

А. Э. ИВАНЧИКОВ, А. М. КИСЕЛЬ, А. Б. МЕДВЕДЕВА,  
В. И. ПЛЕБАНОВИЧ

Республика Беларусь, г. Минск, Завод полупроводниковых приборов  
E-mail: office@bms.by

Дата поступления в редакцию  
30.10 2007 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК  
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ЖИДКОСТНОМ ТРАВЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

*Рассмотрены модель возникновения дефектов на поверхности поликристаллического кремния при обработке полупроводниковых пластин в травителе, а также модель удаления этих дефектов в растворах химикатов.*

Одной из проблем, возникающих на маршруте изготовления КМОП-микросхем, является наличие пятен поликристаллического кремния (ПКК), не вытравленного при формировании поликремниевого затвора. Анализ причин брака показывает, что на отдельных партиях пластин перед плазмохимическим травлением ПКК обнаруживаются дефекты в виде пятен, которые становятся маской при травлении. Увеличение времени перетрава при плазмохимическом травлении (ПХТ) не устраняет эти дефекты.

Внешний вид пятен невытравленного поликремния представлен на рис. 1. В зарубежной литературе подобные дефекты называют «water marks», «poly spots», «poly rings», «water spots». Считается, что основными причинами их появления могут быть качество осажденной пленки поликремния, качество операции удаления пленки фосфоросиликатного стекла (ФСС) после диффузии фосфора [1], качество деионизованной воды, используемой для отмывки поверхности поликремния после обработки в растворах фтороводородной кислоты [2]. Некоторые исследователи полагают, что на появление дефектов могут влиять также режимы сушки пластин после химической обработки [3].

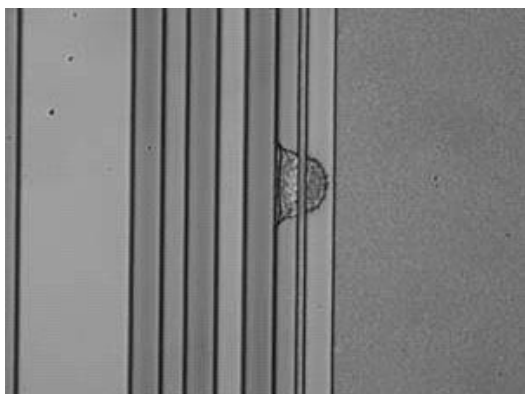


Рис. 1. Внешний вид невытравленного поликремния после ПХТ ПКК и удаления фоторезиста

Изученный в этой работе процесс формирования поликремниевого затвора включает в себя следующую последовательность технологических операций: осаждение слоя ПКК — термическая диффузия примеси фосфора с образованием на поверхности ПКК пленки ФСС — травление ФСС в травителе на основе фтороводородной кислоты — химическая очистка пластин в перекисно-аммиачном растворе (ПАР) — фотолитография слоя «Затвор» — плазмохимическое травление ПКК. После травления ФСС пластины промываются в деионизованной воде и сушатся методом центрифугирования в атмосфере азота.

Анализ пластин на каждой стадии процесса показал, что пятна появляются на этапе выполнения жидкостных химических обработок. При этом пятна обнаруживаются только в светлом поле микроскопа и не видны в темном поле микроскопа при увеличении от 200 до 1000 $\times$ .

Целью настоящей статьи является разработка и изучение методов удаления дефектов, возникающих при жидкостном травлении поверхности ПКК при формировании поликремниевого затвора. Предварительно авторами была разработана методика подготовки контрольных пластин и изучено влияние различных комбинаций и режимов химических операций на появление дефектов.

### Методика подготовки контрольных пластин и эксперимент

Контрольные пластины готовились в соответствии с типовым маршрутом изготовления КМОП-микросхем. Были изготовлены пять групп кремниевых пластин КДБ-12 диаметром 150 мм, отличающихся толщиной сформированного на их поверхности термического оксида кремния: 0,1; 0,3; 0,48; 0,8 и 1,0 мкм. На этих пластинах при помощи жидкостного химического травления через маску фоторезиста была создана тестовая структура, представляющая собой площадку монокремния размерами 1,0 $\times$ 1,0 мм, окруженную несколькими шинами термического оксида кремния шириной от 10 до 150 мкм (рис. 2). Высота шин в каждой группе контрольных пластин была равна толщине выращенного оксида кремния на исходной пластине. Примыкающие друг к другу ряды тестовых структур занимали всю поверхность контрольной пластины.

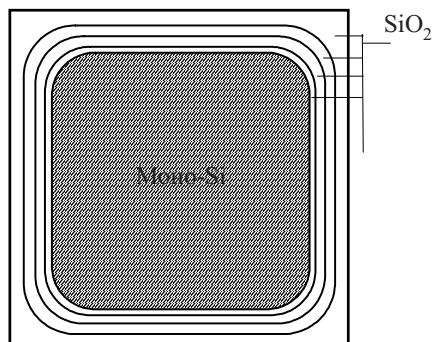


Рис. 2. Схема исходного рисунка тестовой структуры на контрольных пластинах

На всех контрольных пластинах были выполнены следующие операции:

1. Химическая очистка в растворе ПАР.
2. Окисление (толщина 42,5 нм).
3. Осаждение ПКК толщиной 0,6 мкм пиролизом моносилана.
4. Химическая очистка в ПАР.
5. Термическая диффузия фосфора (диффузانت  $POCl_3$ ).

После выполнения каждой операции пластины контролировались с помощью оптического микроскопа на наличие дефектов в виде пятен. На всех пластинах пятна отсутствовали.

*Выяснение влияния операции удаления ФСС на наличие пятен.* После диффузии фосфора на двух пластинах из каждой группы выполнялось удаление ФСС в травителе состава  $NF:H_2O=1:10$  в течение 1 мин. После травления и промывки в деионизованной воде пластины сушились в блоке сушки комплекса химоб-

работки (КХО) при скорости вращения центрифуги 700 об./мин в течение 8 мин. При сушке одна пластина ориентировалась в кассете базовым срезом вверх, а другая — базовым срезом вниз. При контроле пластин в светлом поле микроскопа на всех пластинах были обнаружены дефекты в виде пятен.

*Выяснение влияния режимов промывки и сушки, типа оборудования на образование дефектов.* Пластины с толщиной окисла 0,1—1,0 мкм были разделены на группы и подготовлены в соответствии с планом эксперимента (рис. 3):

1) На пластинах 1-й группы выполнялось удаление ФСС, промывка и сушка в центрифуге при различной скорости вращения на одной установке КХО. Затем на части пластин выполнялась объемная химобработка на установке КХО в перекисно-аммиачном растворе с концентрацией перекиси водорода 5% при различной температуре. На другой части пластин выполнялась струйная химобработка в перекисно-аммиачном растворе с концентрацией перекиси водорода 4% на установке «Mercury MP» при температуре 70°C.

2) На пластинах 2-й группы удаление ФСС и промывка выполнялись на одной установке КХО, сушка пластин выполнялась на разных установках КХО при одинаковой скорости вращения — 700 об./мин.

3) На пластинах 3-й группы удаление ФСС и промывка выполнялись на одной установке КХО, химочистка в ПАР и сушка — на двух других установках КХО.

4) На пластинах 4-й группы удаление ФСС, промывка и сушка проводились в установке струйной химобработки «Mercury MP» (травитель  $NF:H_2O=1:30$ ,

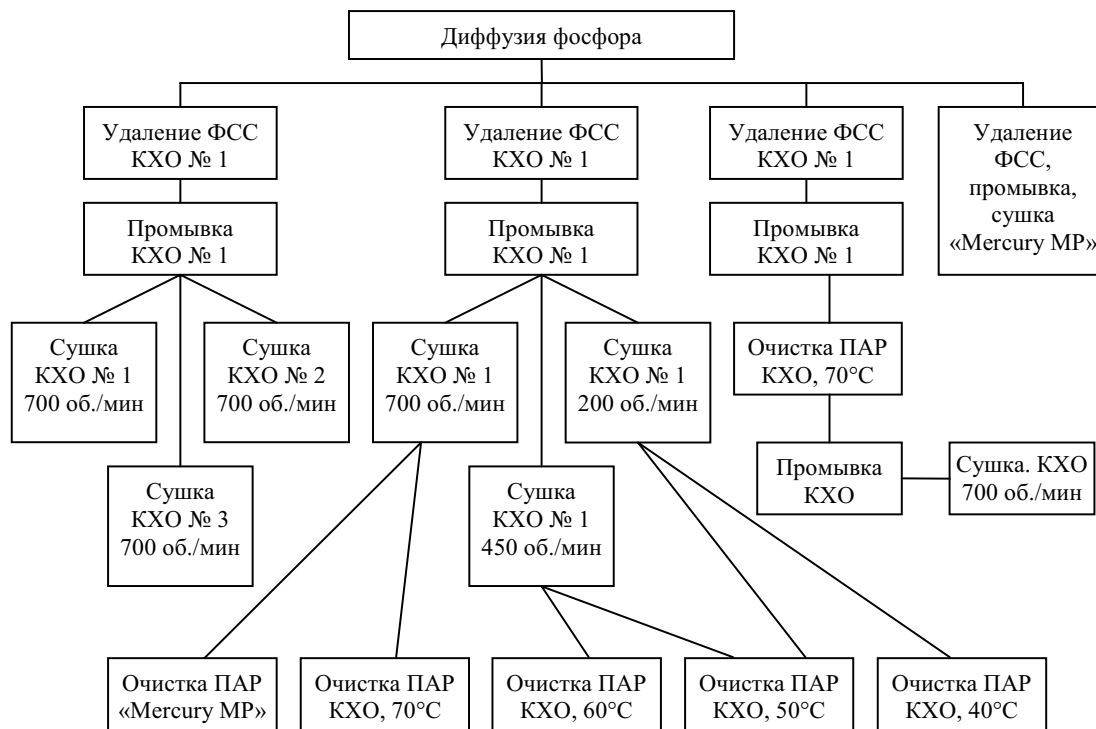


Рис. 3. Схема эксперимента по выяснению влияния режимов обработки пластин на появление дефектов на поверхности ПКК

время травления 4 мин, скорость вращения центрифуги — 450 об./мин).

*Оценка влияния концентрации компонентов ПАР на эффективность удаления дефектов.* Были приготовлены растворы с различным содержанием перекиси водорода и аммиака. Время обработки на установке КХО составляло 10 мин, температура обработки —  $75 \pm 5^\circ\text{C}$ .

*Оценка влияния температуры на эффективность удаления дефектов.* Была исследована скорость травления термического оксида в ПАР при различной температуре и проведена обработка контрольных пластин с пятнами в растворе ПАР с постоянной концентрацией компонентов в течение 10 мин при различной температуре (50, 60, 70, 75 и  $80^\circ\text{C}$ ).

Для визуального контроля состояния поверхности пластин после обработки использовался оптический микроскоп «Leitz LTS». Контроль проводился в светлом и в темном поле микроскопа при различных увеличениях.

Для исследования элементного состава дефектов на поверхности ПМК использовался оже-спектрометр РН1-660 фирмы Perkin Elmer.

Концентрация перекиси водорода и аммиака в ПАР определялась путем титрометрического анализа.

Измерение толщины пленок диоксида кремния проводилось на интерференционном измерителе «Leitz LTS-M/SP». Скорость травления диоксида кремния в перекисно-аммиачном растворе рассчитывалась по формуле

$$V_{\text{тр}} = (d_1 - d_2) / t_{\text{тр}}$$

где  $V_{\text{тр}}$  — скорость травления;

$d_1, d_2$  — толщина пленки диоксида кремния до и после обработки, соответственно;

$t_{\text{тр}}$  — время травления.

### Результаты и обсуждение

При визуальном контроле поверхности контрольных пластин с тестовым рисунком после выполнения каждой из операций 2, 3, 5 — окисления, осаждения ПМК и диффузии фосфора — не было выявлено дефектов в виде пятен. После удаления ФСС на контрольных пластинах с исходной толщиной термического оксида кремния 0,3, 0,48, 0,8 и 1,0 мкм в светлом поле микроскопа были обнаружены дефекты в виде пятен.

Отсутствие пятен на поверхности поликремния после химобработки ПМК перед выполнением операции диффузии фосфора указывает на влияние свойств поверхности на вероятность возникновения дефектов. Поверхность ПМК перед диффузией фосфора покрыта тонкой пленкой гидрофильного оксида кремния. После травления ФСС поверхность поликремния становится гидрофобной. Это означает, что вода может удерживаться на поверхности поликремния в виде отдельных капель. Площадка тестовой структуры является наиболее благоприятным местом для удержания капель воды, т. к. она со всех сторон ограничена шинами  $\text{SiO}_2$  высотой до 1,0 мкм. При определенных условиях эти капли воды после

высыхания становятся причиной появления дефектов на поверхности слоя поликремния.

Один из возможных механизмов образования дефектов представлен в работе [4]. Кислород из окружающей атмосферы растворяется в капле воды, удерживаемой на гидрофобной поверхности поликремния. Растворенный кислород диффундирует к границе раздела между поверхностью поликремния и каплей воды. На поверхности поликремния образуется оксид кремния. Образующийся оксид переходит в раствор в виде кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Кремниевая кислота диффундирует в жидкость и диссоциирует (рис. 4, а). После высыхания капли воды кремниевая кислота разлагается на оксид кремния и остается на поверхности поликремния в виде дефекта-пятна (рис. 4, б).

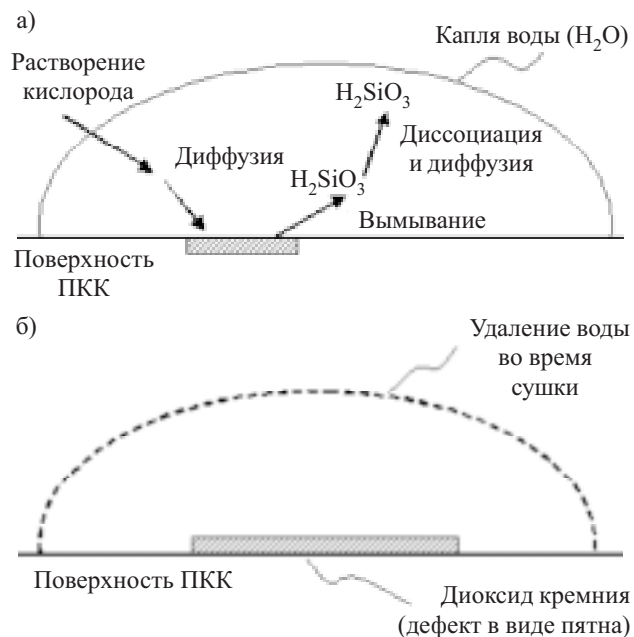


Рис. 4. Механизм образования дефекта в виде пятна на поверхности поликристаллического кремния

Место расположения дефектов зависит от ориентации пластины в кассете. При ориентации пластины базовым срезом вверх дефекты располагались вблизи базового среза, а при ориентации базовым срезом вниз — на диаметрально противоположной стороне пластины.

С уменьшением скорости вращения центрифуги блока сушки установки КХО увеличивается ширина зоны локализации дефектов и плотность дефектов в

Таблица 1

Результаты визуального контроля пластин после удаления ФСС на установке КХО

| Скорость вращения центрифуги во время сушки, об./мин | Доля дефектных тестовых структур на пластине, % | Примерная ширина зоны дефектов на пластине, мм |
|--|---|--|
| 200  | 98  | 150  |
| 450  | 70  | 100  |
| 700  | 5   | 15   |

этой зоне вне зависимости от ориентации пластины в кассете (табл. 1). На пластинах, высушенных при 200 об./мин, дефекты обнаруживались практически на всех тестовых структурах по всей поверхности пластины.

Внешний вид дефектов представлен на рис. 5. Из рисунка видно, что дефекты поверхности поликремния прилегают к стенке шины исходного термического окисла, ограничивающей тестовые структуры.

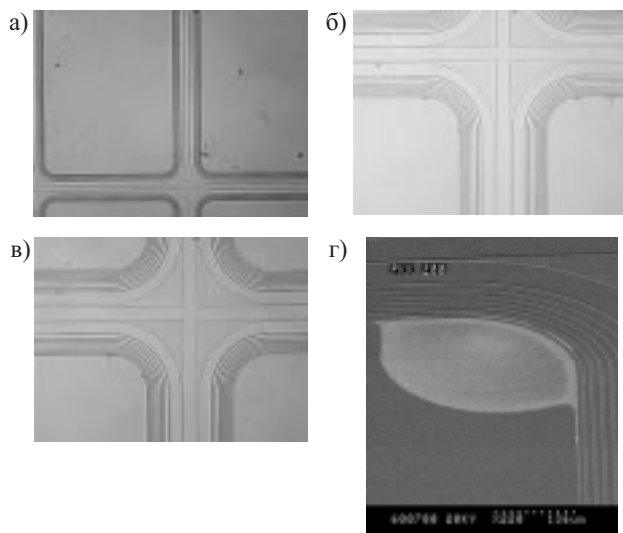


Рис. 5. Внешний вид пластин после удаления ФСС и сушки на установке КХО с различной скоростью вращения центрифуги: а — 200 об./мин; б — 450 об./мин; в — 700 об./мин; г — фотография РЭМ

Изложенные результаты показывают, что режим сушки пластин в центрифуге влияет на количество и плотность размещения дефектов. В то же время зависимость положения области локализации дефектов от ориентации пластины указывает на влияние физических процессов, происходящих при вращении пластины в центрифуге. При любой ориентации пластины дефекты поликремния локализуются в той ее области, которая расположена ближе к оси вращения центрифуги.

На рис. 6 показана схема расположения пластин в центрифуге во время вращения. При вращении пластин в центрифуге на каплю воды, находящуюся в области локализации дефектов в точке А, действует центробежная сила

$$F_A = 4m\pi^2 n^2 R_1,$$

где  $m$  — масса капли;  
 $n$  — частота вращения центрифуги;  
 $R_1$  — расстояние от точки А до оси вращения центрифуги (для центрифуги установки КХО  $R_1 = 9,8$  см).

Центробежная сила, которая действует на каплю, находящуюся вне области локализации дефектов, в точке В, равна

$$F_B = 4m\pi^2 n^2 R_2,$$

где  $R_2$  — расстояние от точки В до оси вращения центрифуги (в нашем случае для пластины диаметром 150 мм  $R_2 = 9,8 + 14,5 = 24,3$  см).

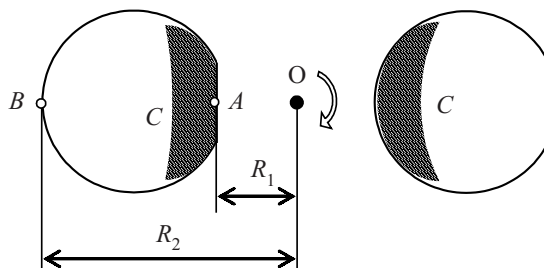


Рис. 6. Схема расположения пластин в центрифуге во время сушки при проведении эксперимента (С — область локализации дефектов ПКК на пластине)

Таким образом, на поведение капли воды влияет ее расположение относительно оси вращения и частота (скорость) вращения центрифуги. Чем выше скорость вращения центрифуги и больше расстояние от оси вращения, тем выше центробежная сила, действующая на каплю воды на поверхности пластины. Под действием центробежной силы капля воды сбрасывается с поверхности поликремния, после чего она не сможет служить источником дефекта.

Допуская, что масса капель, находящихся в точках А и В, одинакова, получим:

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{R_1}{R_2} = \frac{9,8}{24,3} = \frac{1}{2,48}.$$

Отсюда следует, что при вращении центрифуги на каплю воды в точке В действует центробежная сила в 2,48 раза большая, чем в точке А. Величина этой силы достаточна для того, чтобы сбросить с поверхности ПКК каплю в точке В, а также в других точках, находящихся вне области локализации дефектов С. Чтобы достичь полного удаления капель воды со всей поверхности пластины, нужно чтобы в точке А на каплю действовала такая же по величине центробежная сила. Для этого частота вращения центрифуги при сушке пластин должна быть увеличена в 1,57 раза (сила, действующая на каплю, прямо пропорциональна квадрату частоты вращения). Таким образом, скорость вращения должна быть увеличена с 700 до 1100 об./мин. Однако при скорости вращения центрифуги на установке КХО выше 800 об./мин наблюдается деформация операционных кассет и повышается вероятность раскола пластин от механических перегрузок.

Вместе с тем сушка пластин, на поверхности которых имеются сформированные структуры разной высоты, может потребовать еще большей скорости вращения центрифуги. (Влияние топологии пластины косвенно подтверждается отсутствием дефектов поликремния на контрольных пластинах с исходной толщиной окисла кремния 0,1 мкм и, следовательно, с соответствующей высотой шин тестовой структуры. Шина такой высоты при скорости вращения карусели 700 об./мин не может быть препятствием для сбрасываемых центробежной силой капель, в отличие от более высоких «стенки» — 0,3, 0,48, 0,8 и 1,0 мкм — на других группах контрольных пластин.)

При проведении сушки контрольных пластин после удаления ФСС на других установках КХО при



скорости вращения центрифуги 700 об./мин, а также при снятии ФСС и сушке на установке «Mercury MR», были получены аналогичные результаты по расположению и плотности дефектов поверхности поликремния. Это указывает на то, что причиной появления дефектов не могут служить индивидуальные особенности конкретной единицы оборудования.

Влияние фактора гидрофобности поверхности поликремния после удаления ФСС на появление дефектов подтверждается тем, что на контрольных пластинах, обработанных по схеме «удаление ФСС — промывка — химочистка в ПАР — промывка — сушка» не обнаруживались дефекты ПКК. Отсутствие дефектов в этом случае можно объяснить тем, что при обработке в ПАР поверхность поликремния становится гидрофильной из-за образования на ней пленки оксида кремния. Гидрофильность поверхности препятствует образованию отдельных капель воды при сушке и тем самым способствует равномерному бездефектному высыханию пластины.

Методом оже-спектроскопии (рис. 7) установлено, что дефект представляет собой область окисленного кремния. При проведении оже-спектроскопии

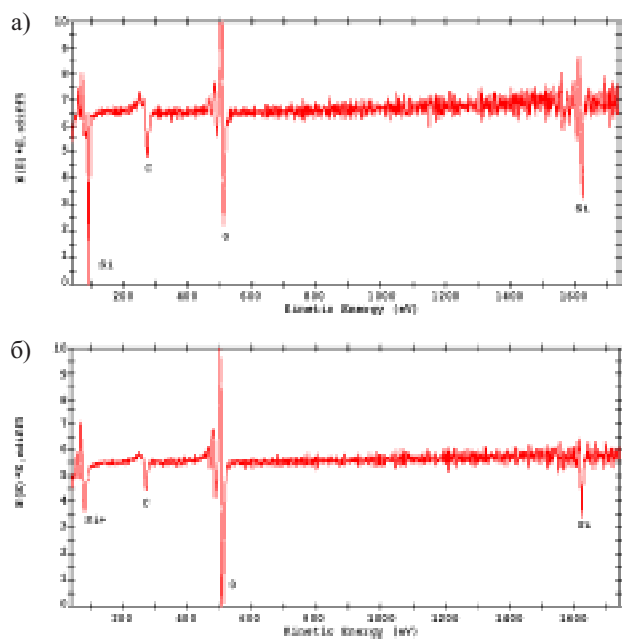


Рис. 7. Оже-спектр поверхности поликремния после удаления ФСС:

а — в области дефекта; б — вне области дефекта

пленка этого оксида кремния легко удаляется пучком атомов аргона, при этом ее толщина внутри дефекта составляет 4—5 нм. По кромке дефекта толщина оксида кремния несколько выше. Однако даже такая незначительная толщина пленки оксида кремния оказывается достаточной для маскирования поверхности поликремния при плазмохимическом травлении ПКК. В результате поликремний не вытравливается, и образуются дефекты (см. рис. 1).

Разработан процесс, позволяющий удалить дефекты. Процесс предполагает соответствующую последовательность операций, выполняемых на установке струйной обработки «Mercury MR»: обработка в смеси Каро — промывка — травление SiO<sub>2</sub> — промывка — ПАР (4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) — промывка — сушка. Обработка в смеси Каро перед травлением обеспечивает минимальную конечную дефектность пластин по частицам; травление гарантирует стравливание окисленных дефектов ПКК; обработка в растворе ПАР восстанавливает гидрофильность поверхности пластин перед окончательной сушкой и обеспечивает качество поверхности поликремния.

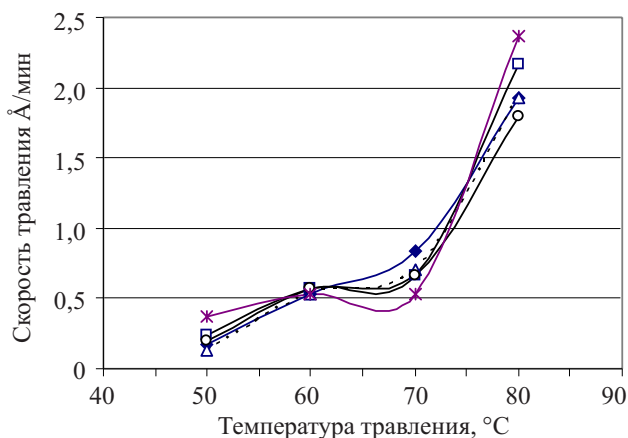


Рис. 8. Скорость травления термического диоксида кремния в растворе ПАР при различной температуре: —◆— пиrogenное окисление, T=950°C; —■— пиrogenное окисление, T=900°C; -▲- пиrogenное окисление, T=850°C; —○— сухое окисление, T=900°C; —\*— отжиг в азоте + сухое окисление, T=1000°C

Исследование скорости травления термического диоксида кремния в перекисно-аммиачном растворе показало ее зависимость от температуры и от метода окисления кремния (табл. 2 и рис. 8). Следует отметить, что представленные данные получены для

Таблица 2

Зависимость изменения толщины слоя термического диоксида кремния (Å) от метода его получения и от температуры обработки в растворе ПАР (время обработки — 30 мин)

| Температура обработки, °C | Метод получения слоя диоксида кремния |                               |                               |                          |   |
|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|
|                           | Пирогенное окисление, T=950°C         | Пирогенное окисление, T=900°C | Пирогенное окисление, T=850°C | Сухое окисление, T=900°C | Отжиг в азоте + сухое окисление, T=1000°C |
| 50                        | 5                                     | 7                             | 4                             | 6                        | 11  |
| 60                        | 16                                    | 17                            | 16                            | 17                       | 16  |
| 70                        | 25                                    | 20                            | 21                            | 20                       | 16  |
| 80                        | 58                                    | 65                            | 58                            | 54                       | 71  |

слоев диоксида кремния, сформированных при высокотемпературных процессах окисления.

В силу того что пленка оксида кремния в области дефектов поликремния образуется при гораздо более мягких условиях, она должна иметь более высокую скорость травления в перекисно-аммиачных растворах.

При контроле пластин, обработанных в ПАР ( $H_2O_2$  — 5%,  $NH_3$  — 2%) при различной температуре, было установлено, что дефекты полностью удаляются с поверхности ПКК после обработки при 50, 60, 70, 75 и 80°C. Обработка при температуре 40°C и ниже не позволяет удалить дефекты. Очевидно, что при температурах ниже 40°C скорость травления оксида кремния в растворе ПАР недостаточна для стравливания дефектов.

Исследование влияния компонентного состава ПАР показало, что при концентрации  $H_2O_2$  ниже 2% и  $NH_3$  ниже 0,4% дефекты не удаляются (табл. 3).

Таблица 3

Эффективность удаления дефектов с поверхности ПКК в зависимости от содержания компонентов в ПАР

| Содержание компонента, г/л |          | Наличие дефектов после обработки |
|----------------------------|----------|----------------------------------|
| $NH_3$                     | $H_2O_2$ |                                  |
| 21,2                       | 49,5     | Дефектов нет                     |
| 7,3                        | 32,3     | “                                |
| 5,5                        | 29,8     | “                                |
| 5,1                        | 27,2     | “                                |
| 4,3                        | 23,8     | “                                |
| 3,5                        | 19,5     | Дефекты есть                     |

Таким образом, состав перекисно-аммиачного раствора и температура обработки влияют на эффективность взаимодействия с окисленной поверхностью поликремния в области дефекта.

В то же время при обработке дефектных пластин в перекисно-аммиачном растворе на установке «Mercury MP» при температуре 70—80°C полного удаления дефектов не происходит. Это связано со способом обработки и концентрацией используемого раствора ПАР. В установке «Mercury MP» нагретый раствор в виде аэрозоля с относительно низким расходом (1850 мл/мин) подается на поверхность холодных пластин, и для прогрева пластин до рабочей температуры 70—80°C требуется определенное время. На протяжении этого времени скорость травления оксида кремния остается низкой.

На установке КХО пластины погружаются в большой объем горячего раствора (22 л), быстро прогреваются, и в результате средняя скорость травления окисленной поверхности поликремния оказывается достаточной для удаления дефектов. Предваритель-

ный подогрев пластин горячей водой при обработке на установке «Mercury MP» не рекомендуется, т. к. в этом случае, по литературным данным, существует опасность подтравки поверхности поликремния [5].

### Выводы

1. Причиной появления дефектов рисунка в виде пятен не полностью вытравленного поликремния при формировании затвора КМОП-микросхемы являются гидрофобные свойства поверхности поликремния после обработки в травителе на основе фтороводородной кислоты при выполнении операции «Удаление ФСС».

2. При сушке пластин во время операции «Удаление ФСС» методом центрифугирования капли воды могут задерживаться на гидрофобной поверхности поликремния. В результате на месте высохших капель воды образуются дефекты в виде пятен, состоящих из оксида кремния толщиной до 5 нм и выступающих маской при плазмохимическом травлении поликремния при формировании затвора.

3. При гидрофилизации поверхности поликремния после стравливания ФСС дефекты в виде пятен не образуются.

4. На количество дефектов, возникающих на поверхности поликремния после удаления ФСС, влияет скорость вращения центрифуги и рельеф поверхности пластины. Чем выше скорость вращения, тем ниже вероятность образования этих дефектов. При наличии перепада рельефа менее 0,1 мкм дефекты не образуются.

5. Дефекты на поликремнии, образовавшиеся после травления ФСС, можно удалить методом объемной химической обработки в перекисно-аммиачном растворе при температуре 70—80°C или методом аэрозольной химической обработки по схеме «обработка в смеси Каро — травление  $SiO_2$  — обработка в ПАР на установке «Mercury MP»». При обработке дефектных пластин на установке «Mercury MP» только в перекисно-аммиачном растворе дефекты не удаляются.

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

- Grosjean D., Elwell R., Keller J. Using advanced macrodefect inspection technology in MEMS processes / www.micromagazine.com/archive/04/05/grosjean.html
- Lowell L. New deglaze process for doped polysilicon // Solid State Technology.— 1991.— Vol. 34, N 4.— P. 149—153.
- Peters L. Water spots: the scourge of wafer dryers // Semiconductor International.— 1998.— Vol. 21, N 9.— P. 83—90.
- Pat. 6696326 USA. Cleaning method to prevent watermarks / H. Zhang, M. Sakakura, Y. Goto.— 2004.
- Christenson K. K. Benefits and challenges of centrifugal spray processor technology // Solid State Technology.— 1997.— Vol. 40, N 12.— P. 55—68.