутствию в плазме кислорода. Суммарную химическую реакцию процесса травления нитрида кремния в этом случае можно записать в следующем виде:



Суммарную химическую реакцию процесса травления диоксида кремния можно записать так:



Продукты реакции в обоих случаях летучи и откачиваются из реактора. Однако скорость реакции (2) заметно ниже. 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 поэтому характеризуются большей энергией. В случае же 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.

Таким образом, селективность травления нитрида кремния по отношению к его диоксиду по сравнению с прототипом возрастает за счет отсутствия осаждения фторуглеродного полимера на поверхности нитрида. Содержание элегаза в газовой смеси выбрано на основании экспериментальных данных. При его содержании менее 70 об.% количество образующихся радикалов фтора мало для получения технологически приемлемой скорости травления, а при содержании более 91 об.% значительно снижается селективность вследствие уменьшения содержания кислорода. Поскольку рабочая атмосфера состоит только из элегаза с кислородом, то изменение содержания кислорода приводит к симметричным изменениям содержания элегаза, и его концентрация выбрана именно на этом основании.

Выбор плотности мощности плазмы и рабочего давления в камере основан также на экспериментальных данных. При плотности мощности менее 0,2 Вт/см<sup>2</sup> существенно снижается анизотропность процесса травления и скорость травления Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, возникает существенный боковой подтрав пленки под маску фоторезиста, снижается точность воспроизведения размеров топологических элементов ИС. При плотности мощности более 0,4 Вт/см<sup>2</sup> в диоксиде кремния вдоль вытравливаемых границ нитрида появляются канавки

(микротренчи), обусловленные отражением радикалов от стенок вытравливаемого рисунка без дальнейшего увеличения степени анизотропии. Достигнутые значения угла наклона стенок в пленке нитрида составили 80–85 °С, что свидетельствует о высокой степени анизотропии травления.

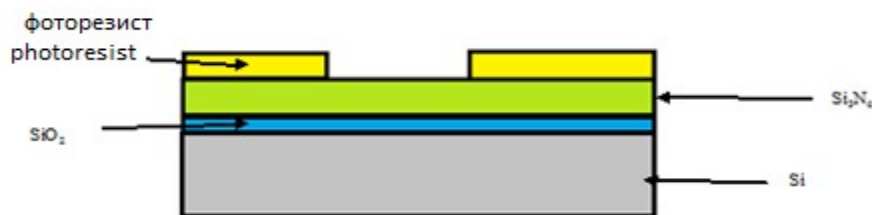
Рабочее давление в камере оказывает влияние на время жизни и концентрацию радикалов и, соответственно, на скорость травления. С одной стороны, понижение давления сопровождается увеличением времени жизни радикалов, что приводит к увеличению скорости травления, с другой – при этом возрастает вероятность образования микротренчей за счет увеличения длины пробега радикалов. Кроме того, при понижении давления пропорционально уменьшается и количество радикалов, что приводит к снижению скорости. Поэтому рабочее давление выбирают в каждом конкретном случае отдельно в зависимости от состава газовой смеси и электрических характеристик разряда. Применительно к предлагаемой газовой смеси при давлении менее 4 Па скорость травления оказывается ниже технологически приемлемой и приводит к подтраву в нижележащий слой, а при давлении более 8 Па снижается селективность травления и степень анизотропии. Это приводит к ухудшению качества получаемого фотолитографического рисунка. Таким образом, селективное плазмохимическое травление пленки нитрида кремния позволит повысить качество получаемого в ней фотолитографического рисунка за счет повышения селективности травления по отношению к диоксиду кремния, повышения точности воспроизведения размеров топологических элементов ИС и увеличения степени анизотропии травления.

Разработанный процесс реализован при изготовлении ИС типа IZ33567В. 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 методом термического окисления получали 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. Методами стандартной фотолитографии на поверхности полученных структур формировали маску фоторезиста, после чего структуры подвергали плазмохимическому травлению, режимы которого указаны в табл. 1. Травление осуществляли на установке плазмохимического травления GIR 260 S компании Alcatel (рис. 1).



Рис. 1. Установка GIR 260 S  
Fig. 1. Installation of the GIR 260 S

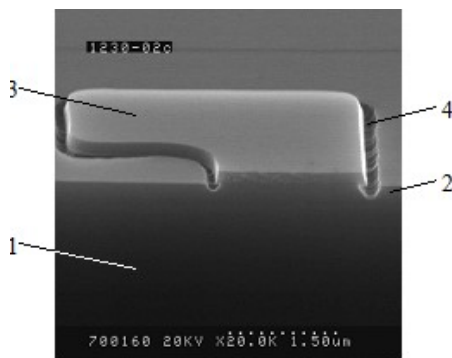
Сформированная структура  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$  представлена на рис. 2.



**Рис. 2.** Поперечное сечение сформированной структуры  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$   
**Fig. 2.** Cross section of the formed structure  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$

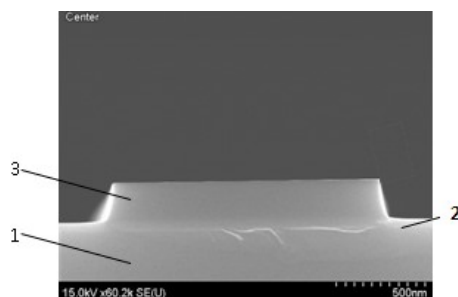
После удаления фоторезиста проводили контроль полученного фотолитографического рисунка на соответствие требованиям действующей на данное изделие технической документации. Годные по результатам контроля структуры запускали далее по маршруту. По окончании цикла изготовления кристаллов проводили контроль функционирования кристаллов.

Электронно-микроскопическое исследование на растровом электронном микроскопе (РЭМ) структуры  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$  после травления по существующему процессу представлено на рис. 3, а по разработанному – на рис. 4.



**Рис. 3.** РЭМ фото дефекта структуры  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$ : 1 – подложка кремния; 2 – слой диоксида кремния; 3 – топологические элементы слоя нитрида кремния; 4 – микротренчи  
**Fig. 3.** SEM photo of a structural defect  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$ : 1 – silicon substrate; 2 – silicon dioxide layer; 3 – topological elements of silicon nitride layer; 4 – microtrench coats

Из рис. 3 видно, что в слое диоксида кремния 2 образовались микротренчи 4, окружающие топологические элементы слоя нитрида кремния 3 по периметру. Микротренчи 4 при этом могут проникать на всю толщину слоя диоксида кремния 2, достигая при этом подложки кремния 1. При использовании предложенного процесса микротренчи не образуются (рис. 4). Стенки топологических элементов слоя нитрида кремния 3 при этом практически вертикальные, что свидетельствует о высокой анизотропии процесса травления, видимый затрав в слой диоксида кремния 2, расположенный на подложке кремния 1, отсутствует, что свидетельствует о высокой селективности травления. Скорость травления при плотности мощности ВЧ генератора 0,2–0,4 Вт/см<sup>2</sup> составила 0,8–1 Å/с, а селективность – 2,5–3,0 условные единицы.



**Рис. 4.** РЭМ фото структуры  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$  после травления: 1 – подложка кремния; 2 – слой диоксида кремния; 3 – топологические элементы слоя нитрида кремния  
**Fig. 4.** SEM photo of the structure  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$  after etching: 1 – silicon substrate; 2 – silicon dioxide layer; 3 – topological elements of silicon nitride layer

Результаты контроля полученных субмикронных структур приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Влияние режимов плазмохимического травления на качество фотолитографического рисунка в пленке нитрида кремния и выход годных ИС

**Table 1.** Influence of plasma-chemical etching regimes on the quality of photolithographic pattern in a silicon nitride film and the yield of suitable ICs

№ п/п number	Содержание элегаза, об.%, SF6 Gascontent, vol.%	Плотность мощности плазмы, Вт/см <sup>2</sup> Plasma power density, W / cm <sup>2</sup>	Давление в реакторе, Па Reactor pressure, Pa	Угол наклона стенок рисунка, град Angle of inclination of picture walls, degrees	Выход годных кристаллов, % Yield of good crystals	Примечание Note
1	60	0,33	5,0	80	85,3	Малая скорость травления Lowetchingrate
2	70	0,33	5,0	82	88,8	–
3	80	0,33	5,0	82	90,1	–
4	91	0,33	5,0	83	92,5	–
5	95	0,33	5,0	78	32,6	Снижение селективности, мелкие микротренчи Reducedselectivity, smallmicrotrenchcoats
6	80	0,15	5,0	55	–	Мелкие микротренчи, несоответствие размеров, партия забракована 100 % Small microtrench coats, size mismatch, batch of products rejected 100 %
7	80	0,20	5,0	84	92,6	–
8	80	0,40	5,0	85	91,8	–
9	80	0,45	5,0	83	–	Глубокие микротренчи, партия забракована 100 % Deepmicrotrenchcoats, batchrejected 100 %
10	80	0,33	3	75	43,1	Малая скорость травления, мелкие микротренчи Lowetchingrate, smallmicrotrenchcoats
11	80	0,33	4	80	91,0	–
12	80	0,33	8	82	94,3	–
13	80	0,33	10	67	33,6	Снижение селективности, мелкие микротренчи Reduced selectivity, small microtrench coat
14	Существующий процесс Existing process			70,6	53,7	Микротренчи Microtrench coats

Из таблицы видно, что предложенный процесс по режимам 7–8 и 11–12 позволяет повысить качество фотолитографического рисунка в пленке нитрида кремния за счет повышения степени анизотропии травления, отсутствия дефектов типа канавки (микротренчей) в подслое диоксида кремния. В конечном итоге это позволило повысить выход годных кристаллов на операции контроля функционирования ИС до 94 %.

## Заклучение

Для повышения качества фотолитографического рисунка в нитриде кремния, полученного химическим осаждением из парогазовой фазы, в процессе плазмохимического травления пленки нитрида кремния в плазме газовой смеси, состоящей из фторсодержащего газа и кислорода, при заданных плотности мощности плазмы и давлении в реакторе в качестве фторсодержащего газа использован гексафторид серы с концентрацией 70–91 об.% при концентрации кислорода 9–30 об.% соответственно, а обработку проводили при давлении в реакторе 4–8 Па. Это позволило повысить относительную скорость травления нитрида кремния за счет предотвращения образования полимера на его поверхности. Данный процесс может быть использован при изготовлении кристаллов ИС различного типа, например, биполярных, МОП (металл-оксид-полупроводник) и других.

## Список литературы

1. Обижаев Д.Ю. *Структура и свойства функциональных слоев нитрида кремния на различных стадиях их формирования в технологии устройств нано- и микросистемной техники*. Москва: МАТИ; 2008.
2. Бордусов С.В. *Плазменные СВЧ-технологии в производстве изделий электронной техники*. Под ред. А.П. Достанко. Минск: Бестпринт; 2002.
3. Григорьев Ф.И. *Плазмохимическое и ионное химическое травление в технологии микроэлектроники*. Москва: МГИЭИМ; 2003.
4. Абдуллаев Д.А., Зайцев А.А., Кельм Е.А. Селективное плазмохимическое травление нитрида кремния относительно оксида кремния. *Нано- и микросистемная техника*. 2014;2:17-19.
5. Неустроев С.А. Плазмохимические процессы микроэлектроники. *Электронная промышленность*. 1995;(4-5):89-91.
6. Достанко А.П., Бордусов С.В., Голосов Д.А., Завадский С.М., Колос В.В., Купо А.Н., Ланин В.Л., Лушакова М.С., Мадвейко С.И., Мельников С.Н., Петлицкий А.Н., Петухов И.Б., Солодуха В.А., Телеш Е.В. *Технологии субмикронных структур микроэлектроники*. Минск: Беларуская навука; 2018.

## References

1. Obizhaev D.Yu. [The structure and properties of functional layers of silicon nitride at different stages of their formation in the technology of devices of nano- and microsystem technology]. Moscow: MATI; 2008. (In Russ.)
2. Bordusov S.V. [Plasma microwave technologies in the production of electronic products]. Ed. by. A.P. Dostanko. Minsk: Bestprint; 2002. (In Russ.)
3. Grigoriev F.I. [Plasma-chemical and ion-chemical etching in microelectronic technology]. Moscow: MGIEiM; 2003. (In Russ.)
4. Abdullaev D.A., Zaitsev, A.A., Kelm, E.A. [Selective plasma-chemical etching of silicon nitride relative to silicon oxide]. *Nano- and microsystem techniques*. 2014;2:17-19. (In Russ.)
5. Neustroev S.A. [Plasma chemical processes of microelectronics]. *Electronic industry*. 1995;(4-5):89-91. (In Russ.)
6. Dostanko A.P., Bordusov S.V., Golosov D.A., Zavadskij S.M., Kolos V.V., Kupo A.N., Lanin V.L., Lushakova M.S., Madvejko S.I., Mel'nikov S.N., Petlickij A.N., Petuhov I.B., Soloduha V.A., Telesh E.V. *Technologies of submicron structures of microelectronics*. Minsk: Belarusian Science; 2018. (In Russ.)

### Сведения об авторах

Емельянов В.В., аспирант кафедры электронной техники и технологии Белорусского университета информатики и радиоэлектроники.

### Information about the authors

Emelyanov V.V., Ph.D. student at the Department of Electronic Engineering and Technology of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

### Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники;  
тел. +375-29-688-75-76;  
e-mail: emeljnov@bk.ru  
Емельянов Виктор Викторович

### Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovki st., 6,  
Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics;  
tel. +375-29-688-75-76;  
e-mail: emeljnov@bk.ru  
Emelyanov Viktor Viktorovich