

LITERATURA

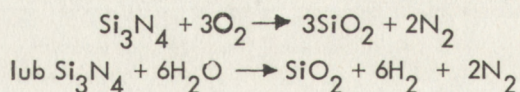
1. Wirtt A.F., Gatos H.: Journal of Electrochemical Society, 115, No 1, s. 70, 1968.
 2. Osocha J., Płacheta T.: Opracowanie metody pomiaru oporu elektrycznego monokryształów produktu P w temperaturze -50°C /nie publikowane/, sprawozdanie ZD 1969.
 3. Szponder W., Płacheta T., Kaleńska B., Sasnowski J.: Opracowanie technologii otrzymywania monokryształów germanu dla celów kontroli polikryształu, metodą Czochralskiego /nie publikowane/, sprawozdanie ZD 1970 r.
 4. Płacheta T., Osocha J.: Opracowanie metody pomiaru czasu życia nośników prądu metodą fotoprzewodnictwa w monokryształach samoistnych /nie publikowane/, sprawozdanie ZD 1970 r.
 5. Płacheta T., Osocha J.: Opracowanie metody pomiaru dyslokacji w monokryształach samoistnych produktu P, /nie publikowane/, sprawozdanie ZD 1970 r.
 6. Płacheta T., Data A.: Badanie niejednorodności i naprężeń w monokryształach germanu /nie publikowane/, referat ZD 1971 r.
-

Irena SKRZYNECKA

Zakład Technologii Dyfuzji ITE

Badanie maskowania procesu termicznego utleniania krzemu przez chemicznie osadzone warstwy azotku krzemu

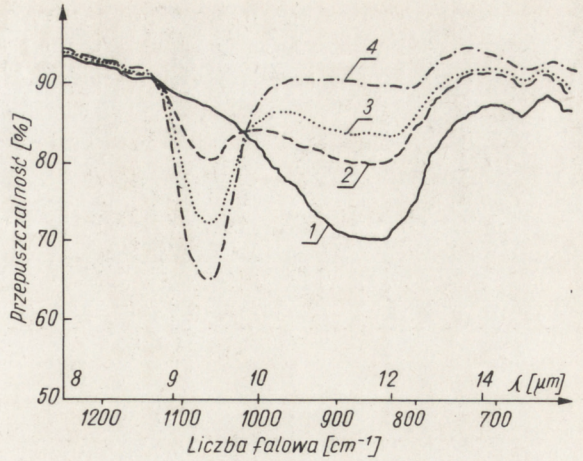
Amorficzne warstwy azotku krzemu Si_3N_4 , stosowane w technologii wytwarzania półprzewodnikowych układów scalonych, są niejednokrotnie poddawane procesom termicznym, prowadzonym w atmosferach utleniających. Azotek krzemu maskuje dyfuzję tlenu oraz pary wodnej, następuje jednak przy tym powolne utlenianie Si_3N_4 , zgodnie z reakcją [1]:



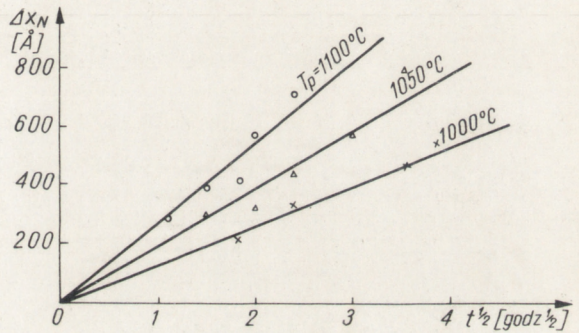
Właściwości warstw Si_3N_4 /m.in. również zdolności maskujące/ silnie zależą od technologii ich wytwarzania [6]. Określenie szybkości utleniania oraz grubości warstwy Si_3N_4 wystarczającej do zamaskowania danego procesu utleniania jest szczególnie istotne w przypadku stosowania cienkich warstw azotku krzemu w technologiach typu PLANOX lub izoplanarnej [2] do selektywnego utleniania krzemu w celu wytworzenia izolacji tlenkowej. Wykorzystanie warstw Si_3N_4 do utleniania uprzednio podtrawionego krzemu jedynie w wybranych obszarach płytki umożliwia ponadto wyeliminowanie

Rys.3. Widma pochłaniania promieniowania w zakresie podczerwieni: 1/ w warstwie Si_3N_4 , $x_N=1170\text{\AA}$, $n=1,8$, oraz w tej samej warstwie Si_3N_4 , po kolejnych procesach utleniania $T_p=1100^\circ\text{C}$ w różnych czasach:

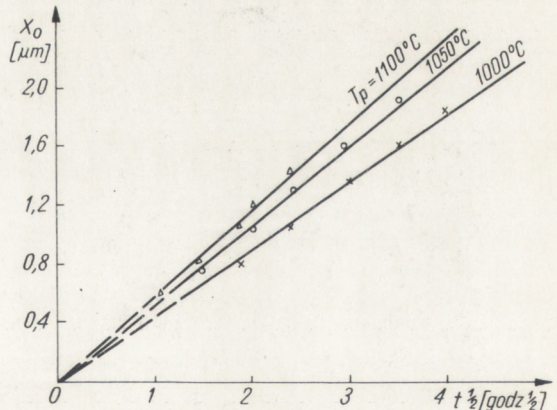
2/ $t = 1$ godz. 15 min,
 3/ $t = 3$ godz. 15 min,
 4/ $t = 5$ godz. 45 min.

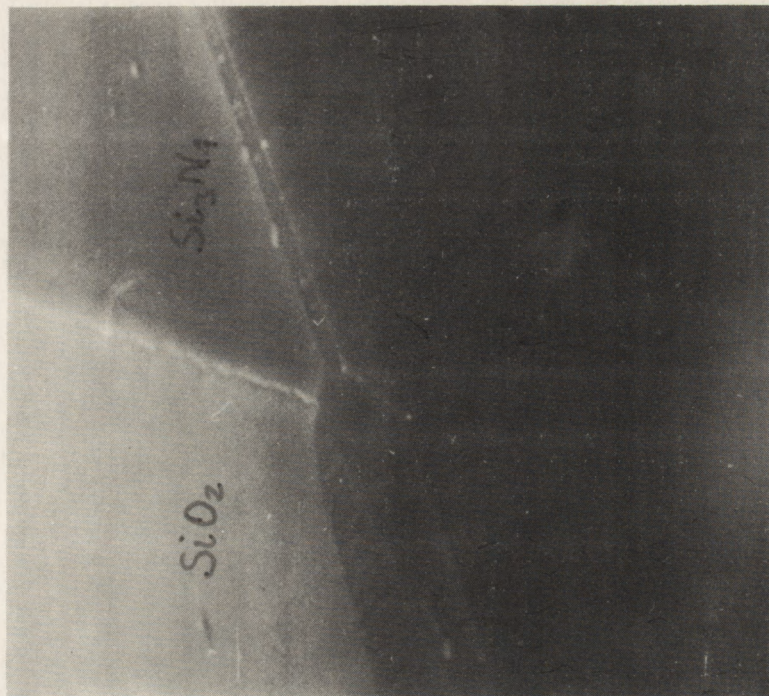
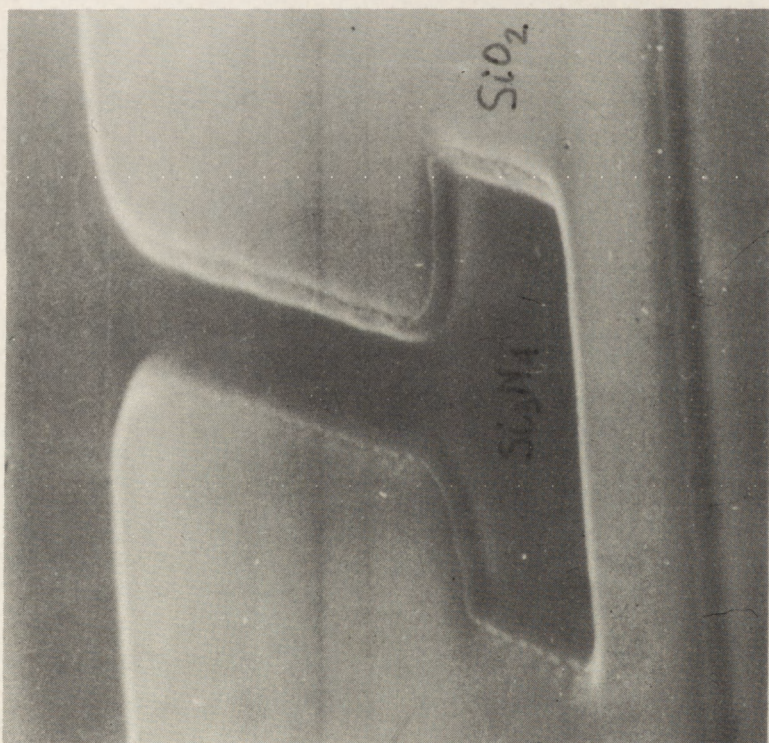


Rys.4. Różnica grubości warstwy Si_3N_4 przed i po procesie utleniania termicznego w funkcji czasu utleniania.



Rys.5. Charakterystyki termicznego utleniania krzemu prowadzonego w atmosferze wilgotnego tlenu $T_{\text{H}_2\text{O}} = 95^\circ\text{C}$.





a

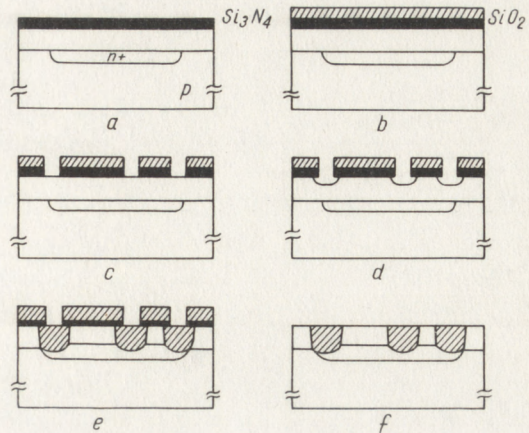
b

Rys. 6. Fragment struktury po selektywnym utlenianiu krzemu:
a/ widok ogólny /powiększenie 6000 x/, b/ przełom przez strukturę /powiększenie 7000 x/

dużych nierównomierności powierzchni struktury. Na rys. 1 przedstawiono schematy-
cznie fragmenty technologii wytwarzania izolacji tlenkowej na przykładzie technolo-
gii izoplanarnej.

Rys.1. Schemat technologii wytwarza-
nia izolacji tlenkowej:

a/ osadzanie warstwy Si_3N_4 na podło-
żu krzemowym z wdyfundowaną warst-
wą n^+ , zagrzebaną pod cienką warst-
wą epitakcjonalną,
b/ osadzanie tlenku pirolitycznego,
c/ fotolitograficzne wytrawianie w
warstwie Si_3N_4 obszarów izolacji,
d/ selektywne podtrawianie krzemu,
e/ termiczne utlenianie krzemu w ob-
szarach pozbawionych azotku,
f/ usunięcie azotku z całego obszaru
płytki.



Zastąpienie stosowanej powszechnie izolacji dyfuzyjnej przez izolację tlenkową
pozwała m.in. na polepszenie jakości izolacji, zmniejszenie pojemności pasożytni-
czych oraz na zwiększenie skali integracji układów scalonych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań maskowania termicznego utleniania
krzemu przez warstwy azotku krzemu, przeprowadzonych metodą pomiaru grubości
warstw x_N przed i po procesie utleniania.

Warstwy azotku o grubości x_N ok. 1300\AA wytwarzano na krzemowych podłożach
metodą chemicznego osadzania w wyniku reakcji silanu z bezwodnym amoniakiem
prowadzonej w atmosferze wodoru, w temperaturze 850°C [3,4]. Stężenie silanu
w mieszaninie reagującej wynosiło 0,01%, a amoniaku 2%. Procesy utleniania prowa-
dzono w atmosferze wilgotnego tlenu /temperatura płuczki wynosiła 95°C / w trzech
różnych temperaturach /stosowano temperatury podłoża $T_p = 1000, 1050$ i 1100°C /.

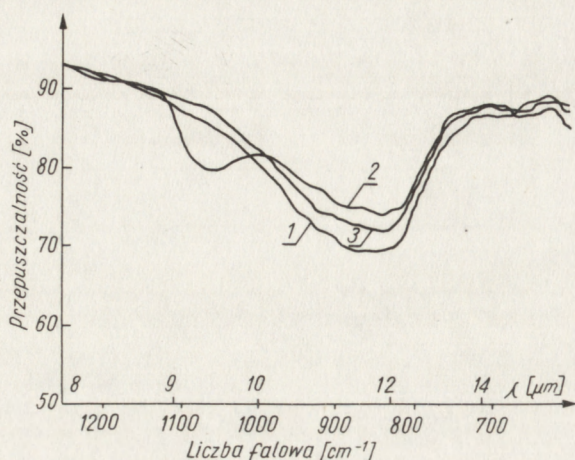
W procesie termicznego utleniania na powierzchni Si_3N_4 powstaje warstwa SiO_2 .
Jednocześnie grubość warstwy azotku ulega zmniejszeniu. Tworzenie się warstwy
 SiO_2 na powierzchni azotku można łatwo sprawdzić za pomocą pomiaru widma pochłan-
iania promieniowania podczerwonego w płytce przed i po procesie utleniania [5].
Na rys.2 przedstawiono trzy krzywe absorpcji promieniowania podczerwonego :
1. dla płytki Si pokrytej warstwą Si_3N_4 , 2. dla tej samej płytki po procesie utleniania
/i strawnieniu warstwy SiO_2 ze spodu/ oraz 3. dla tej samej płytki po strawnieniu tlenku
z powierzchni Si_3N_4 .

W przypadku płytki z warstwą Si_3N_4 poddanej procesowi utleniania łatwo można
zauważyć wystąpienie pasma pochłaniania charakterystycznego dla wiązań Si-O
/ $\lambda \sim 9 \mu\text{m}$ / oraz brak tego pasma w przypadku dwóch pozostałych płytek.

Szybkości utleniania warstw Si_3N_4 określano w następujący sposób:

1/ mierzono elipsometrem grubości x_N oraz współczynnik załamania n warstw Si_3N_4 ,

- 2/ zdejmowano widmo pochłaniania promieniowania podczerwonego,
- 3/ utleniano płytki kolejno w coraz dłuższych czasach,
- 4/ strawiano warstwę SiO_2 z "dolnej" powierzchni płytki maskując jej "górną" powierzchnię,



Rys.2. Widma pochłaniania promieniowania w zakresie podczerwieni:

- 1/ w warstwie Si_3N_4 , $x_{\text{N}}=1300\text{Å}$, $n = 1.82$,
- 2/ w tej samej warstwie Si_3N_4 po procesie utleniania / $T_p=1000^\circ\text{C}$ /,
- 3/ w tej samej warstwie Si_3N_4 po strawieniu warstwy tlenku z powierzchni azotku krzemu.

nych utlenieniach w coraz dłuższych czasach płytek z warstwą Si_3N_4 . W miarę wzrostu czasu utleniania można zaobserwować wzrost natężeń pasm absorpcji charakterystycznych dla warstw SiO_2 / $\lambda \sim 9 \mu\text{m}$ / oraz spadek natężeń pasm absorpcji związanych z warstwą Si_3N_4 / $\lambda \sim 11,5 \mu\text{m}$ /.

Na rys. 4 przedstawiono różnicę grubości warstwy Si_3N_4 przed i po procesie utleniania w funkcji czasu utleniania, a na rys. 5, dla porównania, charakterystyki utleniania termicznego krzemu nie pokrytego warstwą azotku krzemu.

Z załączonych wykresów wynika, że np. warstwa azotku krzemu o grubości $x_{\text{N}} \leq 1000 \text{Å}$ skutecznie maskuje proces utleniania prowadzony w wilgotnym tlenie, w temperaturze $T_p=1100^\circ\text{C}$, w czasie którego $x_{\text{O}}=1,8 \mu\text{m}$. Do skutecznego maskowania procesu utleniania prowadzonego w temperaturze $T_p=1000^\circ\text{C}$, w którym $x_{\text{O}}=1,8 \mu\text{m}$ wystarcza warstwa Si_3N_4 o nieco mniejszej grubości $x_{\text{N}} \leq 800 \text{Å}$, jednak czas procesu utleniania jest w tym przypadku prawie dwukrotnie dłuższy.

Skuteczność maskowania utleniania przez warstwę azotku kontrolowano przy pomocy analizującego mikroskopu elektronowego. Na rys. 6 przedstawiono zdjęcie fragmentu płytki krzemowej z wytrawionymi oknami w warstwie azotku / $x_{\text{N}}=1300\text{Å}$ / po procesie utleniania termicznego / $T_p=1050^\circ\text{C}$, $x_{\text{O}}=14500\text{Å}$ / oraz zdjęcie przełomu przez tę strukturę.

- 5/ ponownie zdejmowano widmo pochłaniania,
- 6/ strawiano warstwę SiO_2 wytworzoną na warstwie Si_3N_4 ,
- 7/ zdejmowano po raz trzeci widmo pochłaniania,
- 8/ mierzono n oraz x_{N} warstw Si_3N_4 .

Pomiary współczynnika załamania i widma pochłaniania wykonywano w celu skontrolowania, czy z powierzchni krzemu pokrytej warstwą Si_3N_4 całkowicie strawiono warstwę SiO_2 . Trawienie to prowadzono w mieszance do trawienia tlenków o następującym składzie: 1230g NH_4F , 450 ml HF , 220 ml CH_3COOH , 1770 ml H_2O . Sprawdzono, że szybkość trawienia warstw SiO_2 w tej mieszance wynosi około $1000 \text{Å}/\text{min}$, a warstw Si_3N_4 - około $60 \text{Å}/\text{min}$.

Na rys. 3 przedstawiono przebiegi krzywych absorpcji promieniowania podczerwonego po kolej-

Widoczna gruba warstwa SiO_2 występuje jedynie w odkrytych obszarach płytki, co potwierdza, że otrzymano warstwy Si_3N_4 charakteryzowały się dobrą zdolnością maskującą proces selektywnego utleniania krzemu.

Autorka artykułu wyraża podziękowanie mgr T. Piotrowskiemu za wykonanie pomiarów absorpcji w podczerwieni oraz mgr inż. J. Regulskiemu za przeprowadzenie badań na mikroskopie elektronowym.

LITERATURA

1. Fränz I., Langheinrich W.: Conversion of silicon nitride into silicon dioxide through the influence of oxygen. *Sol. St. El.*, 14, 499, 1971.
2. Szporko J.: Pamięci półprzewodnikowe, *Prace ITE*, 5, 12, 1972.
3. Skrzynecka I.: Metody wytwarzania i własności warstw Si_3N_4 na podłożu krzemowym, *Biuletyn Informacyjny Półprzewodniki*, FP Tewa, 2, 1969.
4. Skrzynecka I.: Opracowanie technologii wytwarzania warstw azotkowych Si_3N_4 na krzemie metodą pirolityczną, *Prace ITE*, w druku.
5. Rand M. J., Roberts J. F.: Silicon oxynitride films from the $\text{ON-NH}_3\text{-SiH}_4$ reaction, *J. El. Soc.* 120, 446, 1973.
6. Skrzynecka J.: Badania zależności składu i struktury chemicznie osadzanych warstw azotku krzemu od parametrów procesu technologicznego. *Materiały Elektroniczne* 8, 1974.