



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **108820** (13) **C2**
(51) МПК
H01L 21/22 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

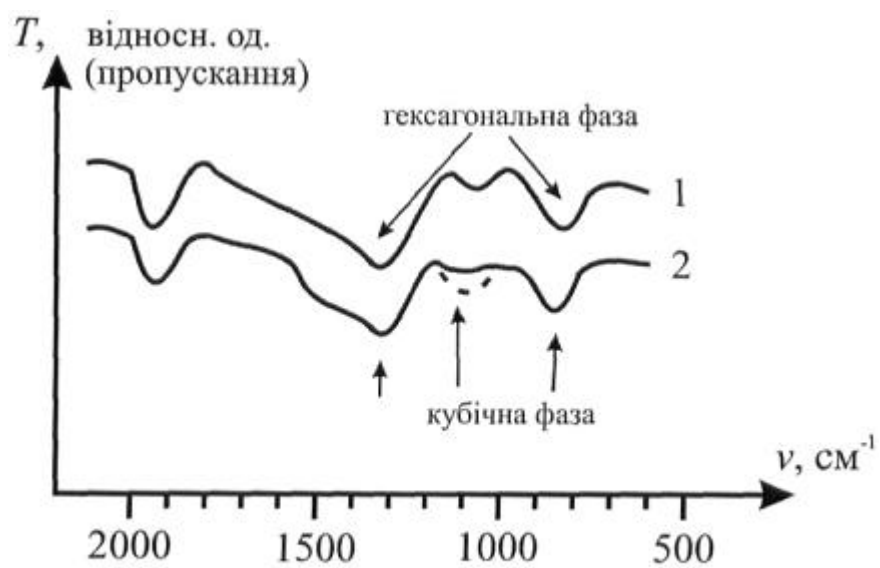
(21) Номер заявки:	а 2014 05290	(72) Винахідник(и):	Новосядлий Степан Петрович (UA), Бережанський Володимир Михайлович (UA), Мельник Любомир Васильович (UA), Новосядлий Святослав Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки:	19.05.2014	(73) Власник(и):	ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА", вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.06.2015	(74) Представник:	Никируй Любомир Іванович, завідувач відділом з питань інтелектуальної власності ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника"
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.12.2014, Бюл.№ 23	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	UA 16575 A1, 29.08.1997, RU 1454157 C, 27.01.1995, RU 2012092 C1, 30.04.1994, US 2011/0256386 A1, 20.10.2011, US 2013/0078424 A1, 28.03.2013, US 2014/0073142 A1, 13.03.2014, US 2014/0057452 A1, 27.02.2014, US 2010/0181654 A1, 22.07.2010,
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.06.2015, Бюл.№ 11		

(54) СПОСІБ ІОННО-ПЛАЗМОВОГО ФОРМУВАННЯ ПЛАНАРНОГО ДИФУЗІЙНОГО ДЖЕРЕЛА ІЗ НІТРИДУ БОРУ

(57) Реферат:

Спосіб належить до галузі мікроелектроніки, а саме до технологій формування та виготовлення твердих планарних дифузійних джерел високої стабільності. Спосіб іонно-плазмового формування планарного дифузійного джерела із нітриду бору полягає в попередній хімічній обробці кремнієвих пластин великого діаметра (≥ 150 мм) у перекисно-аміачній суміші і промивці їх в деіонізованій воді з наступним формуванням джерела із нітридних плівок бору кубічної фази шляхом низькотемпературного процесу осадження із направлених іонно-плазмових потоків частинок з використанням двох роздільних потоків іонно-плазмових джерел, один з яких формується з продуктів дисоціації, збудження і іонізації сполуки - боразину ($B_3N_3H_6$), другий, азот (N_2), виступає як реактивний реагент і є основою азотної плазми. Технічним результатом винаходу є забезпечення високої однорідності на площі великих діаметрів пластин (більше 150 мм), відновлюваність у великій дифузійній зоні більше 10-40 см та застосовуваність більше 100 процесів з послідовною їх реставрацією азотною активацією при $T=1000$ °C протягом 1-2 год.

UA 108820 C2



Фіг. 3

Винахід належить до галузі мікроелектроніки, а саме до технологій формування та виготовлення твердих планарних дифузійних джерел високої стабільності.

Одним із основних способів отримання структур інтегральних схем є метод дифузії із шарів легуючих оксидів, що формуються на поверхні кремнієвих підкладок з використанням різних методів осадження: осадженням із газової фази, низькотемпературним окисненням силану (дисилану) та гідридів легуючих домішок, з плівкоутворюючих розчинних композицій, з використанням твердих планарних джерел, що містять легуючий оксид, який виділяють безпосередньо в зоні реакції при температурі дифузійно-оксидувальних процесів [1].

Широке розповсюдження в серійних технологічних процесах набув метод формування боросилікатного скла на поверхні кремнію з використанням пластин із нітриду бору з окисленою поверхнею. Стабільність такого джерела визначається гігроскопічними властивостями поверхні. Сьогодні в субмікронній технології формування структур ВІС широко використовується іонно-плазмова технологія, яка дозволяє осаджувати високоякісні діелектричні плівки: SiO_2 , ФСС, БФСС, Si_3N_4 , $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ та інші.

На основі високочастотного іонно-плазмового методу осадження діелектричних плівок нами розроблений процес осадження плівок нітриду бору на Si-підкладах великого діаметра ≥ 150 мм, які можна використовувати як тверді планарні дифузійні джерела високої стабільності. Дане дослідження і розкриває фізико-технологічні аспекти формування нітридних плівок бору на Si-пластинах великого діаметру.

Перспектива розвитку мікроелектроніки пов'язана із розробкою технологічних процесів формування активних і пасивних шарів із заданими електрофізичними параметрами, хімічним складом, геометричними і топологічними розмірами, скороченням технологічного циклу виготовлення структур інтегральних схем. Така постановка задачі вимагає створення нетрадиційних плівкових структур і матеріалів, гнучких низькотемпературних технологічних процесів і сучасного автоматизованого (автоматичного) обладнання з високою уніфікацією. Цим вимогам задовольняє іонно-променева та іонно-плазмова технології, які по суті є основою сучасної субмікронної технології формування структур ВІС [1].

Створення р-n-переходів відбувається двома способами: дифузійним з використанням твердих планарних джерел і іонною імплантацією з використанням як твердих, так і газоподібних джерел. Недолік другого способу - наявність радіаційних дефектів, які вносяться в структури ВІС. Тому тверді планарні джерела дифузії і мають в цьому сенсі перевагу. Але конструювати такі планарні джерела необхідно так, щоб можна було проводити низькотемпературні дифузійні процеси ($< 1000^\circ\text{C}$) та високу однорідність концентраційного розподілу та конформність при формуванні вертикальних і горизонтальних активних елементів.

Тверді планарні дифузійні джерела із нітриду бору використовуються в мікроелектроніці вже довго [2, 3, 4, 5], але такі джерела формувались високотемпературною епітаксією ($> 150^\circ\text{C}$), яка не може забезпечити високу однорідність для великих діаметрів Si-пластин. Пошук різних методів формування приніс дослідницький успіх - це осадження нітридних плівок бору із направлених іонно-плазмових потоків, який забезпечує високу адгезію і густину, плоскостепенність та однорідність на великих діаметрах Si-пластин ≥ 150 мм, та стабільність електрофізичних параметрів і довгий термін експлуатації (більше 1000 процесів).

Аналогом способу, що заявляється, є твердотільне планарне джерело дифузії бору із алюмоборосилікатних сполук [1]. Другим аналогом може бути спосіб з використанням рідкого трибромід бору [6].

Але виготовлення таких джерел проводиться за складним технологічним процесом і які для великих діаметрів Si-пластин не забезпечують високої однорідності дифузійних профілів (перевищує 10 %), відтворюваності, бо джерела старіють і мають невелику термічну міцність і не витримують більше 50-75 циклів.

Як прототип пропонується спосіб, що передбачає хімічну обробку кремнієвих пластин великого діаметра (≥ 150 мм) у перекисно-аміачній суміші, промивку в деіонізованій воді із використанням газоподібного джерела дифузії диборану (B_2H_6) при його певній концентрації в інертному газі (аргоні) 5-20 %. [2].

Основним недоліком прототипу є те, що джерело дифузії при великому діаметрі кремнієвих пластин (≥ 150 мм) та дифузійних реакторів через турбулентності газових потоків не можуть забезпечити високої однорідності концентраційних профілів ($< 5\%$), відтворюваності та стабільності (з часом концентрація диборану змінюється).

Задачею винаходу є отримання плівок нітриду бору з кубічною фазою, які мають дуже високу міцність, високий питомий опір (10^{11} - 10^{15} Ом•см) та температурну стабільність і низьку ціну (менше 10 грн. за штуку).

Суть способу іонно-плазмового формування планарного дифузійного джерела із нітриду бору полягає в попередній хімічній обробці кремнієвих пластин великого діаметра (≥ 150 мм) у перекісно-аміачній суміші і промивці їх в деіонізованій воді та центрифужній сушарці в азотній атмосфері з наступним формуванням джерела із нітридних плівок бору кубічної фази шляхом низькотемпературного процесу осадження із направлених іонно-плазмових потоків частинок з використанням двох розділених потоків іонно-плазмових джерел (типу "Радикал"), один з яких формується з продуктів дисоціації, збудження і іонізації сполуки - боразину ($B_3N_3H_6$), другий, азот (N_2), виступає як реактивний реагент і є основою азотної плазми. При цьому, кубічна фаза нітридних плівок забезпечується дотриманням співвідношення потоків боразину і азоту

$(I_B / I_{N_2}) = 1 : 2$, висока щільність кубічної фази - зміненням енергії іонів у джерелах у межах 0,3-2,5 кеВ, густини іонного струму для потоків боразину і азоту - в межах 0,5-1,2 мА/см², причому перед кожним дифузійним процесом додатково проводять активацію дифузійного джерела при $T=800$ °С протягом 15-20 хв. з реставрацією після кожних 100 циклів з використанням азотної активації при $T=1000$ °С протягом 1-2 год.

Метод осадження плівок нітриду бору із направлених іонно-плазмових потоків частинок з використанням джерел "Радикал" (джерело формує іонну плазму, що розкладає боразин) дозволяє отримати температурно стійку кубічну фазу для її використання як тверде планарне дифузійне джерело бору для великих діаметрів Si-пластин більше 150 мм.

Енергія іонів в джерелах змінювалась в межах 0,3-2,5 кеВ, при густині іонного струму боразину 0,5-0,9 мА/см², енергії іонів азоту 0,5-2,5 кеВ, та густині азотного потоку (іонного струму) 0,8-1,2 мА/см².

Плівки нітриду бору гексагональної форми можна отримувати високочастотним плазмовим осадженням в стандартних плазмових установках типу 08ПХО100Т-07, де високочастотна плазма формується із азоту, який легується відповідно боразином.

Суть винаходу пояснюється зображеннями:

Фіг. 1. Залежність швидкості росту плівки BN від співвідношення боразину ($B_3N_3H_6$) і азоту.

Фіг. 2. Залежність діелектричної проникливості ϵ та коефіцієнта заломлення від співвідношень реагентів боразину і азоту: 1 - для ϵ , 2 - для n .

Фіг. 3. ІЧ-спектри пропускання плівок BN, отриманих осадженням із боразину (1) і із $B_3N_3H_6$ з N_2 в співвідношенні (1:1) (2).

Спосіб реалізується наступним чином.

З метою забезпечення високої відтворюваності, однорідності концентраційних профілей та тривалого часу служби формування кубічної фази нітридних плівок бору, товщиною 0,2-0,5 мкм проводиться низькотемпературним процесом осадження із направлених іонно-плазмових потоків частинок із використанням двох розділених потоків за допомогою іонно-плазмових джерел типу "Радикал", один з яких формується із продуктів дисоціації, збудження і іонізації сполуки - боразину ($B_3N_3H_6$), а другий - виступає як реактивний реагент, що є основою азотної плазми - це азот (N_2). Співвідношення потоків боразину і азоту складає $(I_B / I_{N_2}) = 1 : 2$ і

забезпечує кубічну фазу, для якої діелектрична проникність складає (ϵ) 3,5-3,55 при щільності 3,5 г/см³. Енергія іонів в джерелах змінюється в межах 0,3-2,5 кеВ, а густина іонного струму для потоків боразину і азоту в межах 0,5-1,2 мА/см². Перед кожним дифузійним процесом проводиться активація дифузійного джерела при $T=800$ °С протягом 15-20 хв.

Вимірювання щільності (густини) одержаних плівок BN здійснювались за допомогою зважування на вазі ВЛР-20М, а вимірювання товщини на мікроінтерферометрі МІІІ-11. Густина плівок нітриду бору складала 2,4-2,6 г/см³, а питомий опір 10^{10} - 10^{12} Ом•см. Розрахована на основі спектра пропускання оптична ширина забороненої зони складала 3,6-4,0 еВ.

Атомна і електронна структури досліджувались на електронографі ЕР 100 і методом Оже-електронної спектроскопії (рис. 3). По співвідношенню піків 1100 см⁻¹, 1390 см⁻¹ і 790 см⁻¹ в ІЧ-спектрах поглинання оцінювався вміст кубічної та гексагональної фаз в плівках. Встановлено, що введення потоку азоту при співвідношенні боразину і азоту 1:1 збільшується вміст кубічної фази майже в три рази, а при співвідношенні 1:2,5 в п'ять разів. Кубічна модифікація більш щільна і її густина складає вже 3,5 г/см³.

Для порівняння електрофізичних параметрів плівок BN використовувався і інший іонно-плазмовий процес їх формування розкладом боразину у ВЧ-плазмі на установці 08ПХО-100Т-07. Тут слід зауважити, що при плазмовому осадженні розкладом боразину в високочастотній (13,51 МГц) плазмі поглинання присутнє тільки на 790 і 1390 см⁻¹, що вказує що плівки BN при цьому методі мають тільки гексагональну фазу, при цьому діелектрична проникність є зростає до 3,7÷4,4.

Так міцність на розтяг, згин і стиск відповідно складала: $\sigma_{\text{розт}}=11,12 \text{ кгс/мм}^2$, $\sigma_{\text{згин}}=17,6 \text{ кгс/мм}^2$ і $\sigma_{\text{стиск}}=24-32 \text{ кгс/мм}^2$. Такі високі механічні характеристики забезпечують високу технологічну стійкість і великий термін робочого стану, який може складати > 1000 процесів для товщин плівок 0,3-0,5 мкм.

5 Суттєвою перевагою даного методу є висока швидкість осадження та висока відтворюваність умов осадження, так як в іонізаційну систему подаються вже пари сполук, а не використовуються мішені або електроди, які з часом піддаються ерозії і адсорбції.

За допомогою даного методу можна отримувати плівки BN при низьких температурах і тиску, які традиційно формувались при високих температурах і тисках з обмеженою площею, 10 при цьому можна використовувати установки вакуумного іонно-плазмового осадження типу UBN-75-P2.

Саме нанесення плівок нітриду бору на Si-підкладки є прикладом низькотемпературного процесу осадження із направлених іонно-плазмових потоків частинок з використанням роздільних двох потоків, за допомогою іонно-плазмових джерел "Радикал", один з яких 15 формується із продуктів дисоціації, збудження і іонізації вихідної сполуки - боразину ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$), а другий - виступає як активний реагент, що змінює стехіометричний склад плівки і є активною основою плазми - це азот (N_2). Саме боразин на відміну від диборану (B_2H_6) чи BBr_3 забезпечує високу швидкість осадження, а зміна швидкості росту плівок BN в залежності від співвідношення потоків боразину та азоту, що подана на рис. 1, супроводжується зміною їх оптичних 20 властивостей та електрофізичних параметрів. Оптичні властивості та однорідність плівок нітриду бору визначаються діелектричною проникністю ϵ , яка для даного процесу приймає значення 3,5-3,55 для співвідношення $I_{\text{B}}/I_{\text{N}_2} = 1:2$. При збільшенні цього співвідношення до величини 1:3 діелектрична проникливість падає до величини 2,8-3,0. Тангенс діелектричних втрат складає $\text{tg}\delta = (32 - 35) \cdot 10^{-4}$, а теплопровідність та коефіцієнт термічного розширення 25 відповідно отримали наступні значення: $\lambda = 0,0222 \text{ кал/(см}\cdot\text{с}\cdot^\circ\text{C)}$ і к.т.р. $= (0,5 \div 1,7) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Позитивний ефект від реалізації способу полягає в тому, що використання таких джерел для високотемпературного формування мілких р-областей в кремнієвих структурах ВІС забезпечує високу однорідність на площі великих діаметрів пластин (більше 150 мм), відновлювальність у великій дифузійній зоні більше 10-40 см та застосовуваність більше 100 процесів з послідовною 30 їх реставрацією азотною активацією при $T=1000^\circ\text{C}$ протягом 1-2 год. Економічна ефективність від впровадження даного способу при програмі випуску більше 100 тис. інтегральних схем в місяць складає більше 1 млн. грн.

Джерела інформації:

1. Новосядлий С.П., Фізико-технологічні основи субмікронної технології великих 35 інтегральних схем, Івано-Франківськ: Сімік – 2003-351с.

2. Мишишин В.М., Тверді планарні джерела для дифузії бору із алюмоборосилікатних сполук // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук - Львів - 2005-20с.

3. Богдановський Ю.Н., Коледов Л.А., Гасько Л.З., Пих В.С., Твердые планарные источники для диффузии в технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем // Зарубежная 40 электронная техника - 1982, № 8, с. 30-60.

4. A. Jakuboski, J. Szmidt, Способ изготовления n-p-p-n-переходов путем диффузии бора из слоев BN в кремниевых пластинах, Заявка № 25257, - опубл. 8.09.90 ИСМ, 1987, № 9, с. 1.

5. Rapp J., Планарные источники диффузии. Патент США № 4.282.881. // Изобретения в СССР и за рубежом - 1982 - № 5, с. 3. 45

6. Авазов Н.А. Основы микроэлектроники, МРЕ, 1991, ст.19.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

50 1. Спосіб іонно-плазмового формування планарного дифузійного джерела із нітриду бору, який включає попередню хімічну обробку кремнієвих пластин великого діаметра, тобто більше 150 мм, у перекисно-аміачній суміші і промивку в деіонізованій воді, який **відрізняється** тим, що формування джерела здійснюють із нітридних плівок бору кубічної фази низькотемпературним процесом осадження із направлених іонно-плазмових потоків частинок, причому 55 використовують для цього два роздільних потоки іонно-плазмових джерел, один з яких формується із продуктів дисоціації, збудження і іонізації сполуки - боразину $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, а другий є реактивним реагентом і основою азотної плазми - азот N_2 .

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що створюють кубічну фазу з діелектричною проникливістю $\varepsilon=3,5-3,55$ при високій щільності більше $3,5 \text{ г/см}^3$ дотриманням співвідношення потоків боразину і азоту $(I_B / I_{N_2}) = 1:2$.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що створюють високу щільність кубічної фази шляхом змінення енергії іонів у джерелах у межах $0,3-2,5 \text{ кеВ}$, а густини іонного струму для потоків боразину і азоту - в межах $0,5-1,2 \text{ мА/см}^2$, причому перед кожним дифузійним процесом додатково проводять активацію дифузійного джерела при $T=800^\circ\text{C}$ протягом 15-20 хв. з реставрацією після кожних 100 циклів з використанням азотної активації при $T=1000^\circ\text{C}$ протягом 1-2 год.

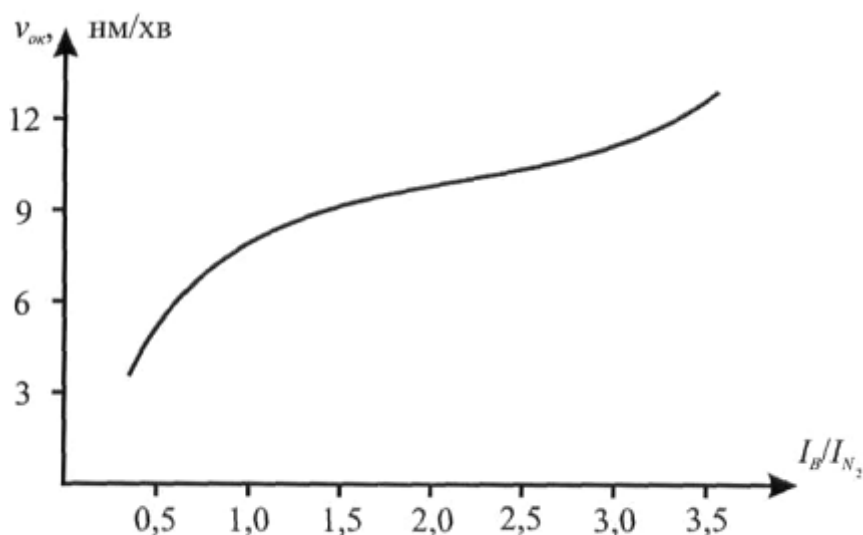


Fig. 1

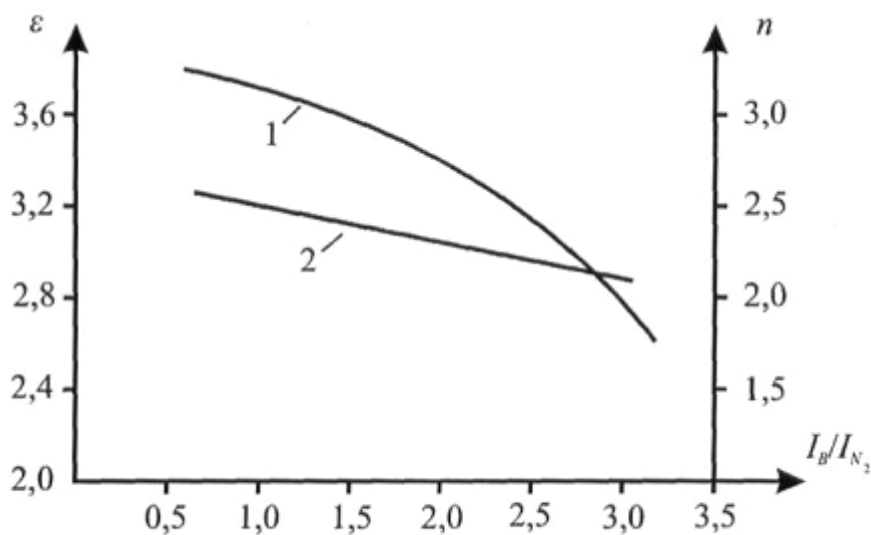
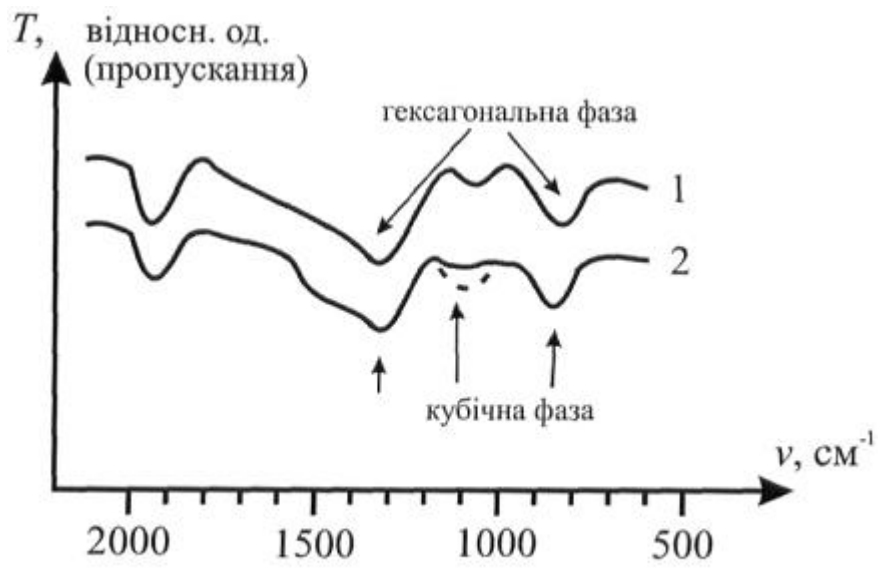


Fig. 2



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601