

2021-02-28

Research Progress of SiO₂ Regrowth during Selective Etching Process in 3D NAND Manufacture Procedure

Zi-Han Zhou

Yun-Wen Wu

Ming Li

1. College of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; mingli90@sjtu.edu.cn

Su Wang

Recommended Citation

Zi-Han Zhou, Yun-Wen Wu, Ming Li, Su Wang. Research Progress of SiO₂ Regrowth during Selective Etching Process in 3D NAND Manufacture Procedure[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021 , 27(1): 26-34.
DOI: 10.13208/j.electrochem.200610
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss1/7>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

3D NAND 制程中选择性刻蚀工艺的 SiO₂ 回沾问题研究进展

周紫晗¹, 吴蕴雯¹, 李明^{1*}, 王 溯²

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240; 2. 上海新阳半导体材料股份有限公司, 上海 201616)

摘要: 作为半导体市场中主要存储芯片之一, NAND 已从 2D 发展到 3D。3D NAND 的立体存储结构提高了芯片容量、性能和可靠性。在 3D NAND 的交替堆栈结构中, 需通过氮化-物氧化物的选择性刻蚀获得层间介质层, 堆栈层数越多, 芯片性能越好, 但高层堆栈的刻蚀均匀性也更难保持, 此时易出现 SiO₂ 在氧化层端头再沉积的回沾现象, 层间结构被破坏, 影响器件性能。要达到更高层数必须减少回沾, 探究该过程及其影响因素成为关键所在。本文综述了 3D NAND 制程中氮化硅选择性刻蚀工艺的发展现状和现有研究成果, 强调了控制硅含量对防止回沾的重要性, 介绍了相关理论模型, 提供模拟预测。为深入分析其中的化学反应, 本文对相关的 SiO₂ 溶液化学进行了概述, 总结了聚硅酸形成的影响因素, 强调胶凝曲线能反应其聚合行为, 据此可研究怎样通过影响硅酸聚合行为或聚硅酸在氧化层表面的沉积行为来防止回沾, 以对未来研究起到理论指导作用。

关键词: 半导体存储器; 3D NAND; 刻蚀; 氮化硅; 二氧化硅; 硅酸

1 引言

在目前的半导体存储器市场中, 动态随机存取存储器(dynamic random access memory, DRAM)和闪存存储器(flash memory, Flash)占据了高达 95% 的份额^[1]。如图 1 所示, NAND 是 Flash 中最主要的产品, 它具有非易失性, 即在断电情况下也能保持数据的长期存储, 被广泛用作固态驱动器(solid state disk, SSD)来存储数据。但随着人们的需求不断增加, 2D NAND 中的存储器单元受到有限宽度和长度尺寸的限制, 其容量开发已达到极限。

三星公司于 2013 年研发出的 24 层 3D NAND 为 NAND 开辟了新途径, 最早量产 VG 垂直栅极结构 V-NAND 闪存^[2]。3D NAND 技术采用垂直方向或第三维度方向扩展, 而非在二维平面上水平缩小。存储单元的堆叠是 3D NAND 实现高

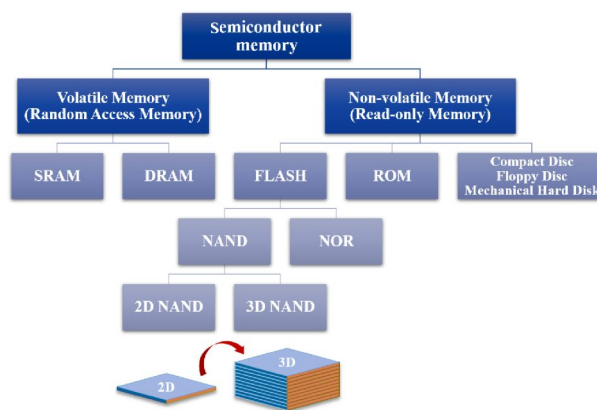


图 1 半导体存储器分类(网络版彩图)

Figure 1 The classification of semiconductor memory (color on line)

容量的关键, 其基本结构如图 2 所示^[3], 在原有的

引用格式: Zhou Z H, Wu Y W, Li M, Wang S. Research progress of SiO₂ regrowth during selective etching process in 3D NAND manufacture procedure. *J. Electrochem.*, 2021, 27(1): 26-34.

平面架构上,将存储单元立体化,每个单元又可以容纳多个状态,利用多层垂直堆叠的方式将存储单元的利用率最大化。这样的立体结构优势使得制成工艺问题不再成为 NAND 优化的障碍,存储单元的堆栈大幅提升了 NAND 的存储容量和耐用性,实现更快读写速度的同时还降低了功耗和成本。近年来已有很多企业投入 3D NAND 的研发,几家领先公司近三年的产品信息如表 1 所示,随着技术投入与普及,其市场份额已增至 65% 以上^[4],量产的堆叠层数已达 96 层。但目前领先技术发展并能够实现量产的主要是三星、美光、东芝和海力士四家公司,长江存储科技有限责任公司(Yangtze Memory Technology Corp)作为国内该领域的领跑者,技术发展迅速,2020 年推出业内首款 128 层 QLC 规格的 3D NAND 闪存。

堆叠更多层数能提高容量、性能和可靠性,据预测^[5],到 2023 年堆叠层数有望突破 200 层,但 3D NAND 结构难以实现无限堆叠。材料的交替堆叠沉积和刻蚀工艺作为制程第一步,却也是目前最大的难点,层数更高,意味着更难保证沉积与刻蚀的均匀性。氮化硅-氧化硅是目前堆叠结构中普遍

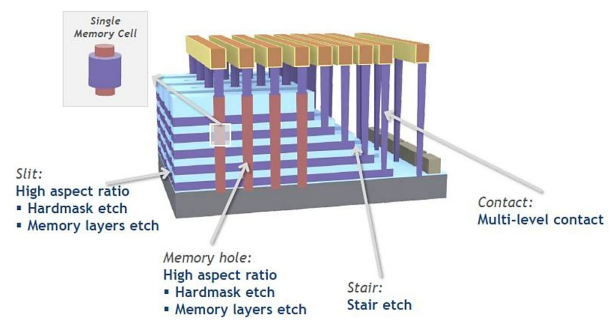


图 2 3D NAND 的基本结构^[3](网络版彩图)

Figure 2 The fundamental structure of 3D NAND^[3] (color on line)

采用的两种沉积介质,氮化硅选择性刻蚀工艺指的是在高温浓磷酸体系中对氮化层进行刻蚀,留下氧化层以作为层间介质层。但随着堆叠层数增多,已完成刻蚀的氧化层端头开始出现沉积物质,在本综述中称此过程为“回沾”。当出现严重回沾时,相邻层间的沉积物因太厚而粘连到一起,破坏正常的层间结构,直接影响器件性能,目前对于该现象还没有根治方法。本综述旨在概述 3D NAND 制程中氮化硅选择性刻蚀工艺的发展现状,针对

表 1 各公司近三年产品信息^[5-8]

Table 1 Information about products from several companies in recent three years^[5-8]

Company	3D Code Number	Stack Layer	Structure	Capacity	Time/Year
Samsung	V4	64	TLC 3bit	256Gb TLC	2017
	V5	92	TLC 3bit	256Gb TLC	2018
	V6	136	TLC 3bit	256Gb TLC	2019
Micron	Gen 2	64	TLC 3bit	512Gb TLC	2017
		64	QLC 4bit	1Tb QLC	2018
	Gen 3	96	TLC 3bit	512Gb TLC	2018
Toshiba	BICS4	96	QLC 4bit	1Tb QLC	2019
		96	TLC 3bit	512Gb TLC	2018
	BICSS5	128	TLC 3bit	512Gb TLC	2019
SK Hynix	3D-V5	96	TLC 3bit	512Gb TLC	2018
		96	QLC 4bit	1Tb QLC	2019
	3D-V6	128	TLC 3bit	512Gb TLC	2019
	3D-V7	176	/	/	2020
Yangtze Memory Technology Corp	Gen 2	64	TLC 3bit	256Gb TLC	2019
	Gen 3	128	QLC 3bit	1.33Tb QLC	2020

该工艺中的回沾问题,简要回顾了现有研究结果,对理论建模与相关化学原理进行归纳概述,进一步分析推断回沾过程及其影响因素,并对未来研究进行展望。

2 3D NAND 制程中的氮化硅选择性刻蚀工艺

在 2D NAND 中,存储单元水平联结,而在 3D NAND 中折叠垂直相连,但增加的存储器位密度不一定在同一条曲线上,意味着堆叠层数越多,挑战越大。不同于 2D NAND,在 3D NAND 的制造过程中,最具挑战性的工艺从光刻技术转向沉积和刻蚀技术。简要流程如图 3 所示,首先需要采用化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)在衬底上交替堆栈沉积多层薄膜,就像制作千层蛋糕,沉积一层材料,在此之上再沉积另一种,交替进行,直到沉积至所需层数。每个厂商使用的材料可能不同,具体取决于器件类型,目前较为常见的两种搭配是氧化物-氮化物和氧化物-多晶硅,比如三星在基板上交替沉积的材料是氮化硅和二氧化硅。沉积层中的缺陷往往会使堆叠层因压力不均而发生弯曲,所以多层沉积的难点在于保证高堆叠层的精确厚度和良好均匀性。随后使用反应离子刻蚀(reaction ion etch, RIE)进行沟道刻蚀,使存储单元垂直接通,这些孔道的均匀性将直接影响

器件性能。3D NAND 的高纵横比 (high aspect ratio, HAR)结构对刻蚀的精度控制和工艺重复性有着极高要求,根据纵横比缩放的基本定律,纵横比越高,沉积层厚度越大,孔越小,蚀刻越慢。据 Lam Research 报道^[9],在 96 层的 3D NAND 中,纵横比高达 70:1,每块晶圆中有一万亿个这样的微小孔道,层数增多,孔道更多,保证刻蚀后孔道的均匀性与平整性是刻蚀工艺所面临的巨大挑战。随后在已刻蚀的通道中填衬多晶硅并填充二氧化硅,之后需要通过选择性刻蚀去掉氮化物层,以沉积栅极电介质。

3 氮化硅选择性刻蚀工艺中 SiO₂ 回沾问题研究现状

选择性刻蚀是 3D NAND 刻蚀工艺中的关键步骤,刻蚀的均一性直接影响后续栅极电介质的沉积质量。由于热浓磷酸对氮化硅 Si₃N₄ 和二氧化硅 SiO₂ 具有很好的选择性,能够快速刻蚀 Si₃N₄,而对 SiO₂ 的刻蚀速率极慢,因此热浓磷酸是目前最普遍采用的氮化硅选择性刻蚀基液。但随着堆栈层数增多,维持其结构稳定的难度将增大。刻蚀初期,热浓磷酸对氧化层和氮化层有着很好的选择性,即氮化层被刻蚀,而氧化层被保留。但随着堆叠层数增多,回沾现象带来形似“水滴状”或“骨状”的畸形氧化层,如图 4 所示。刻蚀时间越长,沉

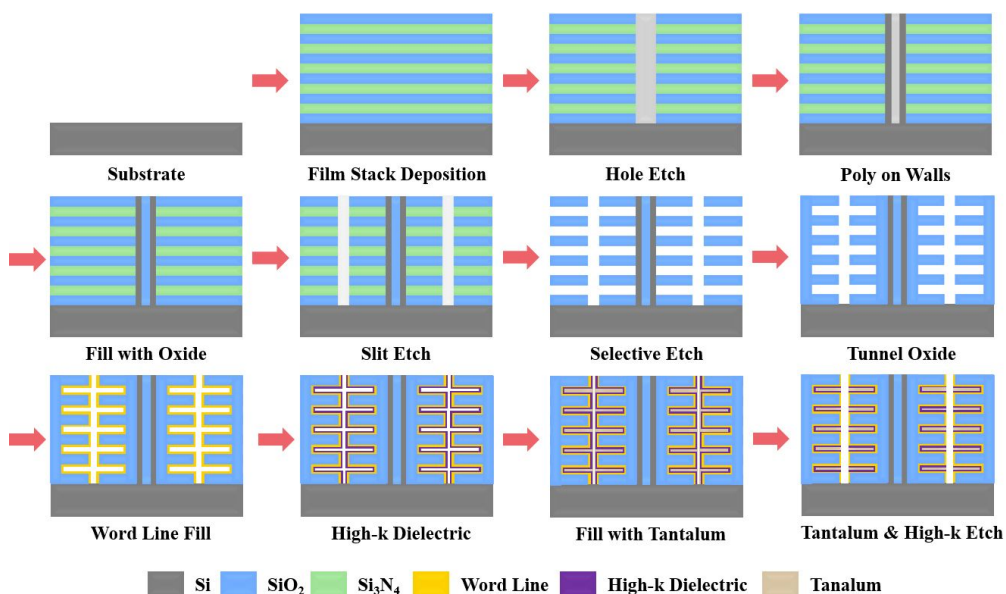
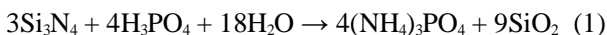


图 3 3D NAND 制程中的沉积刻蚀工艺(网络版彩图)

Figure 3 The deposition and etching process of 3D NAND procedure (color on line)

积物越厚,回沾现象越明显,严重时将直接导致氧化层的塌陷。3D NAND 的层数越多,回沾越严重,介质层达不到平行且均匀的标准,影响芯片性能。因此,要突破更高堆叠层数,防止回沾是 3D NAND 刻蚀工艺面临的巨大挑战之一。目前常见的解决方案主要有:1) 定时更换磷酸刻蚀液,即刻蚀一定批次的产品后,更换全部或部分刻蚀液。但缺点在于成本高,每更换一次新液都需要重新升温至 160 °C;2) 改变刻蚀液体系。采用“硫酸+磷酸+水”的体系。硫酸能同时降低两者的刻蚀速率,且对 SiO₂ 的减缓程度更大,所以提高了刻蚀选择比,但缺点在于硫酸的加入使水含量大幅减少,导致对 Si₃N₄ 刻蚀的降速达到 50% 以上;3) 加入氟化物。氟化物可以把 Si 元素从溶液中以 SiF₄ 的形式带走,这样避免 Si 含量过高。此方法能提高刻蚀选择比,但要控制好氟化物的浓度,浓度太高的话会起到反作用;4) 氮化层基底结构。由于氮化层的结构也会对选择性刻蚀工艺产生影响,如 N 元素的占比等,因此可通过改变氮化层的沉积方式来优化工艺。

虽然上述方法能在一定程度上减缓回沾程度,但并未将其根治,探究回沾物的具体成分和形成过程是当前认识并解决该问题的关键所在。对于回沾的原理及控制方法,目前已有一些研究者报道了相关成果。Lewis 等人^[10]探究了维持稳定刻蚀选择比(即 Si₃N₄ 与 SiO₂ 的刻蚀速率之比)的方案。他们认为热浓磷酸刻蚀体系中氮化硅的刻蚀遵循如下传统反应^[11]:



氮化硅刻蚀反应主要受磷酸聚合物的影响,而二氧化硅的刻蚀是氧化还原过程,+4 价的硅元

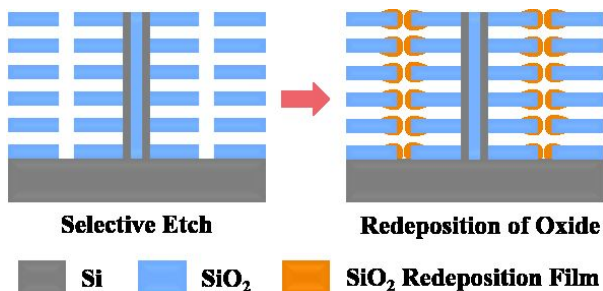


图 4 氮化硅选择性刻蚀工艺中的 SiO₂ 回沾现象(网络版彩图)

Figure 4 The phenomenon of SiO₂ regrowth during the silicon nitride selective etching process (color on line)

素在强酸性条件被还原为 0 价硅,游离于刻蚀液中。他们用实验证明了水含量对 Si₃N₄ 和 SiO₂ 刻蚀速率的影响,水含量越高, Si₃N₄ 刻蚀速率越快,而 SiO₂ 刻蚀减慢,因此水含量的升高会导致刻蚀选择比增大。为稳定刻蚀选择比,他们采用 NIR 分光仪监测水含量并补给 DI 水以维持水含量稳定。其次,他们验证了硅含量对刻蚀的影响,当刻蚀液中游离的硅含量增高时,二者的刻蚀速率都会减慢,而刻蚀选择比会大幅升高。当硅含量达到 81.6 ppm 时,刻蚀选择比达到 1600:1,此时已有回沾现象。为了避免回沾,维持稳定的刻蚀选择比,他们采用了自制的 feeding and bleeding 装置定时更新刻蚀液以降低硅含量。另外,他们加入硫酸以适当提高初始刻蚀选择比,因为硫酸中的 +6 价硫元素具有强氧化性,能够大幅减慢 SiO₂ 的刻蚀,但对 Si₃N₄ 的刻蚀无影响。

王明琪^[12]对于 IC 制程中的氮化硅膜与二氧化硅膜的选择性腐蚀机理进行了研究。验证了水含量对刻蚀过程的影响,认为水才是起到刻蚀作用的原因。水含量增多会减缓 Si₃N₄ 的刻蚀,加速 SiO₂ 的刻蚀,减小刻蚀选择比,所以较高的水含量易引起刻蚀不彻底或刻蚀过度。在刻蚀一定批次产品后,溶液中的硅含量达到饱和,析出 SiO₂ 颗粒。为避免 SiO₂ 的回沾,研究者采用了磷酸药液交换的方法,利用正交试验找出部分液交换频度批次数和部分药液交换量的最优参数组合,以保证初始刻蚀选择比的稳定,同时避免硅含量过高而析出 SiO₂ 颗粒。

Taehyeon Kim 等人^[13]探究了回沾物的成分、来源,以及影响回沾的因素。他们基于 Si₃N₄ 刻蚀产物在磷酸液中受传质限制的理论,认为 Si₃N₄ 刻蚀过程中产生了硅酸单体,一定浓度的硅酸发生聚合,回沾物便是硅酸聚合物形成的胶状 SiO₂ 溶胶颗粒。而骨状氧化层形成的原因正是由于 Si₃N₄ 刻蚀产物聚集在氧化层端头,扩散缓慢,导致局部 Si 含量过高,形成的聚硅酸便会沉积,如图 5 所示。刻蚀时间越长,沉积物越多。他们还证明了硅酸类添加剂的加入与 Si₃N₄ 刻蚀产物起到同样的作用,即减缓 SiO₂ 刻蚀的同时却促进了回沾的发生,因此其添加量会对回沾造成影响。同样会影响回沾的还有 Si₃N₄ 刻蚀速率和局部 Si 含量,以及 SiO₂ 的回沾常数,该常数与硅酸在 SiO₂ 表面的表面反应能和吸附能有关。

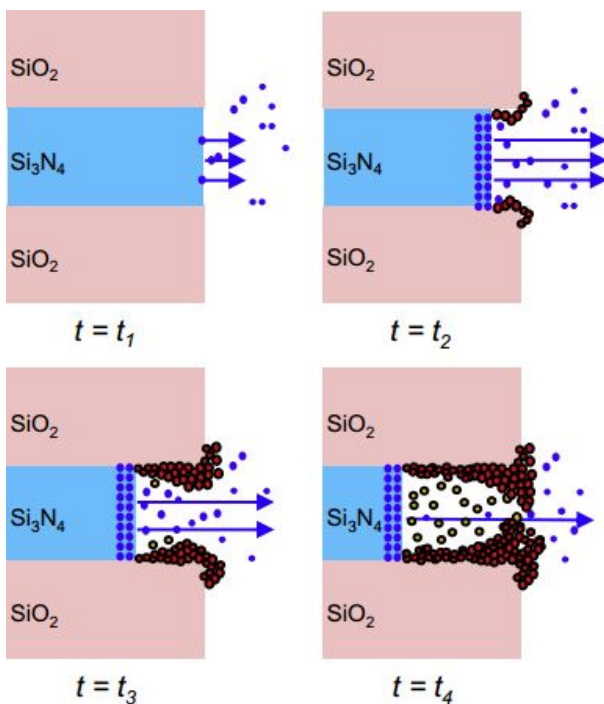


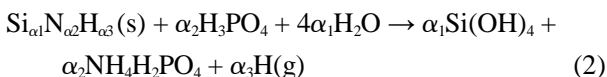
图 5 SiO₂ 回沾过程^[25](网络版彩图)

Figure 5 The process of SiO₂ regrowth^[25] (color on line)

4 回沾机理与相关化学理论探究

4.1 回沾理论模型

近年来已有研究者建立了数学模型对氮化硅选择性刻蚀过程进行模拟。Bassett 等人^[14]对传统的 Si₃N₄ 刻蚀反应模型^[1]提出了质疑,他们指出在高浓度磷酸中,91.7%的磷酸都是以磷酸分子形式存在,因而只有 H₂PO₄⁻ 会参与到 Si₃N₄ 的刻蚀反应中。其次,3D NAND 结构中的氮化硅层并非纯结晶态,而是经过等离子体增强化学气相沉积法(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)形成的,各元素原子比值并非恒定值。基于此分析,他们改进了磷酸体系中的氮化硅刻蚀模型^[14]:



其中,α₁、α₂、α₃ 分别表示 Si、N、H 原子在氮化硅层中的原子占比。该模型验证了 Si₃N₄ 的刻蚀是一个反应控制过程,即蚀刻受到其自身表面反应的速率的限制,该过程并非受物质扩散限制,磷酸在晶圆表面的流速并不会对刻蚀过程造成影响。他们提出,在同一刻蚀体系中,磷酸和水的浓度在任何地方都是恒定的,温度的局部变化才是影响 Si₃N₄ 刻蚀速率的主要原因。

在上述基础上,Bassett 等人^[15]进一步对回沾过程进行了模拟。他们认为回沾物是刻蚀液中的游离硅形成的松散二氧化硅层,并提出了两种回沾机理:一种是游离的 SiO₂ 在氧化层表面异质成核;另一种是游离的 SiO₂ 通过水解反应迅速聚合成溶胶,进一步聚集的溶胶形成 SiO₂ 胶体覆盖在氧化层表面。他们基于成核理论,依据聚硅酸的临界浓度,对硅溶胶的聚合过程进行数学建模,模拟了多个游离 SiO₂ 聚合成胶团后形成沉积膜的过程。在模型中引入了两个系数:胶团碰撞系数 K_{coll} 和表面沉积系数 G_{coll},分别表示胶团碰撞速率和沉积形成 SiO₂ 的速率。这两个系数的确定对模拟胶团碰撞和沉积起到关键作用,均取决于刻蚀液中单体 SiO₂ 的浓度,由此可知控制 SiO₂ 浓度对控制回沾起到重要作用。根据建立的模型,能够模拟胶团碰撞并沉积的过程,预测势能势垒的大小,从而得到一个合理的沉积速率。但由于经典成核理论对成核速率的估计具有局限性,得到的 G_{coll} 值有较大偏差,对回沾过程的预测造成影响,要得到更准确的 G_{coll} 值,需要进行更多实验,监测刻蚀过程 SiO₂ 的浓度。另外,此模型中未考虑很多因素,譬如聚合物的分子取向、空间位阻和络合反应等,而这些都是将影响 SiO₂ 的回沾。

4.2 SiO₂ 溶液化学

由于 Si₃N₄ 的刻蚀会使溶液中的 Si 含量上升,这是导致回沾的重要原因,要从根本上缓解回沾问题,需要了解 Si 在酸性条件下的存在形态与化学行为。而前述的实验研究和理论建模也都反映出 Si 的氧化物在回沾问题中的重要作用,因此,为更深入地分析回沾过程,需要相关的 SiO₂ 溶液化学有所掌握。

SiO₂ 在溶液中主要有两种沉积方式,以单体形式直接沉积的 SiO₂ 膜致密紧凑,以胶相形式沉积的膜疏松多孔。在 3D NAND 刻蚀工艺的后续工作中,清洗表面残留物是非常关键的一步,可大量去除表面颗粒,因此可判断回沾物是胶相 SiO₂ 的沉积物。酸性条件下, SiO₂ 以单体硅酸形式存在于溶液中,沉积在表面的 SiO₂ 通常被认为是单体硅酸,但实际上它是一种低聚合硅酸,是已经具有一定聚合程度的复合体。

Kruyt 和 Postma^[16]指出有两类硅酸溶胶:1) pH ≥ 7,溶液相对稳定,粘度保持不变或随时间减小。碱性越强,溶胶所带负电荷越多,溶液越稳定。

但可溶性盐的加入会降低颗粒表面的电荷,促使胶凝或絮凝的产生;2)pH ≤ 4.5 时,溶胶粘度随时间增加,颗粒表面不带电荷时,易发生聚集或絮凝,导致粘度增加,最终形成凝胶。根据 Iler^[17-18]的分析,SiO₂ 在溶液中的聚合行为主要受溶液温度、pH 值和其自身浓度的影响。溶液温度越高,聚合速度越快。溶液的 pH 值直接影响 SiO₂ 的聚合方式,在碱性条件(pH > 7)下,SiO₂ 颗粒表面带负电,以球形颗粒状迅速增长并沉积,其聚合速度随 pH 值增大而加快,当 pH ≥ 8 时,沉积速度以 min·s⁻¹ 计,但聚合物迅速增长之后便会沉积,因此不会影响溶液粘度;在酸性(pH < 7)或有盐存在(pH = 7 ~ 10)的条件下,SiO₂ 颗粒不会自身生长,而是以单体硅酸的形式直接聚集,形成粘性胶体,表面带正电或不带电,酸性越强,聚合速度越快,由于聚合物的存在会增大溶液的粘度,当达到胶凝点后,溶液粘度会迅速增加。酸性条件下的聚合物沉积速度很慢,单位以 h 计,胶凝过程^[17]如图 6 所示。

胶凝曲线能显示聚合速率随 pH 的变化,该曲线以溶液 pH 值为横轴,以胶凝时间的对数值为纵轴,图 7 所示为 Iler 总结的胶凝曲线图^[18]。pH = 2 是硅酸聚合的等电点,即在该 pH 值下,颗粒表面不带电荷,对应曲线上的最高点。此时硅酸的聚合速度最慢,有着明显的短暂稳定,在等电点附近,溶液的粘度达到最小。需要注意的是,该等电点只是判断聚合稳定性的一个理论值,对于不同条件下的硅酸溶液,温度和所含可溶性盐的种类都会对等电点产生影响。Willastatter, Kraut 和 Lobinger^[19-20]发现当硅酸溶液中的 SiO₂ 含量为 0.5% 时,溶液在 0 °C、pH = 2 ~ 2.5 时最稳定。Treadwell^[21]发现经硅

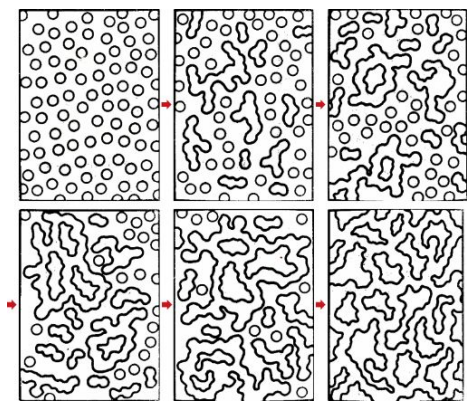


图 6 硅酸胶凝过程^[17]

Figure 6 The gel process of silicic acid^[17]

酸钠溶液电解得到的硅酸溶液,在 pH = 3.2 时最稳定。何龙超和李辽沙^[22]的实验结果显示,在纯硅酸溶液体系中,其等电点出现在 pH = 1.10 附近,此时胶凝曲线达到最高点,溶液最稳定,而金属离子的加入会对其聚合行为造成明显影响,改变其胶凝曲线的形状。Hurd^[23]表示在 pH < 0.5 时,聚合速度随 pH 值的降低而减慢,当 pH > 3 时,聚合速度随 pH 上升而加快;在 pH = 2 ~ 3 时,聚合速度最慢。因此,溶液中存在的离子种类也会对硅酸聚合速度造成影响^[24],要确定含硅酸溶液的最稳定状态所对应的 pH 值,需确定溶液中除硅酸外的其他成分,不同溶液条件下,硅酸的胶凝曲线不同。比如,在盐酸或硫酸存在时,等电点出现在 pH = 1.4 附近,而在乙酸中,等电点在 pH = 3.2 ~ 3.9 范围内^[25]。

Tourky^[26]提出了酸性条件下的硅酸凝胶的纤维状概念,即:此时的硅酸是以纤维状或网状结构的形式存在的,单体硅酸之间通过氧桥连接。而在中性或碱性条件下,硅酸聚合成 SiO₂ 的胶状颗粒,而非凝胶。Carman^[27]总结了硅酸聚合的过程,主要分两步:1)单体硅酸 Si(OH)₄ 聚合成胶状颗粒,即溶胶;2)若溶液浓度很稀,这些颗粒将缓慢长大;但如果硅酸浓度大于 1%,这些颗粒便会聚集,形成开放且连续的结构。两步中所涉及到的连接都是通过 Si-O-Si 完成的,第一步中,单体的缩聚形成大分子量的 SiO₂,Si-O-Si 的连接是共平面的;但在第二步中,颗粒间能共面的 Si-O-Si 很少,很难实现颗粒间的毗邻相连,只能在某一合适的空间位置与另一颗粒相连,形成多孔松散的支状、链状

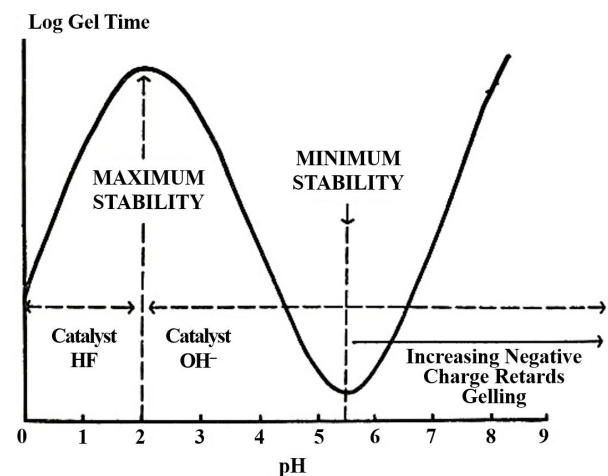


图 7 凝胶时间对数与 pH 的关系^[18]

Figure 7 Relation between log (gel time) vs. pH^[18]

的不规则空间结构。当溶液中存在其他离子,这种连接结构将受到影响。比如说,当溶液中含有 HF 时,F 能够取代单体硅酸中的一个-OH,被 F 一元取代的硅酸可能直接与另一个单体硅酸相连,而不引入新的-OH 或 F。因此,在 F 的介入下,聚合体结构发生缓慢重组,相对于-OH,F 不会对 Si-O-Si 的建立起到促进作用。Tai An-pong^[25]也指出,在盐酸、硝酸、硫酸等强酸存在的条件下,聚硅酸的溶解度会增大。

在一定温度下,当溶液的 pH 值和成分都确定时,只要 SiO₂ 胶团浓度大于临界值,胶粒便会与存在于溶液中的固体表面结合,出现沉淀。也就是说,硅酸自身浓度也会影响胶凝曲线的形状。很多研究报道^[25]表示,在确定的温度、pH 下,硅酸的胶凝时间与其自身浓度的平方成反比。Tai An-pong 推出了硅酸聚合的方程式^[25],该等式不仅能解释溶液 pH 与硅酸胶凝的复杂关系,还能解释硅酸的聚合反应及聚硅酸性质。Iler^[17]表示,单体硅酸极易聚合,常温下,当其浓度高于非晶硅的平衡溶解度(即 SiO₂ 溶胶浓度:120 ppm)时,便开始沉淀。温度升高会降低临界浓度,更易发生聚合。

从 SiO₂ 的溶液化学原理可知,酸性条件下,以硅酸形式存在的 SiO₂ 极易发生聚合,其聚合行为和速率主要受溶液 pH、温度及组分的影响。胶凝曲线揭示了硅酸的聚合速率与溶液 pH 的关系,而温度和溶液组分都将影响胶凝曲线的形状,这对控制回沾过程有着重要的指导意义。

5 总结与展望

本文针对 3D NAND 制程中氮化硅选择性刻蚀工艺的回沾问题,对目前的代表性研究进行了简要综述,现有研究成果强调了控制硅含量浓度对防止回沾的重要性,理论模型能够对回沾过程提供模拟预测,但这些均未能从根本上解决回沾问题。为深入分析回沾现象,本文对刻蚀体系中相关的 SiO₂ 溶液化学进行了概述,总结了影响聚硅酸形成的因素。在 3D NAND 结构中,硅酸的聚合行为将主要受到磷酸、pH、粘度、温度以及硅酸自身浓度的影响,胶凝曲线能够反应其聚合行为。自 2013 年的第一款 3D NAND 发布至今,半导体存储器市场已因此发生巨大改变,短短六年时间,已实现 100 层以上的堆叠。很难预测 3D NAND 将止步多少层,但层数越多,意味着工艺更复杂、更昂贵,面临的回沾问题日趋严重,高层堆栈因此受

限,对该问题的解决迫在眉睫。但目前对于氮化硅选择性刻蚀的理论研究较少,缺乏有力的理论体系,回沾机理也尚不清晰。另外,在实际生产工艺中,添加剂的加入能减缓回沾程度,而已有研究很少对磷酸刻蚀体系中添加剂进行探究,且尚未有添加剂作用机理的研究,如何利用添加剂影响硅酸自身的聚合行为或聚硅酸在氧化层表面的沉积行为来防止回沾,将成为未来研究点。相信在不久的将来,对回沾机理、刻蚀液添加剂、新型刻蚀体系的开发和先进表征手段等方面的研究都能有显著突破。希望本文的综述结果能够对深入研究回沾过程提供一定的理论依据,对优化 3D NAND 制程中的选择性刻蚀工艺提供帮助。

参考文献(References):

- [1] Boukhobza J, Olivier P. Flash memory integration[M]. the UK and the US, ISTE Press Ltd and Elsevier Ltd, 2014.
- [2] Silvagni A. 3D VG-type NAND flash memories[M]//3D flash memories. Micheloni R (editor). Springer, Dordrecht, 2016.
- [3] Long_ 龙 1993. Challenges and solutions to etching process in 3D NAND[EB/OL]. (2020-03-02). http://www.360doc.com/content/20/0302/19/68538116_896233556.shtml.
- [4] News of chips. Outlook for 3D XPoint by Kioxia[EB/OL]. [2020-01-02]. <http://m.elecfans.com/article/1148601.html>.
- [5] An electronics enthusiast. From 32 to 128 or higher layers, how does it change the industry?[EB/OL]. [2019-07-05]. <http://m.elecfans.com/article/982991.html>.
- [6] Tsinghua Unigroup. Changjiang storage introduced 128-layer QLC flash memory with unit capacity of 1.33 Tb [EB/OL]. (2020-04-10). <http://www.ymtc.com/cn/index.php?s=/cms/215.html>.
- [7] Wan N(万南). Samsung produces the 6th generation V NAND in a mass scale[EB/OL]. (2019-08-16). <http://news.mydrivers.com/1/639/639778.htm>.
- [8] Tsinghua Unigroup. Using the Xtacking® architecture, Yangtze River Storage started the mass production of 3D NAND flash with 64 layers[EB/OL]. (2019-09-02). <http://www.ymtc.com/cn/index.php?s=/cms/204.html>.
- [9] China flash memory market. Deposition and etching will be the two major bottlenecks restricting the infinite stacking of 3D NAND[EB/OL]. [2019-12-24]. <http://testssd.com/article/141>.
- [10] Liu L, Kashkoush I, Chen G, Murphy C. Maintaining a stable etch selectivity between silicon nitride and silicon dioxide in a hot phosphoric acid bath[J]. ECST, 2007, 11 (2): 63-70.

- [11] Van Gelder W, Hauser V E. The etching of silicon nitride in phosphoric acid with silicon dioxide as a mask[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, 114(8): 869-872.
- [12] Wang M Q(王明琪). Study on corrosion process and mechanism of silicon nitride film and corresponding silicon oxide film in IC process[D]. Shanghai: Fudan University(复旦大学), 2006.
- [13] Kim T, Son C, Park T, Lim S. Oxide regrowth mechanism during silicon nitride etching in vertical 3D NAND structures[J]. *Microelectron. Eng.*, 2019, 221: 111-191.
- [14] Bassett D, Printz W, Furukawa T. Etching of silicon nitride in 3D NAND structures[J]. *ECST*, 2015, 69(8): 159-167.
- [15] Bassett D W, Rotondaro A L P. Silica formation during etching of silicon nitride in phosphoric acid[M]. *Solid State Phenom.*, 2016, 255: 285-290.
- [16] Kruyt H R, Postma J. The silicic acid sol[J]. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1925, 44(9): 765-789.
- [17] Iler R K. The chemistry of silica[M]. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 1979: 83-257.
- [18] Iler R K. The colloid chemistry of silica and silicates[M]. United States: Cornell University Press, 1955: 18-121.
- [19] Willstätter R, Kraut H. ber ein Tonerde - Gel von der Formel Al(OH)₃. (II. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele.)[J]. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1923, 56(5).
- [20] Heinrich K. Über eine einfache Darstellung der Monokieselsäure und über den Verlauf ihrer Kondensation (XIV. Mitteil. über Hydrate und Hydrogele von R. Willstätter und H. Kraut)[J]. 1931, 64(7): 1709-1713.
- [21] Treadwell W D, Wettstein E. Titration organischer Säuren mit Ferrichlorid[J]. *Helv. Chim. Acta.*, 1935, 18(1): 981-986.
- [22] He L C(何龙超), Li L S(李辽沙). Polymerization behavior of pure silicic acid solution[J]. *J. Anhui Univ. Nat. Sci*, 2015, 32(4): 343-347.
- [23] Hurd C B, Miller P S. Studies on silicic acid gels[J]. *J. Phys. Chem.*, 1931, 2: 604-615.
- [24] Iler R. K. Polymerization of silicic acid: Catalytic effect of fluoride[J]. *J. Phys. Chem.*, 1952, 56(6): 680-683.
- [25] Tai A P. A theory of polymerization of silicic acid[J]. *Sci. China. Ser. A*, 1963, 9: 64-73.
- [26] Tourky A R. Zum Mechanismus der Aggregation der Kieselsäure aus Natriumsilikatlösungen. II. Strukturelle Beobachtungen[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1939, 240(3): 209-216.
- [27] Carman, P. C. Constitution of colloidal silica [J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36: 964-973.

Research Progress of SiO₂ Regrowth during Selective Etching Process in 3D NAND Manufacture Procedure

Zi-Han Zhou¹, Yun-Wen Wu¹, Ming Li^{1*}, Su Wang²

(1. College of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Shanghai Sinyang Semiconductor Materials Co., Ltd., Shanghai 201616, China)

Abstract: As one of the most significant memory chips in semiconductor market, NAND has been developed from two-dimension (2D) to three-dimension (3D). Due to the three-dimensional memory structure of 3D NAND, the capacity density, read-write speed and reliability of memory chips have been greatly improved, as well as the reduction of power dissipation. It is by nitride-oxide selective etching process in the alternate stacked structure of 3D NAND that the inter-dielectric layers can be obtained. The more stack layers, the better performance of chips will be. Meanwhile, however, silicon dioxide (SiO₂) would regrow on the corner of oxide layers, the phenomenon called regrowth, which directly makes damage to the stack structure. If the deposition is so thick that becomes adhesive together, the stack structure will collapse, severely affecting the performance of devices. Preventing SiO₂ regrowth is imperative for higher stacked layers, meaning that the key point is to figure out the specific process of regrowth and its impact factors. Due to the rapid development of this field, the existing information is such a mess that there is a lack of sorted information and systematic research dealing with the problem of regrowth. This paper briefly reviews developing situation and existing research results of silicon nitride selective etching process in 3D NAND manufacture procedure, with emphases in the significance of controlling silicon concentration to avoid regrowth. Furthermore, relative theoretical models are introduced to provide simulation and prediction for regrowth process. In order to analyze the chemical reaction in regrowth, this paper summarizes the relative solution chemistry of silica and the impact of polysilicic acid formation, and suggests that the gel curve can reflect its aggregation behavior. Accordingly, researches on how to avoid regrowth can be guided theoretically by discovering the influence factors of silicic acid aggregation or the deposition behaviors of polysilicic acid on oxide layers.

Key words: semiconductor memory; 3D NAND; etching; silicon nitride; silica; silicic acid