

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический  
университет»

Кафедра полупроводниковой электроники и наноэлектроники

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

к выполнению лабораторных работ № 1—3  
по дисциплине «Основы технологии электронной  
компонентной базы» для студентов направления  
подготовки бакалавров 11.03.04 «Электроника  
и наноэлектроника» (профиль «Электронное  
машиностроение») очной формы обучения

Воронеж 2016

Составитель канд. техн. наук Г.И. Липатов

УДК 621.382

Методические указания к выполнению лабораторных работ № 1—3 по дисциплине «Основы технологии электронной компонентной базы» для студентов направления подготовки бакалавров 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника» (профиль «Электронное машиностроение») очной формы обучения / ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»; сост. Г.И. Липатов. Воронеж, 2016. 49 с.

В методических указаниях изложены необходимые теоретические сведения, лабораторные задания и методика выполнения лабораторных работ «Изучение процесса термического окисления поверхности кремневых подложек», «Изучение процесса фотолитографии», «Изучение процессов травления в технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем». Тематика лабораторных работ подобрана так, что позволяет изучить основные закономерности технологических процессов изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем. Предназначены для студентов 3 курса, изучающих дисциплину «Основы технологии электронной компонентной базы».

Методические указания подготовлены в электронном виде в текстовом редакторе MS WORD 2007 и содержатся в файле Технология ЭКБ\_1-3.doc.

Табл. 5. Ил. 10. Библиогр.: 5 назв.

Рецензент канд. физ.-мат. наук, доц. Т.Г. Меньшикова

Ответственный за выпуск зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. С.И. Рембеза

Издается по решению редакционно-издательского совета Воронежского государственного технического университета

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2016

# Лабораторная работа № 1

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК

*Цель работы:* изучение процесса термического окисления поверхности кремниевых подложек и методик определения толщины получаемого на кремнии оксидного слоя.

### Теоретические сведения

**Применение оксидных пленок на кремнии в технологии интегральных схем.** В планарной технологии полупроводниковых приборов широко применяются слои диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

Диоксид кремния — диэлектрик универсального применения. В нем удачно сочетаются высокая химическая стойкость в окислительной среде, склонность к стеклообразованию, способствующая формированию беспористых слоев, удовлетворительные электрофизические свойства. Крайне важно, что  $\text{SiO}_2$  легко растворяется в плавиковой кислоте HF, обеспечивая тем самым возможность фотографировки планарных структур. В то же время по отношению к смеси HF+ $\text{HNO}_3$  слой  $\text{SiO}_2$  практически стабилен, что позволяет использовать его в качестве маски при селективном травлении кремния.

Одной из важнейших функций слоя диоксида кремния является маскирование поверхности кремниевой подложки от попадания на нее атомов примеси, что позволяет осуществлять диффузию только в те области, которые свободны от слоя  $\text{SiO}_2$ . Защитные свойства слоя  $\text{SiO}_2$ , препятствующего проникновению примеси, связаны с тем, что бор или фосфор, взаимодействуя при температурах диффузии с  $\text{SiO}_2$ , образуют на его поверхности боросиликатное или фосфоборосиликатное стекло. Состав стекла определяется количеством атомов бора или фосфора, заменивших в  $\text{SiO}_2$  атомы кремния. Имеется резкая граница силикатного стекла и оксида кремния, которая постепенно смещается к поверхности кремниевой подложки. Поэтому диффузия бора или фосфора в кремний будет происходить лишь тогда, когда боро- или фосфоборосиликатное стекло достигает границы кремния.

Другой важной функцией, которую выполняют слои  $\text{SiO}_2$  на поверхности кремниевой подложки, является защита  $p-n$ -переходов, активных и пассивных элементов интегральной схемы. В ре-

зультате этого стабилизируются их параметры, уменьшается влияние поверхности кремния на электрические характеристики элементов схемы.

Кроме перечисленных применений, слои  $\text{SiO}_2$  служат изолирующими основанием для контактных площадок и металлических межсоединений.

Качество получаемых на кремнии слоев  $\text{SiO}_2$  определяется их структурой. Наличие микродефектов структуры слоя часто является причиной технологического брака. Различают три вида микродефектов структуры: 1) поры, образующиеся при несовершенном росте кристалла; 2) границы кристаллов, возникающие благодаря склонности стеклообразного слоя к рекристаллизации; 3) микротрешины, формирующиеся из-за несоответствия коэффициентов термического расширения подложки и слоя. Дефекты последних двух видов могут быть устранены подбором технологического режима. Причиной же порообразования могут служить загрязнения и структурные дефекты на исходной поверхности кремния. Часто поры могут образовываться за счет окклюзии (захвата) газов, а также при слиянии точечных дефектов (вакансий) в кластеры. Наличие пор в значительной мере осложняет использование оксидного слоя в качестве маскирующего покрытия (поскольку поры являются каналами для диффузии) и в качестве изоляции (вследствие возможных замыканий алюминиевой разводки на кристалл в результате снижение порогового напряжения пробоя). Как пассивирующее покрытие слой  $\text{SiO}_2$  также непригоден, поскольку не обеспечивается герметичность структуры.

**Методы термического окисления кремния.** Методы формирования оксидных слоев на кремнике можно разделить на две основных группы — методы, в основе которых лежит нанесение оксидных слоев извне, когда кремний выполняет роль инертной подложки, и методы непосредственного окисления кремния, когда материал подложки является одним из компонентов химического взаимодействия.

К методам создания оксидных слоев на кремнике нанесением материала извне относятся термическое и катодное распыление кремния в разреженной кислородной атмосфере, катодное распыление диоксида кремния, образование оксидного слоя при химическом взаимодействии в газовой фазе (пиролиз силана  $\text{SiH}_4$  или кремнийорганических соединений в окислительной атмосфере, гидролиз галогенидов кремния).

К методам собственно окисления кремния относятся различные варианты термического окисления (обработка поверхности кремния в окислительной атмосфере при повышенных температурах), электрохимическое (анодное) оксидирование, а также окисление в кислородной плазме тлеющего разряда, при относительно низких температурах (порядка 300—400 °C).

Термическое окисление кремния является одним из наиболее технологичных и широко применяемых на практике методов. Этот процесс проводят в различных окислительных средах: увлажненном кислороде, водяном паре при атмосферном и повышенном (до 500 атм.) давлении. Часто используют комбинированные режимы окисления. Иногда для ускорения термического окисления прибегают к использованию активаторов.

Как правило, термическое окисление кремния проводят в проточных системах, но иногда используют и окисление в герметичных реакторах.

Метод термического окисления не лишен и некоторых недостатков. Так, при создании толстых (2—3 мкм) изолирующих пленок (при изготовлении интегральной схемы с диэлектрической изоляцией) этот метод неприемлем, во-первых, поскольку уже при толщине окисла порядка 1,5 мкм скорость его роста пренебрежимо мала, а во-вторых, при толщине более 2 мкм в пленках  $\text{SiO}_2$  образуются трещины из-за высоких внутренних напряжений. Метод термического окисления невозможно применить при пассивации готовых структур из-за температурных ограничений (не более 300 °C при применении алюминиевой металлизации).

Процесс термического окисления происходит в три стадии:

- адсорбция окислителя на поверхности кремния (или окисла);
- диффузия окислителя через окисный слой;
- реакция окислителя с кремнием на границе раздела кремний—диоксид кремния.

Общий характер процесса термического окисления кремния может быть представлен кинетической кривой  $d=f(t)$  (при  $T=\text{const}$ ), где  $d$  — толщина слоя окисла;  $t$  — время (рис. 1).

Условно кривая может быть разбита на четыре участка. Участок

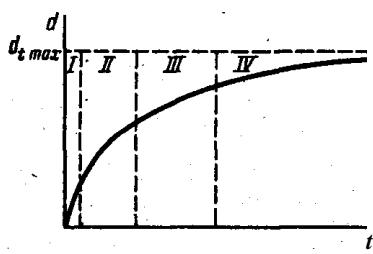


Рис. 1

$I$ , соответствующий начальному периоду окисления, описывается линейной функцией  $d=K_L t$  ( $K_L$  — константа). Скорость роста слоя на этом этапе процесса постоянна и определяется скоростью адсорбции окислителя на поверхности кремния. (В реальных условиях обычно эту стадию не наблюдают, поскольку поверхность кремния уже покрыта тонким слоем оксида). По мере роста слоя все большую роль начинает играть диффузия окислителя через слой к границе раздела Si—SiO<sub>2</sub>. Поэтому на участке  $II$  линейная зависимость сменяется линейно-параболической  $cd^2+d=K_L t$  ( $c$  — константа), которая определяется конкуренцией поверхностной реакции и диффузии. Относительный вклад этих процессов на участке  $II$  определяется коэффициентом « $c$ » (возрастание  $c$  соответствует увеличению вклада диффузии). Преимущественно диффузионный этап процесса окисления осуществляется на участке  $III$ , для которого кинетическая кривая отражается параболическим законом  $d^2=K_p t$ . Этот закон, вытекающий из линейно-параболического при  $c \rightarrow \infty$ , отвечает случаю отсутствия вклада в кинетику процесса поверхностной реакции. При дальнейшем росте пленки диффузия окислителя через слой оксида затрудняется и скорость роста начинает убывать заметнее, чем на предыдущих участках. На участке  $IV$  кинетическая кривая приближается к некоторому предельному значению  $d_{\max}$ , характерному для данной температуры, и параболический закон сменяется параболически-логарифмическим  $d=k_1 \lg(1+c_1 t) + c_2 t^{1/2}$ , где  $k_1, c_1, c_2$  — константы, а затем логарифмическим законом  $d=k_1 \lg(1+c_1 t)$  при  $c_2=0$ .

Таким образом, термическое окисление кремния в технологически приемлемых интервалах температуры и времени (в проточных системах) приводит к образованию пленок предельной толщины. Так, при температуре порядка 1200 °C невозможно получить термический оксид на кремнии толщиной более 1,5 мкм.

Все перечисленные зависимости (кроме чисто логарифмической) можно объединить степенной функцией вида  $d=kt^n$ . В самом деле, при  $n=1$  получается линейная зависимость  $d=kt$ ; при  $n=1/2$  — параболическая  $d=kt^{1/2}$  или  $d^2=k_1 t$  при  $1/2 < n < 1$  — линейно-параболическая. Если  $n < 1/2$ , получается параболически-логарифмическая зависимость, причем, чем меньше показатель степени, тем больше вклад логарифмического закона. В пределе при  $n=0$  получается  $d=k=d_{\max}$ , т. е. прямая, параллельная оси абсцисс и определяющая предельную толщину окисла. Степенную функцию удобно линеаризовать в координатах  $\lg d - \lg x$ . Прологарифмировав, получим

$$\ln d = \lg k + n \lg t.$$

При этом, если выбрать одинаковый масштаб по осям  $\ln d$  и  $\lg t$ , то линейная зависимость изображается прямой, направленной под углом  $\arctg 1=45^\circ$  к оси абсцисс, параболическая зависимость изображается прямой, наклоненной к оси абсцисс под углом  $\arctg \frac{1}{2}=26^\circ 30'$ .

Свойства оксидных слоев на кремнии, полученных методом термического окисления, варьируются в довольно широких пределах в зависимости от атмосферы окисления. Экспериментально установлено, что воспроизводимость результатов для сухого и влажного кислорода от одного эксперимента к другому составляет  $\pm 4\%$ ; при окислении в водяных парах воспроизводимость хуже. Установлено также, что слои  $\text{SiO}_2$ , полученные во влажном кислороде, почти не имеют дефектов, в то время как в слоях, полученных в атмосфере водяного пара, их много. Кроме того, слои, полученные в атмосфере кислорода, более чувствительны к очистке поверхности перед окислением. Коэффициент преломления имеет самые низкие значения у слоев, полученных в парах воды, так как плотность слоев, полученных в парах воды, несколько ниже, чем в сухом кислороде. В табл. 1 приведены некоторые характеристики стеклообразных оксидных слоев на кремнии, полученных методом термического окисления в различных средах.

Таблица 1  
Свойства оксидных слоев на кремнии, полученных методом термического окисления в различных средах

Атмосфера окисления	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления	Удельное со-противление, Ом см	Диэлектрическая прочность, В/см
Водяной пар	2,00—2,20	1,45—1,46	$10^{15}$ — $10^7$	$(7—9) \cdot 10^6$
Сухой кислород	2,24—2,27	1,460—1,466	$3 \cdot 10^{15}$ — $2 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^6$
Влажный кислород	2,18—2,21	1,435—1,458	$10^{15}$	$(4—5) \cdot 10^6$
Кварц (для сравне-ния)	2,20	1,458—1,460	$10^{15}$ — $10^{16}$	$(1—5) \cdot 10^6$

Следует также отметить экспериментально доказанную аддитивность общего процесса окисления, т. е. возможность применения комбинаций метода термического окисления в различных средах и использование прерываний процесса окисления, поскольку предыдущее окисление не влияет на последующее так же, как и перерыв в окислении.

**Методы определения толщины оксидного слоя на кремнии.** Защитные свойства слоя  $\text{SiO}_2$  во многом определяются его толщиной. Поэтому естественно, что определение толщины оксидного слоя является важной технологической операцией при изготовлении интегральных схем. Измерение толщины относительно тонкого слоя (пленки) сопряжено с трудностями и требует применения специальных методов. Наиболее прост в исполнении метод цветовых оттенков Ньютона, основанный на наблюдении интерференционных цветов в отраженном свете. Интерференционные цвета обусловлены двойным отражением и преломлением белого света, проходящего через прозрачный слой диоксида кремния и отражающегося от непрозрачной кремниевой подложки. При этом за счет разности хода лучей возникает интерференция и поэтому тонкий прозрачный слой кажется в отраженном свете окрашенным. Разность хода, а следовательно и цветность, зависит только от толщины и показателя преломления:

$$\Delta = 2nd \sin \alpha, \quad (1)$$

где  $\Delta$  — разность хода лучей;  $n$  — показатель преломления материала слоя;  $d$  — толщина слоя (пленки);  $\alpha$  — угол отражения. Если наблюдение отраженного света производить под прямым углом к поверхности слоя, то

$$\Delta = 2nd, \quad (2)$$

Отсюда, зная показатель преломления материала, легко определить толщину на основании цвета пленки. Для  $\text{SiO}_2$   $d = \Delta / 3$ , так как  $n = 1,5$ .

Зависимость наблюдаемого цвета (при перпендикулярном освещении образца) от толщины пленки приведена в табл. 2. Цветовые

Таблица 2

Определение толщины пленок методом цветовых оттенков Ньютона

$d$ , мкм	Порядок интерференции	Цвет последней полосы	$d$ , мкм	Порядок интерференции	Цвет последней полосы
1	2	3	4	5	6
0.050	I	Бежевый	0.1700		Металлический
0.0700		Коричневый	0.1786		Бледно-зеленый
0.0960		Темно-коричнево-красный	0.1836		Желто-зеленый
0.1020		Индиго	0.1883		Светло-зеленый
0.1433		Голубовато-серый	0.1916		Зелено-желтый
			0.1963		Золотисто-желтый

0.1500		Светло-голубой	0.2000		Светло-золотистый
--------	--	----------------	--------	--	-------------------

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
0.1688	I	Зелено-голубой	0.5000	III	Голубовато-зеленый
0.2200		Золотистый	0.5200		Зеленый
0.2216		Оранжевый	0.5403		Тускло-зеленый
0.2490		Светло-красный	0.5526		Желто-зеленый
0.2500		Красный	0.5606		Зелено-желтый
0.2700		Красно-фиолетовый	0.5703		Желто-серый
0.2753	II	Пурпурный	0.5800		Светло-оранжевый
0.2810		Пурпурно-фиолетовый	0.5813		Сиреневато-серовато-красный
0.2886		Фиолетовый	0.6000		Темно-розовый
0.3000		Фиолетово-голубой	0.6088		Карминово-красный
0.3033		Индиго	0.6300		Фиолетово-красный
0.3100		Голубой			
0.3160		Темно-голубой	0.6423	IV	Серовато-красный
0.3200		Зелено-голубой	0.6690		Голубовато-серый
0.3400		Светло-зеленый	0.6800		Голубоватый
0.3500		Зеленый	0.6826		Голубовато-зеленый
0.3760		Желтовато-зеленый	0.7200		Зеленый
0.3830		Грязно-зеленый	0.7700		Желтоватый
0.3900		Желтый	0.7793		Бледно-розовый
0.4100		Светло-оранжевый	0.8000		Оранжевый
0.4193		Телесный	0.8200		Желтовато-розовый
0.4200		Темно-розовый	0.8500		Светло-красновато-фиолетовый
0.4400		Красный			
0.4476		Фиолетово-красный	0.8600	V	Фиолетовый
0.4586		Фиолетовый	0.8700		Голубовато-фиолетовый
0.4600		Красно-фиолетовый	0.8893		Бледно-зелено-голубоватый
0.4757	III	Голубовато-фиолетово-серый	0.8900		Голубой
0.4800		Голубовато-фиолетовый	0.9200		Голубовато-зеленый
0.4900		Голубой	0.9500		Желто-зеленый
0.4983		Зелено-голубой	0.9700		Желтый

оттенки в табл. 2 повторяются примерно через каждые 0,16—0,24 мкм, проходя весь спектр от фиолетового до красного. Поэтому для однозначного определения толщины необходимо знать порядок интерференции, т. е. какое по счету повторение цветов наблюдается. Для определения порядка интерференции на окисленную пластину осторожно наносят каплю плавиковой кислоты для вытравливания в оксида лунки до поверхности кремния. По периферии этой лунки наблюдается ряд колец. Количество темных красно-фиолетовых колец определяет порядок интерференции. Например, зеленый цвет оксида на втором кольце (полностью выявлено одно кольцо) соответствует толщине 0,33 мкм, а на четвертом кольце (полностью выявлены три кольца) — толщине 0,72 мкм. Этот простой, не требующий оборудования метод позволяет определить толщину окисла с погрешностью 5—10 %. С увеличением толщины погрешность возрастает. Методом цветовых оттенков нельзя определять толщину свыше 1,0 мкм, когда цветность практически пропадает.

Достаточно прост и инструментальный метод определения толщины оксида при помощи микроинтерферометра МИИ-4. Сущность этого метода заключается в измерении по интерференционной картине (рис. 2) высоты «ступеньки» после стравливания окисла с части пластины. Для улучшения условий отражения полученную после травления ступеньку покрывают тонким (20—30 нм) слоем отражающего металла (например, алюминия), который усиливает интенсивность картины и, кроме того, делает пленку непрозрачной. При наблюдении ступеньки в поле зрения микроинтерферометра на фоне

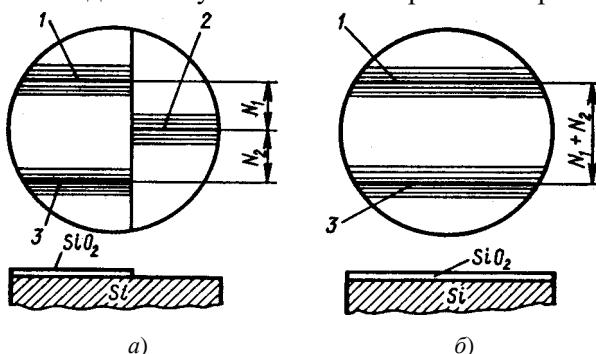


Рис. 2. Интерференционные картины при контроле толщины диэлектрических пленок: 1 — от поверхности пластины, покрытой пленкой; 2 — от чистой поверхности пластины; 3 — от поверхности пленки

поверхности видны серии интерференционных полос, которые претерпевают излом на ступеньке. Толщина слоя пропорциональна сдвигу интерференционных полос одного порядка

$$d = (\Delta x / x) \lambda / 2, \quad (3)$$

где  $\Delta x$  — сдвиг

центральной полосы (в относительных единицах);  $x$  — расстояние между соседними интерференционными полосами (в относительных единицах);  $\lambda$  — длина волны середины видимого спектра (0,55 мкм),  $\lambda/2=0,27$  мкм соответствует сдвигу полос на ступеньке, высота которой соответствует расстоянию между соседними интерференционными полосами (в белом свете).

Расчет толщины слоя производят по одной из формул:

$$d = 0,27 \frac{N_1}{n-1} \frac{1}{i};$$

$$d = 0,27 \frac{N_1 + N_2}{n} \frac{1}{i};$$

$$d = 0,27 N_2 \frac{1}{i},$$

где  $N_1$  — расстояние между одинаковыми по цвету интерференционными полосами от поверхности чистой пластины и от нее же после прохождения луча через слой;  $N_2$  — расстояние между одинаковыми полосками от поверхности слоя и чистой пластины на ступеньке;  $n$  — показатель преломления материала слоя;  $i$  — расстояние между соседними полосами. Погрешность измерения толщины данным методом составляет примерно  $\pm 30$  нм. Этот метод позволяет измерять толщину слоев  $\text{SiO}_2$  до 20—30 мкм.

### Лабораторное задание

1. Получить слои  $\text{SiO}_2$  на кремнии методом термического окисления во влажном кислороде.
2. Измерить толщину полученных слоев методом оттенков Ньютона и при помощи микрointерферометра МИИ-4.

#### Оборудование:

1. Трубчатая однозонная печь горизонтального типа с рабочей температурой до 1200 °С типа СДО-125/3.
2. Кислородный баллон с редуктором.
3. Pt-Pt/Rh-термопара.
4. Кварцевый держатель для пластин.
5. Микрointерферометр МИИ-4.
6. Фторопластовый стакан.
7. Установка вакуумного напыления типа УВН-71П.

8. Пинцет с фторопластовыми наконечниками.

9. Корундовая игла.

10. Линейка.

11. Бюкс.

*Материалы:*

1. Кремний *n*-типа с удельным сопротивлением 0,50—4,5 Ом см (в виде пластин, полированных до 14 класса чистоты поверхности).

2. Кислота плавиковая (48 %-я).

3. Кислота азотная (концентрированная).

4. Лак ХСЛ.

5. Растворители: толуол, этиловый спирт.

6. Фильтровальная бумага.

### Технология термического окисления кремния

Установка для термического окисления кремния (рис. 3) состоит из горизонтальной трубчатой печи 9, в которой помещена кварцевая труба (реактор) 10 со шлифом 6. В реактор при помощи держателя 7, изготовленного из кварца, помещают пластины кремния 8 в вертикальном положении перпендикулярно потоку газа. Водяной пар, генерируемый в барботере 5 при температуре 90—100 °C, потоком кислорода из баллона 1 через редуктор 2, ротаметр 3 и кран 4 подается в реакционную камеру. Термопара 11 позволяет контролировать температуру процесса окисления. При помощи двухходового крана 4 в камеру можно подавать или сухой, или увлажненный кислород.

Полированную с двух сторон алмазной пастой пластину разре-

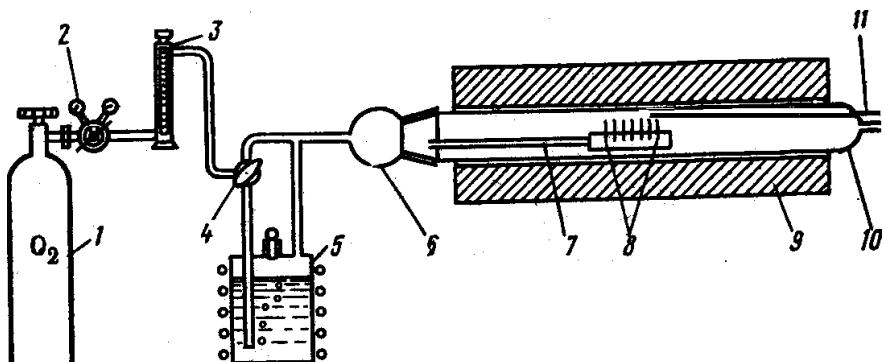


Рис. 3

зают при помощи линейки и корундовой иглы на четыре части (для экономии материала), которые обезжирают кипячением в толуоле в течение 5 мин, после чего кипятят в концентрированной азотной кислоте до удаления бурых паров  $\text{NO}_2$ , быстро и многократно промывают в дистиллированной воде, затем в течение 2—3 мин обрабатывают плавиковой кислотой (фторопластовая посуда!) для удаления оксида с поверхности и вновь тщательно промывают дистиллированной водой. Подготовленные к окислению четыре части пластины хранят в бюксах под слоем этилового спирта.

При подготовке установки к работе включают печь и выходят в режим ( $1150^\circ\text{C}$ ) при потоке влажного кислорода через реакционную камеру 20—30 л/ч (по ротаметру). Барботер разогревают до  $95^\circ\text{C}$ , а четыре части пластины вынимают из бюкса со спиртом, высушивают между листками фильтровальной бумаги и помещают в кварцевый держатель. Открыв входной шлиф реакционной камеры, вдвигают держатель с образцами в изотермическую зону печи. Закрыв камеру (поток кислорода через барботер отрегулирован!), начинают процесс окисления. Через 20, 40, 60 и 90 мин (по секундомеру) выдвигая держатель, снимают по одной пластине и определяют толщину полученного окисла. На основании полученных данных строят кинетическую кривую (изотерму) в координатах: толщина окисла  $d$ , мкм, — время  $t$ , мин, и  $\lg d$ — $\lg t$ . По углу наклона в логарифмических координатах определяют показатель степени в уравнении  $d=kt^n$  и делают вывод о характере закона окисления (линейный, параболический и т. п. законы).

### Техника измерения толщины окисных пленок на кремни

Толщину сравнительно тонких (до 1 мкм) слоев определяют методом цветовых оттенков Ньютона (см. табл. 2), для чего на поверхность оксида с помощью заостренной фторопластовой палочки наносят каплю плавиковой кислоты. После протравливания окисла до поверхности кремния пластину промывают дистиллированной водой, подсчитывают число темных красно-фиолетовых колец для оценки порядка интерференции и определяют цветность окисла и цвет последней полосы (при перпендикулярном падении дневного света).

Толщину слоев более 1 мкм, на которых отдельные цвета спектра уже неразличимы, рекомендуется определять при помощи

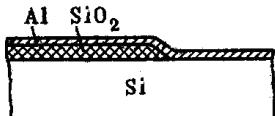


Рис. 4

вой кислоте. При этом на поверхности подложки образуется ступенька. Для улучшения отражательной способности поверхности рекомендуется напылить в вакууме слой алюминия толщиной около 50 нм (рис. 4).

Пластину помещают на предметный столик интерферометра МИИ-4 таким образом, чтобы ступенька попадала в поле зрения и была расположена в окуляре вертикально. Фокусировку производят

при отключенной интерференционной призме (см. инструкцию к МИИ-4). После этого вводят призму и наблюдают излом интерференционных полос на ступеньке (рис. 5). При помощи окуляр-микрометра измеряют сначала расстояние между средней наиболее интенсивной линией и соседней (сверху или снизу) —  $x$  делений. Затем определяют другие средней полосы

Затем определяют сдвиг средней полосы излучения. Тогда величина сдвига в долях интервала между интерференционными полосами равна  $\Delta x/x$ , а на  $d=0,27 \Delta x/x$ , мкм.

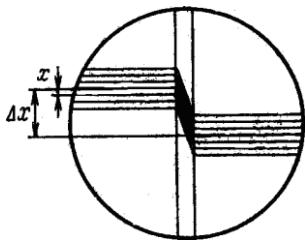


Рис. 5

на ступеньке —  $\Delta x$  делений. Тогда величина сдвига в долях интервала между соседними интерференционными полосами равна  $\Delta x/x$ , а толщина окисла будет равна  $d=0,27 \Delta x/x$ , мкм.

## Содержание отчета

1. Цель работы.
  2. Лабораторное задание.
  3. Краткие теоретические сведения.
  4. Описание установки термического окисления.
  5. Результаты кинетических исследований термического окисления во влажном кислороде в виде графиков  $d=f(t)$  и  $\lg d - \lg t$  с расчетом показателя степени в кинетическом уравнении  $d=kt^n$  и выводом о характере процесса.
  6. Описание методики и результатов определения толщины термического окисла.
  7. Выводы по работе.

## Контрольные вопросы

1. Почему для изготовления ИС в основном применяют кремний?
2. Поясните понятие термина «планарная технология».
3. В чем преимущества и недостатки метода термического окисления?
4. Охарактеризуйте аппаратное оформление установки термического окисления (наиболее важные блоки установки, их назначение).
5. Каков принцип работы оборудования для термического окисления?
6. Какие разновидности термического окисления существуют?
7. Как определяют толщину диэлектрических слоев и пленок?

## Лабораторная работа № 2

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОТОЛИТОГРАФИИ

*Цель работы:* изучение теоретических основ фотолитографического процесса и получение практических навыков работы на фотолитографическом оборудовании.

#### Теоретические сведения

В общем случае литография — это процесс формирования в чувствительном слое, нанесенном на поверхность подложки, рельефного рисунка, повторяющего топологию полупроводниковых приборов или ИС, и последующего переноса этого рисунка на подложку.

Чувствительным называют слой, который изменяет свои свойства (растворимость, химическую стойкость) под действием актического излучения (например, ультрафиолетового света или потока электронов и т.д.).

*Литографические процессы позволяют:*

получать на поверхности окисленных полупроводниковых подложек свободные от слоя оксида области, задающие конфигурацию полупроводниковых приборов и элементов ИС, в которые проводится локальная диффузия примесей для создания  $p-n$ -переходов;

формировать межсоединения элементов ИС;

создавать технологические маски из резистов, обеспечивающие избирательное маскирование при ионном легировании.

Широкое применение литографии обусловлено её *следующими достоинствами*:

высокой воспроизводимостью результатов и гибкостью технологии, что позволяет легко переходить от одной топологии структур к другой сменой шаблонов;

высокой разрешающей способностью резистов;

универсальностью процессов, обеспечивающей их применение для самых разнообразных целей (травления, легирования, осаждения);

высокой производительностью, обусловленной групповыми методами обработки.

*Процесс литографии состоит из двух основных стадий:*

- формирования необходимого рисунка элементов в слое чувствительного вещества (резиста), его экспонирования и проявления;

- травления нижележащего технологического слоя (диэлектрика, металла) через сформированную топологическую маску или непосредственного использования слоя резиста а качестве топологической маски при ионном легировании.

В качестве диэлектрических слоев обычно служат пленки диоксида  $\text{SiO}_2$  и нитрида  $\text{Si}_3\text{N}_4$  кремния, а межсоединений — пленки некоторых металлов, в частности алюминия. При этом все пленки называют *технологическим слоем*.

В зависимости от длины волны используемого излучения различают следующие методы литографии;

фотолитографию (длина волны ультрафиолетового излучения  $\lambda=150—440 \text{ нм}$ );

рентгенолитографию (длина волны рентгеновского излучения  $\lambda=1,5—2 \text{ нм}$ );

электронолитографию (поток электронов, имеющих энергию 10—100 кэВ или длину волны  $\lambda=0,05 \text{ нм}$ );

ионолитографию (поток ионов, имеющих длину волны  $\lambda=0,05—0,1 \text{ нм}$ ).

*В зависимости от способа переноса изображения* методы литографии могут быть контактными и проекционными (рис. 1). При контактном способе фотошаблон и пластина с нанесенным фоторезистом соприкасаются. Чтобы провести совмещение топологического рисунка фотошаблона с предыдущим, топологическим рисунком, шаблон и пластину разводят на 25 мкм, а пару объективов с сильным увеличением помещают сзади от шаблона для одновременного

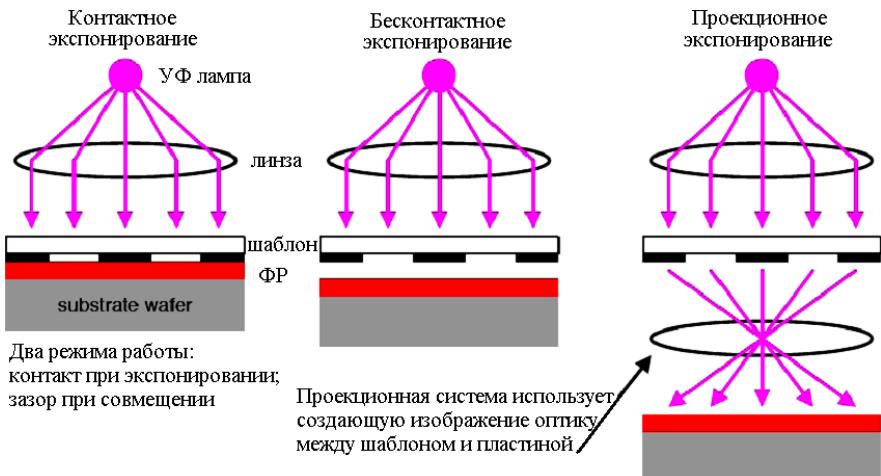


Рис. 1

наблюдения рисунков шаблона и пластины из двух точек. Объективы принадлежат микроскопу с разведенным полем зрения, так что правый глаз видит точку на правой стороне шаблона и пластины, а левый — точку слева. Шаблон и пластины совмещают механическим перемещением и вращением вакуумного держателя (столика) до совпадения топологических рисунков шаблона и пластины. В этом положении пластина приводится в соприкосновение с шаблоном и проводится еще одна проверка на точность совмещения. При экспонировании микроскоп автоматически отводится, и источник ультрафиолетового (УФ) излучения освещает весь шаблон в течение определенного времени экспонирования. Время экспонирования подбирают экспериментально, обычно в пределах 15—20 с.

Интенсивность экспонирования на поверхность пластины, умноженная на время экспонирования, дает энергию экспонирования или *дозу облучения*, получаемого резистом.

Вследствие тесного контакта между резистом и шаблоном при контактной печати значения разрешения (~0,1 мкм) выше, чем при использовании других методов литографии.

При бесконтактном экспонировании дифракция света уменьшает разрешающую способность и ухудшает четкость изображения, вследствие чего величина разрешения составляет 2—4 мкм.

При проекционном способе фотолитографии контакта фотшаблона с подложкой нет, что исключает возможные его поврежде-

ния. Кроме этого, проекционный метод упрощает процесс совмещения фотошаблона и позволяет осуществить совмещение точнее, чем при использовании контактного метода.

Проекционную фотолитографию можно осуществить одновременной передачей всех элементов топологического слоя на пластину, поэлементным (шаговым) проецированием отдельных фрагментов или модулей на пластину, вычерчиванием рисунка в слое фоторезиста подложки при помощи сфокусированного до определенных размеров светового луча, управляемого от компьютера.

Для достижения высокого разрешения отображается только небольшая часть рисунка шаблона. Это небольшая отображаемая область сканируется или перемещается по поверхности пластины. С помощью этого метода достигается разрешение 0,6—0,8 мкм для ширины линий и расстояния между ними.

Проекционные устройства печати, в которых изображение на шаблоне перемещается над поверхностью пластины, называют системами с непосредственным перемещением по пластине или фотостампами. При использовании этих устройств печати шаблон содержит топологию одного кристалла большого размера или нескольких кристаллов малых размеров, которые увеличены в несколько раз (до десяти). Изображение этой топологии или структуры уменьшается и проецируется на поверхность пластины с помощью так называемого проекционного объектива. В связи с этим проекционные методы могут быть без изменения масштаба переносимого изображения ( $M 1:1$ ) и с уменьшением его масштаба ( $M 10:1$ ;  $M 5:1$ ).

После экспонирования одного элемента кристалла пластина сдвигается или перемещается на столике с интерферометрическим управлением по осям  $X$ ,  $Y$  к следующему элементу одного кристалла, и процесс повторяется.

В большинстве современных проекционных систем печати оптические элементы являются достаточно совершенными, и их характеристики точности отображения ограничены дифракционными эффектами, а не aberrацией линз. Эти устройства печати называют системами с дифракционным ограничением.

*В зависимости от типа используемого резиста* (негативный или позитивный) методы литографии по характеру переноса изображения подразделяют на негативные и позитивные.

Литография является прецизионным процессом, т. е. точность создаваемых рисунков элементов должна быть в пределах долей

микрометра. Кроме того, различные методы литографии должны обеспечивать получение изображения необходимых размеров любой геометрической сложности, высокую воспроизводимость изображений в пределах кристаллов и по рабочему полю подложек, а также низкий уровень дефектности слоя сформированных масок.

Технологический процесс фотолитографии можно разделить на три стадии:

1. Формирование фоторезистивного слоя (обработка подложек с целью их очистки и повышения адгезионной способности, нанесение фоторезиста и его сушка);

2. Формирование защитного рельефа в слое фоторезиста (сование, экспонирование, проявление и сушка слоя фоторезиста, вторая сушка (задубливание));

3. Создание рельефного изображения на подложке (травление технологического слоя (пленок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , металла), удаление слоя фоторезиста, контроль качества).

**Позитивные и негативные фоторезисты.** Фоторезисты — это светочувствительные материалы с изменяющейся под действием света растворимостью, устойчивые к воздействию травителей и применяемые для переноса изображения на подложку.

Фоторезисты являются многокомпонентными мономерно-полимерными материалами, в состав которых входят: светочувствительные (поливинилциннаматы — в негативные фоторезисты и нафтохинондиазиды — в позитивные), пленкообразующие (чаще всего это различные фенолформальдегидные смолы, резольные и новолачные смолы) вещества, а также растворители (кетоны, ароматические углеводороды, спирты, диоксан, циклогексан, диметилформамид и др.).

В процессе фотолитографии фоторезисты выполняют две функции: с одной стороны, являясь светочувствительными материалами, они позволяют создавать рельеф рисунка элементов, а с другой, обладая резистивными свойствами, защищают технологический слой при травлении.

В основе создания рельефа в пленке негативных фоторезистов лежит использование фотохимической реакции — фотополимеризации, а в пленке позитивных фоторезистов — реакции фоторазложения — фотолиза.

Для негативных фоторезистов освещенные при экспонировании участки не растворяются в проявителе и остаются на поверхно-

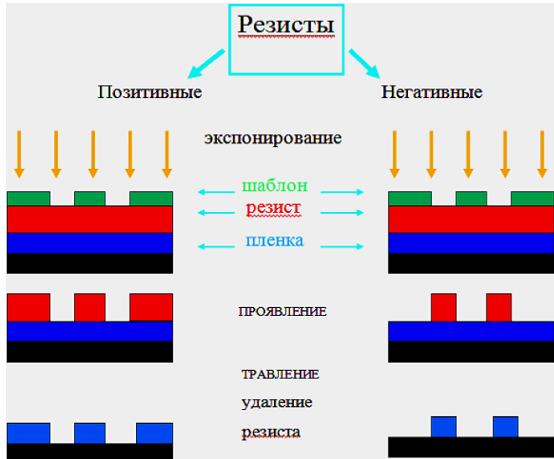


Рис. 2

сти подложки. При этом рельеф представляет собой негативное изображение элементов фотошаблона. Для позитивных фоторезистов, соответственно, все наоборот (рис. 2).

Основными критериями, которые необходимо принимать во внимание при выборе и использовании резистов, являются (свето-) чувствительность, разрешающая способность, кислотостойкость и плазмостойкость, адгезия, дефектность, высокая контрастность.

1. Важной характеристикой резистов является *чувствительность*. Чувствительностью резиста называют энергию, которую необходимо передать участку этого резиста для его полного проявления за приемлемое время (обычно за 1—2 мин).

Фоторезист содержит светочувствительное вещество, поглощающее УФ излучение с длинами волн из определенного интервала. Определить этот интервал можно по спектрам поглощения фоторезиста. Областью поглощения резиста является область длин волн, в которой оптическая плотность резистной пленки не менее 0,2. Указанная область называется областью спектральной чувствительности фоторезиста.

Кроме того, иногда говорят также об интегральной светочувствительности фоторезиста. Она определяется как светочувствительность фоторезиста при воздействии света всех длин волн, поглощаемых фоторезистом.

Зная светочувствительность фоторезиста ( $\sim 100 \text{ мДж/см}^2$ ) и освещенность, можно определить примерное время экспонирования для данного типа фоторезиста. Интенсивность излучения ртутных ламп  $\sim 300—500 \text{ мВт/см}^2$ . Точное время экспонирования устанавливается экспериментально и составляет от 10—20 с до нескольких минут.

2. *Разрешающая способность* фоторезиста определяется чис-

лом линий равной толщины, которые могут быть получены без слияния на 1 мм поверхности подложки в результате проведения процесса фотолитографии. Предельное значение разрешающей способности определяется размерами полимерных молекул фоторезиста. Разрешающая способность фоторезиста также зависит от минимальной толщины плёнки фоторезиста, способной выдержать воздействие агрессивной среды. Отношение толщины плёнки к минимальной ширине линий для лучших негативных фоторезистов составляет 1:2—1:3, а для позитивных — 1:1. Для получения линий минимальной ширины толщину резиста тоже надо учитывать. Лучшая разрешающая способность позитивных фоторезистов позволяет использовать их при изготовлении СБИС. На разрешающую способность оказывают существенное влияние как процессы экспонирования и связанные с ними оптические явления в системе «фотошаблон—фоторезист—подложка», так и процессы проявления и сушки. К оптическим явлениям, оказывающим влияние на разрешающую способность фоторезистов, следует отнести дифракцию света на границе фотошаблон—фоторезист, отражение света от поверхности подложки и рассеяние света в слое фоторезиста.

Стабильность геометрических размеров элементов рельефа рисунка в слое фоторезиста в сильной степени зависит от условий проведения процессов проявления и сушки. Перепроявление приводит к увеличению размеров элементов (особенно для позитивных фоторезистов), а неоптимальные режимы сушки могут приводить к короблению слоя фоторезиста и его отслаиванию.

Различают разрешающую способность фоторезиста и разрешающую способность процесса литографии с использованием этого резиста. На практике ориентируются на разрешающую способность фотолитографического процесса.

3. Под *кислотостойкостью* фоторезистов понимают способность фоторезистивного слоя после экспонирования, проявления и сушки селективно защищать поверхность подложки от воздействия кислотных и щелочных травителей. Критерием кислотостойкости служит величина краевого и локального растрепливания. Её обычно оценивают по величине клина, образующегося на краю плёнки после травления. Критерием кислотостойкости являются также время, в течение которого травитель воздействует на фоторезистивный слой до начала его разрушения или отслаивания, и качество полученных структур в подложке после травления. Кислотостойкость фоторези-

стов часто характеризуют плотностью дефектов (количеством дефектов на единице поверхности), передающихся на подложку при травлении ее поверхности, покрытой маской из фоторезиста.

Стойкость фоторезиста к химическим воздействиям зависит не только от состава, но и толщины и состояния резистной маски. Стойкость фоторезиста к травлению оценивают при помощи фактора травления  $K=h/x$ , где  $h$  — глубина травления,  $x$  — боковое растрепливание. Чем меньше боковое растрепливание при заданной глубине травления, тем выше кислотостойкость фоторезиста. Боковое подтравливание часто характеризуют клином травления.

4. В связи с использованием методов плазменного травления материала подложки важной характеристикой фоторезиста является *плазмостойкость* или стойкость к воздействию плазмы. Поскольку имеется несколько альтернативных составов плазмообразующих газов для травления того или иного материала, необходимо конкретизировать, стойкость по отношению к какой плазме рассматривается. Если речь идет о травлении во фторсодержащих плазмах, то для характеристики плазмостойкости обычно используют относительную скорость травления материала фоторезиста по отношению к скорости травления диоксида кремния. Если речь идет о травлении полимерных слоев, то в качестве меры плазмостойкости чаще всего используют отношение скорости травления материала к скорости травления полистирола в кислородсодержащей плазме.

5. Следующим важным свойством резиста является его *адгезия*. В приложении к фотолитографии адгезия — это способность слоя фоторезиста препятствовать проникновению травителя к подложке по периметру создаваемой резистной маски.

Адгезию фоторезистного слоя определяют как время отрыва слоя фоторезиста заданных размеров от подложки в ламинарном потоке растворителя. Адгезия считается удовлетворительной, если слой резиста  $20 \times 20 \text{ мкм}^2$  отрывается за 20 мин.

6. Чрезвычайно важным свойством фоторезиста является *дефектность* сформированной из него маски. Под дефектностью понимается количество микроскопических дефектов пленки, проявляющихся себя на последующих технологических стадиях обработки подложек через резистивную маску. Обычно дефектность выражают числом дефектов, приходящихся на единицу площади.

Появление проколов в пленке фоторезиста связано с некачественным или изношенным фотошаблоном, различного рода загряз-

нениями, плохой смачиваемостью поверхности пластины. Как правило, при травлении проколы переходят в окисный защитный слой и являются «паразитными» областями локальной диффузии примесей, что может привести к закорачиванию слоев.

Методы снижения дефектов в резисте: использование более толстого или двухслойного резиста; чистка поверхности пластины перед нанесением; покрытие шаблонов противоадгезивным слоем; фильтровка резиста; сушка при более высокой температуре; предотвращение уточнения резиста при проявлении.

7. Величиной, тесно связанной с разрешающей способностью, является *контраст* фоторезиста. Контраст можно назвать мерой разрешающей способности фоторезиста. Для того, чтобы обеспечить высокую разрешающую способность, фоторезист должен иметь большую величину контраста, такую, чтобы отраженный от подложки или появившийся вследствие дифракционных эффектов свет не влиял на формирование фоторезистной маски.

От контраста зависит, прежде всего, профиль формируемой фоторезистной маски; в меньшей степени от него зависят размеры критических элементов сформированных фоторезистных масок.

Для улучшения контрастности после операции экспонирования до проявления фоторезист сушат, чем достигается его однородная плотность. Кроме этого, возможно применение антиотражающих покрытий на подложке для исключения внутреннего отражения в пленке фоторезиста. Это явление возникает из-за того, что отражённый поток интерферирует с проходящим светом, вызывая дополнительную засветку в местах, защищённых непрозрачными участками фотошаблона. В результате образуется так называемый «օռօլ», вызывающий нерезкость и неровность края изображения.

Негативные фоторезисты, механизмом получения изображения в которых является фотосшивание макромолекул полимера, обладают по сравнению с позитивными фоторезистами рядом преимуществ:

большая технологическая широта, т. е. возможность широкого выбора технологических параметров, при которых получаются резистные маски хорошего качества;

нечувствительность к перепроявлению;

хорошая адгезия и стойкость к жидкостному травлению;

способность к «самокоррекции» — размеры неэкспонированных участков можно подкорректировать в требуемом направлении за

счет подтравливания при последующем изотропном жидкостном травлении;

широкий выбор компонентов фоторезистных композиций и составов проявителей.

Наиболее серьезными недостатками негативных резистов являются следующие:

разрешающая способность ограничена толщиной фоторезистной пленки. Существует эмпирическое правило, согласно которому типичные критические размеры получаемых фотолитографическим методом элементов будут не менее утроенной толщины фоторезистного слоя;

кислород очень сильно ингибитирует процесс образования резистных масок из негативных резистов;

негативные резисты очень трудно использовать для «взрывной фотолитографии».

**Нанесение слоя фоторезиста.** Перед нанесением слоя фоторезиста производят очистку поверхности пластины. Нанесенный на предварительно подготовленную поверхность слой фоторезиста должен быть однородным по толщине и по всему полю, без проколов, царапин (т. е. быть сплошным) и иметь хорошую адгезию.

Наносят слои фоторезиста на подложки в обеспыленной среде, соблюдая технологические режимы. Используемый фоторезист должен соответствовать паспортным данным. Перед использованием его необходимо профильтровать через специальные фильтры, а в особо ответственных случаях (при производстве СБИС) обработать на центрифуге при частоте вращения 10—20 тыс. об./мин в течение нескольких часов. Это делают для того, чтобы удалить из фоторезиста инородные микрочастицы размером менее 1 мкм, которые могут привести к браку фоторезистивного слоя. Кроме того, необходимо проверить вязкость фоторезиста и довести ее до нормы.

Для нанесения слоя фоторезиста на подложки используют методы:

- центрифугирования;
- пульверизации;
- электростатический;
- окунания;
- полива и др.

*Методом центрифугирования* наносят слои фоторезиста, толщина которых колеблется в пределах  $\pm 10\%$ . При вращении центри-

фуги с большой частотой происходит испарение растворителя и вязкость фоторезиста быстро возрастает.

Толщина нанесенного слоя  $h$  зависит от вязкости  $\nu$  фоторезиста и частоты вращения  $\omega$  столика центрифуги:  $h = A\sqrt{\nu/\omega}$ , где  $A$  — коэффициент пропорциональности, определяемый опытным путем.

Используя метод центрифугирования, можно в зависимости от вязкости фоторезиста регулировать толщину его слоя от 0,4 до 3,5 мкм, изменяя частоту вращения центрифуги от 1500 до 8000 об/мин. При малых скоростях центрифугирования слой фоторезиста получается неровным и наблюдается его утолщение по краям подложки.

Выбирая толщину слоя фоторезиста, необходимо учитывать, что он должен обладать высокой разрешающей способностью (чем меньше толщина, тем выше разрешающая способность) и не терять стойкости к травителю. Кроме того, слой фоторезиста не должен иметь дефектов в виде прокатов, количество которых с уменьшением толщины увеличивается. Следовательно, толщина слоя фоторезиста должна быть наименьшей, но достаточной для обеспечения его стойкости к травителю и обеспечивать малую дефектность.

*Метод пульверизации* основан на нанесении слоя фоторезиста в виде аэрозоля с помощью форсунки, действующей под давлением сжатого воздуха или инертного газа. Подложки располагаются на расстоянии в несколько сантиметров от форсунки, и фоторезист, осаждаясь в виде капель, покрывает их сплошным слоем. Метод пульверизации позволяет в автоматическом режиме вести групповую обработку подложек. При этом толщина слоя фоторезиста составляет от 0,3 до 20 мкм с точностью не хуже 5 %.

Достоинствами метода пульверизации являются:

- 1) возможность изменения толщины слоя фоторезиста в широких пределах;
- 2) однородность слоев по толщине;
- 3) отсутствие утолщений (бортиков) по краям подложек;
- 4) нанесение фоторезиста на профилированные подложки (в малейшие углубления и отверстия);
- 5) сравнительно малый расход фоторезиста;
- 6) высокая производительность и автоматизация процесса;
- 7) хорошая адгезия слоя к подложкам (лучшая, чем при центрифугировании).

Недостатки этого метода состоят в том, что при его использовании необходимо специально подбирать растворители, так как слой

фоторезиста не должен стекать по подложкам. Следует также тщательно очищать фоторезист и используемый для пульверизации газ.

*При электростатическом методе* слой фоторезиста наносят на подложки в электрическом поле напряженностью 1—5 кВ/см. Для создания такого поля между подложкой и специальным кольцевым электродом подают постоянное напряжение 20 кВ. При впрыскивании фоторезиста форсункой в пространство между электродом и подложкой капельки фоторезиста диаметром в несколько микрометров заряжаются и летят под действием электрического поля к пластине. Этот метод имеет высокую производительность и позволяет наносить слой фоторезиста на подложки большой площади. Недостаток его — трудность стабилизации процесса и относительная сложность оборудования.

*Методы окунания и полива* являются простейшими среди всех методов нанесения стоя фоторезиста. При окунании подложки ее погружают на несколько секунд в ванну с фоторезистом, а затем с постоянной скоростью вытягивают из нее в вертикальном положении специальным подъемным устройством и сушат, установив вертикально или наклонно. Полив фоторезиста на горизонтально расположенные подложки обеспечивает лучшую по сравнению с окунанием однородность слоя по толщине. Следует отметить, что при этом методе неизбежны утолщения слоя фоторезиста по краям. Окунание и полив применяют для нанесения слоя фоторезиста на подложки больших размеров, а также для получения его толстых слоев (до 20 мкм) на обеих сторонах подложки.

Общим недостатком нанесения жидких фоторезистов является трудность получения сплошных слоев заданной толщины.

*Накатка пленки сухого фоторезиста* значительно упрощает процесс и обеспечивает получение равномерного покрытия на подложках большой площади. Пленочный фоторезист представляет собой трехслойную ленту, в которой слой фоторезиста заключен между двумя полимерными пленками: одна (более прочная) является несущей, а другая — защитной.

Предварительно защитную пленку удаляют, а фоторезист вместе с несущей пленкой накатывают валиком на подложки, нагретые до 100 °С. Под действием температуры и давления фоторезист приклеивается к подложке. При этом его адгезия к подложке должна быть выше, чем к несущей пленке, которую затем снимают.

Недостатки этого метода — большая толщина (10—20 мкм) и низкая разрешающая способность слоя сухого фоторезиста. Поэтому накатку пленки сухого фоторезиста используют только при изготовлении печатных плат.

**Сушка фоторезиста.** Для окончательного удаления растворителя из слоя фоторезиста его просушивают. При этом уплотняется молекулярная структура слоя, уменьшаются внутренние напряжения, и повышается адгезия к подложке. Неполное удаление растворителя из слоя фоторезиста снижает его кислотостойкость. Для удаления растворителя подложки нагревают до температуры, примерно равной 100 °C. Время сушки выбирают оптимальным для конкретных типов фоторезистов. Существует три метода сушки:

- конвекционный;
- инфракрасный;
- посредством СВЧ- поля.

При конвективной сушке подложки выдерживают в термокамере при 90—100 °C в течение 15—30 мни. Недостаток этого метода — низкое качество получаемого фоторезистивного слоя.

При инфракрасной сушке источником теплоты является сама полупроводниковая подложка, поглощающая ИК-излучение от специальной лампы или спирали накаливания. Окружающая среда (очищенный и осушенный инертный газ или воздух) при этом сохраняет благодаря непрерывной продувке примерно комнатную температуру. При данном способе сушки время сокращается до 5—10 мин.

При СВЧ-сушке подложки нагреваются, поглощая электромагнитную энергию СВЧ- поля. Такая сушка производится в печах мощностью 200—400 Вт при рабочей частоте 2,45 ГГц. Время сушки — несколько секунд. Достоинством этого метода является высокая производительность, а недостатками — сложность оборудования и необходимость тщательного экранирования рабочего объема во избежание облучения оператора, а также неравномерность сушки слоя фоторезиста на различных по электрическим характеристикам участках подложек. Поэтому сушке в СВЧ-поле подвергают только однородные подложки.

Высушенный слой необходимо экспонировать не позднее чем через 10 ч.

**Совмещение и экспонирование.** Совмещение и экспонирование являются наиболее ответственными операциями процесса фото-

литографии. Точность полученного в процессе фотолитографии топологического рисунка в первую очередь определяется прецизионностью процесса совмещения.

Передача изображения с фотошаблона на подложку должна выполняться с точностью до десятых долей минимального размера элемента, поэтому процессы совмещения и экспонирования проводят на одном рабочем месте одновременно на одной установке, не допуская даже малой вибрации фотошаблона и подложки.

Перед экспонированием слоя фоторезиста фотошаблон следует правильно сориентировать относительно подложки и рисунка предыдущего слоя. Для полного формирования структуры полупроводникового прибора или ИС необходим комплект фотошаблонов со строго согласован ними топологическими рисунками элементов.

При первой фотолитографии, когда поверхность подложек еще однородна, фотошаблон ориентируют относительно базового среза подложки. При последующих фотолитографиях, когда на подложках сформированы топологические слои, рисунок фотошаблона ориентируют относительно рисунка предыдущего слоя.

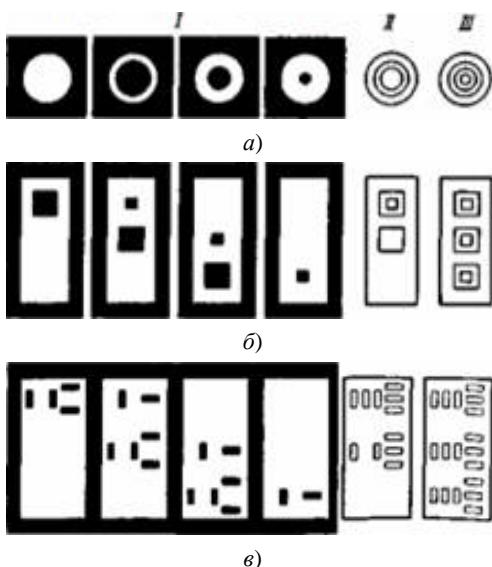


Рис. 3. Фигуры совмещения на фотошаблонах (*I*) и подложках после второй (*II*) и четвертой (*III*) фотолитографии: *a* — концентрические окружности; *б* — вложенные квадраты, *в* — биссекторные знаки

Совмещают рисунки фотошаблона и подложки в два этапа. На первом этапе с помощью реперных модулей — «пустых кристаллов» — выполняют грубое совмещение в пределах всего поля подложки. На втором этапе с помощью микроскопа в пределах единичного модуля по специальным знакам — фигурам совмещения (рис. 3), предусмотренным в рисунке каждого топологического слоя, выполняют точное совмещение. Форму фигур совмещения выбирают в зависимости от типа используемого фоторезиста.

Сложность операции совмещения состоит в том, что приходится с высокой точностью совмещать элементы малых размеров на большой площади. Для этого увеличение микроскопа должно быть не менее 200 крат.

Существуют два метода совмещения фотошаблонов с подложками: *визуальный*, при котором, выполняя совмещение, наблюдают за контрольными отметками в микроскоп (при этом точность совмещения составляет 0,25—1 мкм и зависит от возможностей установки) и *автоматизированный фотоэлектрический* с помощью фотоэлектронного микроскопа, обеспечивающий точность совмещения 0,1—0,3 мкм.

Современные установки совмещения и экспонирования представляют собой сложные оптико-механические комплексы. Точность совмещения и производительность зависят от выбранного метода совмещения — визуального или фотоэлектрического.

Как уже отмечалось, совмещение и экспонирование выполняют на одной установке (рис. 4), при этом подложка 9 из подающей кассеты 1 перемещается по конвейеру 2 в устройство совмещения 3, где точно ориентируется относительно фотошаблона 4 при наблюдении в микроскоп 5. После совмещения микроскоп автоматически отводится в сторону, на его место устанавливается осветитель 6 и проводится экспонирование. Затем подложка по конвейеру 7 подается в приемную кассету 8 и передается на операцию проявления.

В качестве источника света обычно применяют ртутную квар-

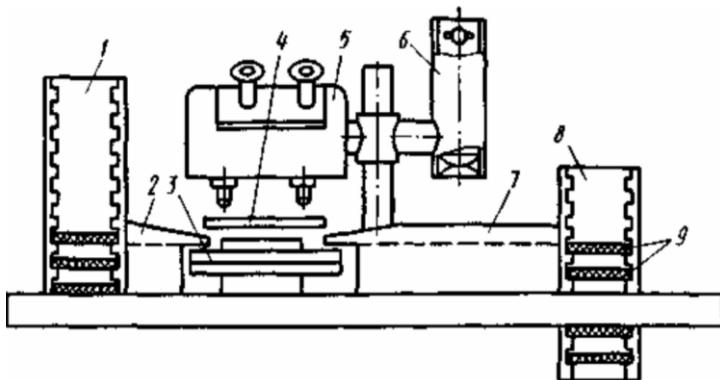


Рис. 4. Установка совмещения и контактного экспонирования:  
1, 8 — подающая и приемная кассеты; 2, 7 — конвейеры;  
3 — устройство совмещения; 4 — фотошаблон; 5 — микроскоп; 6 — осветитель; 9 — подложки

цевую лампу высокого давления ДРШ-350 или ДРШ-500, создающие мощный световой поток. Излучение такой лампы лежит в основном в ультрафиолетовой области спектра (330—440 нм).

Важным оптическим эффектом при экспонировании является прохождение ультрафиолетового излучения через пленку фоторезиста. Световой поток, проходя через слой фоторезиста, рассеивается в нем, а, достигая подложки, отражается от нее и возвращается обратно в слой фоторезиста. Дойдя до поверхности фотошаблона, световой поток отражается под углом от его металлизированных непрозрачных участков и через прозрачные участки попадает в слой фоторезиста на подложке. Эти отражения светового потока приводят к нежелательному дополнительному экспонированию участков слоя фоторезиста, находящегося под непрозрачными участками фотошаблона. Интенсивность отраженного потока света зависит от коэффициентов отражения подложки и фотошаблона. Для снижения эффекта отражения при контактной фотолитографии используют цветные оксидные фотошаблоны, имеющие малый коэффициент отражения.

**Проявление слоя фоторезиста.** Проявление заключается в удалении в зависимости от использованного типа фоторезиста экспонированных или неэкспонированных участков, в результате чего на поверхности подложки остается защитный рельеф — фоторезистивная маска требуемой конфигурации.

Проявителями для *негативных фоторезистов* служат органические растворители: толуол, бензол, уайт-спирит, трихлорэтилен, хлорбензол и др.

Для проявления *позитивных фоторезистов* используют слабые водные и водно-глицериновые растворы щелочей: 0,3—0,6 %-й раствор KOH, 1—2 %-й раствор тринатрийфосфата.

При проявлении негативных фоторезистов основными факторами являются полнота реакции полимеризации фоторезиста при экспонировании и тип проявителя, а позитивных — концентрация проявителя и время проявления.

Кроме того, важным фактором при проявлении фоторезистов является значение pH и температура проявителя. При изменении pH всего на десятую долю процента размер элемента рельефного рисунка может измениться на 10 %. С ростом температуры скорость проявления (скорость растворения фоторезиста в проявителе) растет и размеры проявленных участков увеличиваются.

Типовое время проявления отечественных позитивных фоторезистов 30—40 с, что позволяет согласовывать работу отдельных блоков линий фотолитографии и контролировать процесс проявления с большой точностью.

*Механизм проявления негативных фоторезистов* основан на следующих процессах:

диффузии молекул проявителя к экспонированным и неэкспонированным участкам слоя фоторезиста;

набухании неэкспонированных участков и частично экспонированных участков слоя фоторезиста;

растворении экспонированных участков и переходе молекул полимера в объем проявителя;

формировании рельефа элементов рисунка;

удалении остатков фоторезиста с неэкспонированных участков;

испарении проявителя из объема экспонированных участков фоторезиста и восстановлении первоначальных геометрических размеров элементов рисунка.

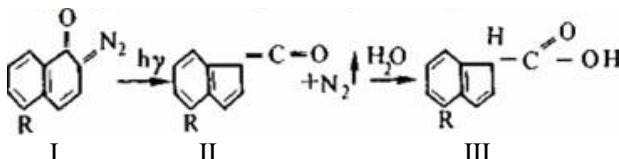
Проявитель для негативных фоторезистов должен обладать, с одной стороны, хорошей растворяющей способностью по отношению к исходному полимерному материалу фоторезиста, а с другой — минимальным воздействием на экспонированные участки слоя. Кроме того, проявитель должен вызывать минимальное набухание экспонированных участков и, следовательно, наименьшие искажения геометрических размеров элементов рисунков. Набухание экспонированных участков в основном зависит от количества поперечных связей и свойств молекул сшитого полимера.

При недостаточной экспозиции облученные участки будут либо полностью растворяться, либо набухать до такой степени, что слой фоторезиста может оторваться от поверхности подложки или настолько увеличиться в объеме, что соседние элементы рисунка соединятся между собой. Поэтому правильность выбора проявителя для негативных фоторезистов зависит не только от необходимости получения минимальных размеров элементов рисунка, но и от степени набухания экспонированных участков.

Негативные фоторезисты проявляют *пульверизацией* или *поливом*. Эти методы обеспечивают чистоту процесса, хорошее удаление продуктов реакции и высокую производительность, а также возмож-

ность объединения в едином цикле на одной установке операций проявления, промывки и сушки на центрифуге.

*Механизм проявления позитивных фоторезистов* заключается в образовании при химической реакции растворимых соединений, которые вымываются при проявлении. Структурная схема такой реакции приведена ниже:



При облучении ортонафтохинондиазид (I), входящий в состав фоторезиста, расщепляется, в результате чего образуется инденкетен (II), который интенсивно поглощает воду с образованием инденкарбоновой кислоты (III). Наличием группы  $-\text{COOH}$  в инденкарбоновой кислоте определяется выбор растворов, пригодных для проявления (щелочи, аммиак и др.), с которыми эта кислота образует легко растворимые в воде соли, вымываемые при проявлении. Раствор при проявлении позитивных фоторезистов обычно окрашивается в фиолетово-коричневый цвет.

При экспонировании с использованием дальнего ультрафиолета с длиной волны излучения от 100 до 240 нм, рентгеновского излу-

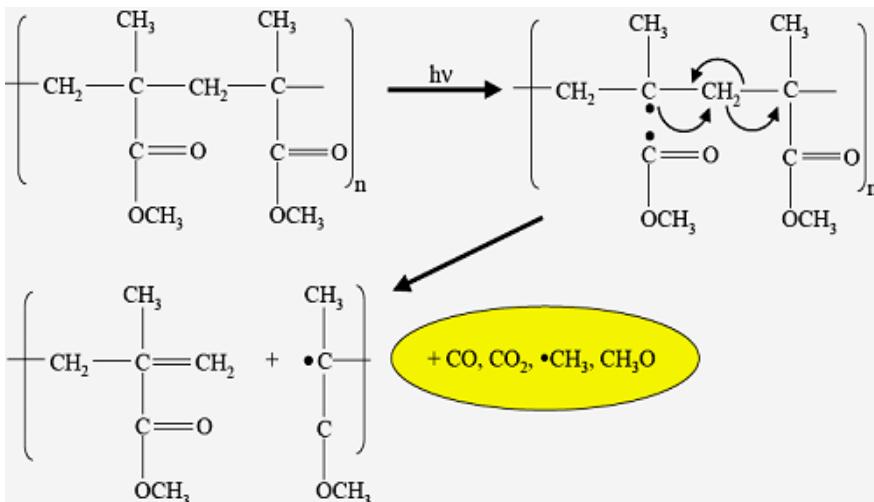


Рис. 5

чения или пучка электронов или ионов применяют более простые однокомпонентные позитивные резисты на базе полимеров, способных к цепной деполимеризации (разрыву боковых связей, а не основной цепи), таких как полиметилметакрилат (ПММА), рис. 5. В качестве проявителя используют раствор метилизобутилкетона в изопропаноле в соотношении 1:3.

**Сушка проявленного рельефа (задубливание).** Сушка проявленных участков слоя фоторезиста обеспечивает изменение в слое фоторезиста его структуры в результате полимеризации. Вследствие этого повышается стойкость слоя фоторезиста к действию травителей и улучшается его адгезия к подложке.

Задубливание слоя фоторезиста является второй сушкой и отличается от первой, выполняемой после его нанесения, более высокой температурой. При повышенных температурах происходит пластическая деформация слоя фоторезиста, в результате которой в полимерной основе затягиваются мелкие отверстия, поры, дефекты.

Так, температура сушки *негативных фоторезистов* на основе поливинилцинната составляет 200—220 °C при времени выдержки до 1 ч. При более высоких температурах даже кратковременная сушка вызывает термическое разрушение слоя фоторезиста: он приобретает коричневую окраску, поверхность покрывается мелкими трещинами и рельеф полностью теряет защитные свойства.

С ростом температуры сушки *позитивных фоторезистов* на основе нафтохинондиазида и каучуков улучшается их адгезия к подложке и увеличивается пластическая деформация. Например, сушка при 200—240 °C в течение 30 мин значительно улучшает стойкость фоторезистивной маски к травлению, особенно при фотолитографии на фосфоросиликатном стекле, к которому фоторезисты обычно имеют плохую адгезию.

**Травление технологических слоев через маску фоторезиста.** Заключительным этапом процесса фотолитографии является формирование топологии рельефного рисунка на подложках в технологическом слое (маскирующей, изолирующей, защищенной диэлектрической или проводящей металлической пленке) травлением с последующими удалением слоя фоторезиста и очисткой подложек. Эти операции осуществляют химическим жидкостным или плазменным «сухим» травлением.

**Удаление слоя фоторезиста.** Для удаления фоторезистивной маски подложки обрабатывают в горячих органических растворите-

лях (диметилформамиде, метилэтилкетоне, моноэтаноламине и др.). При этом стой фоторезиста разбухает и вымывается. Скорость и чистота удаления фоторезиста зависят от степени его задубливания при второй термообработке.

При высоких температурах задубливания (более 140—150 °C) в слое фоторезиста происходят термореактивные превращения, в результате которых он теряет способность растворяться в органических растворителях. В этом случае подложки два—три раза кипятят по 5—10 мин в концентрированной серной, азотной кислоте или смеси Каро (серная кислота и перекись водорода). Слой фоторезиста при этом разлагается и растворяется в кислоте, а затем его окончательно удаляют в органическом растворителе. Кислотное удаление фоторезиста нельзя применять при фотолитографии по металлу.

Некоторые фоторезисты хорошо удаляются в водных растворах поверхностно-активных веществ, например кипячением 5—10 мин в 30 %-м растворе синтанола.

Интенсивность удаления слоя фоторезиста можно увеличить ультразвуковым воздействием. Для этого ванночку с подложками, заполненную реагентом, помещают в ультразвуковую ванну. Время обработки при этом уменьшается в 10—20 раз.

Для удаления позитивных фоторезистов, температура сушки которых не превышала 95 °C, подложки предварительно облучают ультрафиолетовым светом. При этом ортонафтохинондиазиды превращаются в инденкарбоновые кислоты, которые легко удаляются в органических растворителях.

После химического удаления слоя фоторезиста подложки тщательно очищают от его остатков, которые могут отрицательно скажаться на таких последующих технологических операциях, как диффузия, окисление, нанесение металлизации и др. Кроме того, необходимо качественно очищать поверхность подложек от загрязнений, вносимых при фотолитографии.

Химическую обработку проводят на установках, входящих в комплекс универсального оборудования, предназначенного для очистки подложек. Все эти операции проводят во фторопластовых ваннах, снабженных нагревателями и эжекторами для откачки реагентов после окончания технологического процесса.

## Лабораторное задание

Провести последовательность операций литографического процесса и получить на подложке топологию оксидной или металлической пленки, заданной шаблоном.

Проанализировать полученные образцы и выявить наиболее возможные причины возникновения брака.

Для изучения фотолитографического процесса используется следующее оборудование и материалы.

*Оборудование:* стандартный набор лабораторной посуды для отмывки подложек и проведения химической обработки подложек; установка нанесения фоторезиста методом центрифугирования; установка экспонирования; набор сменных фотошаблонов; оптический микроскоп; секундомер.

*Материалы:* набор химических реагентов и растворителей, расположенных на специальной стойке под вытяжкой.

В работе используется промышленный позитивный фоторезист (конкретная марка фоторезиста уточняется у преподавателя).

В качестве проявителя используется 1 %-й раствор щелочи ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ).

В качестве травителя технологического слоя в случае диоксида кремния используется буферный травитель — растворах плавиковой кислоты ( $\text{HF}$ ) и фторида аммония ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), а в случае алюминия — раствор щелочи ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ).

Полимерную пленку отработанного фоторезиста удаляют в концентрированной азотной кислоте.

1. Получить у преподавателя необходимое количество образцов — либо окисленных подложек, либо с уже нанесенными тонкими металлическими пленками алюминия.

2. Выполнить стандартную очистку подложек.

3. Нанести на подложку фоторезист методом центрифугирования. Для этого необходимо:

- получить у лаборанта емкость с промышленным фоторезистом и дозатор для его дозированного использования (в простейшем случае это может быть пипетка);

- снять защитный кожух с центрифуги;

- установить подложку на диск центрифуги лицевой стороной вверх и зафиксировать подложку в центре диска центрифуги

(ВНИМАНИЕ! Не рекомендуется касаться рабочей поверхности подложки руками);

- установить защитный кожух центрифуги так, чтобы вращающийся диск центрифуги не касался защитного кожуха;
- включить тумблер центрифуги и дождаться выхода ее на рабочий режим (10—15 с);
- осторожно дозатором впрыснуть две—три капли фоторезиста в центральное отверстие защитного кожуха центрифуги;
- далее после 10—15 с включить тумблер центрифуги и дождаться ее полной остановки;
- снять защитный кожух центрифуги и визуально убедиться в том, что фоторезист равномерно распределился по всей поверхности подложки (в противном случае подложка с фоторезистом бракуется и поступает на операцию исправления брака: весь фоторезист снимается с подложки растворителем и повторяется операция его нанесения до равномерного покрытия им всей плоскости подложки);
- после успешного нанесения фоторезиста подложки подвергают сушке в два этапа: первый — при затемнении при комнатной температуре в течение 10—15 мин; второй этап — в сушильном шкафу при температуре  $90\pm10$  °С в течение 20—30 мин (более точно режим сушки уточняется в зависимости от конкретной марки фоторезиста).

4. Провести операцию экспонирования слоя фоторезиста. Для этого:

- поместить подложку со слоем фоторезиста в установку экспонирования так, чтобы слой резиста был сверху;
- осторожно, не царапая пленку фоторезиста, наложить шаблон на подложку;
- включить установку экспонирования, при этом в смотровом окне можно будет наблюдать излучение ртутной лампы;
- выполнить экспонирование, т. е. засветку фоторезиста строго определенное время (время экспонирования определяется мощностью светового потока и временем; поскольку освещенность в нашем случае есть величина постоянная, то оптимальная экспозиция будет зависеть только от времени, которое подбирается экспериментально и может изменяться от нескольких секунд до нескольких минут; рекомендуемое время экспонирования — 3 мин;

- по окончании операции экспонирования выключить установку экспонирования, снять шаблон с подложки и осторожно (пинцетом) извлечь подложку из установки.

5. Далее экспонированные образцы подвергаются химической обработке — проявлению, цель которой — удаление ненужных участков фотополимерного слоя и формирование топологии маски на поверхности подложки. Для этого:

- поместить подложку в ванночку с проявителем и визуально наблюдать процесс проявления до четкого формирования на подложке топологии рельефа (для проявления позитивного фотополимера использовать 1 %-й раствор NaOH или KOH, либо 2 %-й раствор Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; для проявления негативного фотополимера использовать трихлорэтилен; процесс ведется при комнатной температуре);

- по окончании проявления подложки промыть в дистиллированной воде и приступить к операции задубливания.

5. Провести операцию второй сушки (задубливание). Для этого:

- поместить подложки в сушильный шкаф на фильтровальной бумаге;

- провести задубливание (выдерживание обработанных подложек в сушильном шкафу) в течение 30 мин при температуре 150—180 °C (цель задубливания — закрепление оставшегося на подложке фотополимера и придание ему резистивных свойств, т. е. устойчивости к травителям);

- далее осторожно извлечь подложки из сушильного шкафа, в течение 3—5 мин дать им остыть до комнатной температуры и далее приступить к операции травления технологического слоя на подложке.

7. Провести операцию травления технологического слоя через резистивную маску. Для этого:

- подготовить ванночку для травления, заполнив ее соответствующим травителем (для травления окисла использовать раствор плавиковой кислоты и фторида аммония, а для травления алюминия — 25 %-й раствор NaOH);

- осторожно пластиковым пинцетом перенести подложки в травитель и визуально наблюдать процесс травления (среднее время травления не должно превышать несколько минут);

- после окончания процесса травления промыть подложки в дистиллированной воде.

8. Выполнить заключительную операцию литографического процесса — удаление пленки фоторезиста. Для этого:

- подготовить контейнер ятя удаления пленки фоторезиста, заполнив его концентрированной серной кислотой (ВНИМАНИЕ! Все операции с кислотами выполнять только под вытяжкой с использованием пластикового пинцета);

- поместить обрабатываемые подложки в контейнер с серной кислотой;

- визуально наблюдать процесс удаления пленки фоторезиста (среднее время удаления пленки фоторезиста 1—1,5 мин);

- после полного удаления слоя фоторезиста подложки промыть в дистилированной воде.

9. Высушить подложки фильтровальной бумагой или при необходимости в сушильном шкафу при температуре 80—85 °С.

10. Проведите визуальный осмотр полученной топологии пленки на подложке, сделайте необходимые выводы о возможных причинах брака.

### Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Краткие теоретические сведения.
3. Лабораторное задание.
3. Описания установок центрифугирования и совмещения и экспонирования.
4. Протоколы выполнения операций при работе на установках.
5. Выводы по работе.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение следующих терминов: литография, чувствительный слой, фотолитография, светочувствительный слой, технологический слой, контактная фотолитография, проекционная фотолитография, фотошаблон.

2. Что позволяют литографические процессы в рамках планарно-эпитаксиальной технологии?

3. Перечислите основные достоинства литографических процессов.

4. Объясните основные функции, выполняемые фоторезистом.

5. Поясните разницу между позитивным и негативным фоторезистами.

6. Охарактеризуйте технологическую операцию нанесения слоя фоторезиста (назначение, возможности, виды технической реализации, преимущества и недостатки различных видов нанесения жидким (аэрозольных) фоторезистов).

7. Охарактеризуйте технологическую операцию сушки фоторезистивного слоя (назначение, возможности, виды технической реализации, преимущества и недостатки различных видов сушки). Что такое задубливание?

8. Охарактеризуйте технологическую операцию совмещения и экспонирования в цикле литографической обработки поверхности подложек (назначение, возможности, виды технической реализации).

9. Охарактеризуйте технологическую операцию проявления слоя фоторезиста (назначение, возможности, виды технической реализации).

10. Охарактеризуйте химизм и механизм технологической операции проявления негативного фоторезиста.

11. Охарактеризуйте химизм и механизм технологической операции проявления позитивного фоторезиста.

12. Охарактеризуйте технологическую операцию удаления резистивной маски (назначение, цель, возможности, виды технической реализации).

13. Охарактеризуйте основные причины и виды брака при реализации литографического процесса.

### Лабораторная работа № 3

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ И ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

*Цель работы:* знакомство с процессами травления полупроводников, диэлектриков и металлов, используемых в кремниевой технологии, изучение влияния технологических параметров на скорость травления.

### Теоретические сведения

Под процессами травления в полупроводниковой технологии понимают виды обработки, которые включают химическое взаимодействие реагентов с функциональными и промежуточными матери-

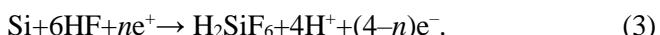
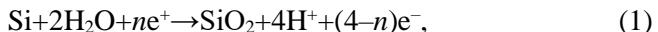
алами в процессе создания структуры прибора. Такими материалами являются монокристаллические кремниевые пластины, а также ряд пленок (аморфные диэлектрические  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , поликристаллический кремний, металлические). Лабораторная работа посвящена изучению процессов жидкостного травления. В современных технологиях широко используются также методы «сухого» травления с применением плазмы, ионных пучков и других активирующих физических воздействий.

Среди разновидностей травления в планарной технологии можно выделить *изотропное, анизотропное, локальное, селективное, послойное, полирующее*. Примерами операций, где используются эти виды травления, являются процессы физико-химического анализа зонтических слоев и подложек, удаления механически нарушенного слоя, травления в фотолитографии, травления для выявления кристаллографических плоскостей, дефектов структуры,  $p-p$ -переходов, получения полупроводникового материала определенной толщины, контролируемого изменения поверхностных свойств (поверхностной проводимости и скорости поверхностной рекомбинации). В каждом конкретном случае к травителю предъявляются специфические требования.

**Травление кремния.** Процесс растворения кремния при контакте с травителем без приложения электрического поля может протекать по двум механизмам: химическому и электрохимическому. При химическом механизме травления поверхностные атомы Si непосредственно взаимодействуют с компонентами раствора и окислительно-восстановительные реакции протекают в одном акте с образованием растворимых в травителе химических соединений кремния. При электрохимическом механизме травления на поверхности кремния протекают две сопряженные реакции — анодная (окисление кремния) и катодная (восстановление окислителя). Пространственное разделение анодной и катодной реакций оказывается энергетически более выгодным, так как локализация этих реакций происходит там, где облегчается их протекание. Например, анодная реакция окисления протекает легче в областях, имеющих кристаллографические дефекты, скопление дислокаций и т. д. При травлении полупроводника основное отличие от травления металла состоит в том, что в обмене зарядами между полупроводником и раствором участвуют два типа носителей — электроны и дырки.

Анодный процесс травления связан с разрывом связей кристаллической решетки, а катодный — с выделением дырок, необходимых для протекания анодного процесса. Поэтому травление с анодным контролем на разных участках происходит с различной скоростью. Там, где имеются дислокации и другие нарушения кристаллической структуры, ослабляющие связи решетки, скорость травления больше, что применяют для выявления дислокаций на поверхности полупроводника (селективное или анизотропное травление). Для получения ровной зеркально-гладкой поверхности необходимо подобрать травитель с катодным контролем и подавить способность к селективному травлению. При травлении поток дырок, образующихся в катодной реакции восстановления окислителя с участием электронов валентной зоны, больше, чем их расход в реакции анодного растворения. В этих условиях от поверхности кремния в его объем текут ток избыточных дырок и равный ему ток свободных электронов. Эти неравновесные носители заряда рекомбинируют в квазинейтральной области на расстоянии порядка диффузной длины от поверхности.

Травление кремния в смеси HF–HNO<sub>3</sub> протекает по электрохимическому механизму. Анодную реакцию окисления кремния с образованием промежуточного поверхностного оксида и последующим его растворением плавиковой кислотой можно представить как



Дырки (e<sup>+</sup>), необходимые для протекания анодной реакции с разрывом ковалентной связи решетки кремния, генерируются со-пряженной катодной реакцией восстановления HNO<sub>3</sub>, имеющей автокатализитическую природу, т. е. продукты восстановления ускоряют весь процесс в целом. Природа катализатора зависит от состава травителя и скорости травления. В концентрированных растворах HNO<sub>3</sub> восстановление идет преимущественно до HNO<sub>2</sub>. Основываясь на этом, катодную реакцию можно представить в виде





В основе автокатализитичности процесса восстановления лежит стадия (5), являющаяся замедленной химической реакцией регенерации  $\text{NO}_2$  — более сильного окислителя, чем  $\text{HNO}_3$ . Стадия (6) и есть электрохимическое восстановление окислителя с присоединением электронов валентной зоны и генерацией дырок, расходуемых в анодном окислении кремния по стадии (3). С учетом генерации дырок суммарный процесс травления кремния по электрохимическому механизму, используя стадии (3) и (4), можно представить в виде:



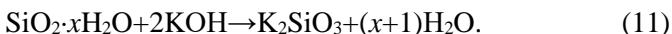
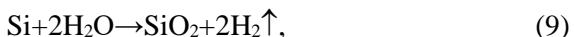
Скорость травления  $v_{\text{тр}}$  кремния в **кислотной** травящей смеси на основе  $\text{HF}-\text{HNO}_3$  зависит от типа проводимости кремния. Максимальная скорость травления 26—28 мкм/с наблюдается при объемном соотношении  $\text{HNO}_3:\text{HF}=1:2.5$ . В смеси на основе  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$  в области пониженных концентраций  $\text{HF}$  максимальные величины скоростей травления достигаются через определенный индукционный период  $t_{\text{инд}}$ , который зависит от температуры, скорости перемешивания, условий и длительности хранения смеси. Он зависит от концентрации  $\text{NO}_2$  в растворе и составляет от 2 до 30 с. В технологии изготовления полупроводниковых приборов часто используется кратковременное травление в течение 10—30 с в смеси с избытком  $\text{HNO}_3$ . В этих случаях необходимо свести к минимуму  $t_{\text{инд}}$ , чтобы сократить время достижения максимальной скорости травления для данного состава травителя. В связи с этим травление необходимо проводить при постоянной температуре и при достаточно интенсивном и контролируемом перемешивании. При этом травитель следует использовать спустя строго фиксированное время после его приготовления (не менее нескольких часов), в течение которого устанавливается стационарная концентрация ассоциатов  $[\text{HF}-\text{HNO}_3]$  и продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$  ( $\text{NO}_2$  и  $\text{HNO}_2$ ), образующихся при разложении  $\text{HNO}_3$  на свету. Иногда для уменьшения индукционного периода травления кремния и создания в травителе требуемой концентрации  $\text{NO}_2$  используется травление в свежеприготовленном травителе определенного количества балластных пластин, а затем — рабочей партии.

Наиболее приемлемым для травления кремния в технологии изготовления интегральных микросхем является травитель состава  $\text{HF}$  (48 %)— $\text{HNO}_3$  (67—70 %)— $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ледяная) с объемным соот-

ношением 1:5:1. Уксусную кислоту вводят для ограничения скорости процесса травления на локальных участках благодаря частичному связыванию  $\text{HNO}_3$  и HF путем образования водородных связей.

Как было указано выше, скорость травления в смеси HF– $\text{HNO}_3$  зависит от типа проводимости. Это обусловлено тем, что в смеси HF– $\text{HNO}_3$  устанавливаются различные электродные потенциалы  $\phi$  на  $p$ - и  $n$ -кремнии. На  $n$ -кремни значения  $\phi$  более отрицательны, чем на  $p$ -кремни, потенциал которого для низкоомных образцов практически не зависит от концентрации HF в широком интервале. При использовании системы HF– $\text{HNO}_3$ – $\text{CH}_3\text{COOH}$  для локального травления следует учитывать, что маской для данного травителя может быть только нитрид кремния, так как фоторезист не выдерживает воздействия травителя из-за высокого содержания  $\text{HNO}_3$ , а термический  $\text{SiO}_2$  имеет достаточно большую скорость травления в нем (150—200 нм/мин).

Травление кремния в щелочах происходит по химическому механизму и носит ярко выраженный анизотропный характер, т. е. скорость процесса зависит от кристаллографической ориентации полупроводника. Процесс травления кремния в щелочи включает реакции окисления кремния до  $\text{SiO}_2$  и восстановления воды до молекулярного водорода. Кроме этих основных реакций имеются стадии гидратации  $\text{SiO}_2$  и химического взаимодействия гидратированного  $\text{SiO}_2$  со щелочью с образованием растворимых силикатов. Процесс проводят при повышенной температуре 50—100 °C.



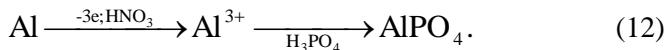
Поскольку травление кремния в щелочи протекает в основном по химическому механизму, то его скорость не зависит от типа проводимости. Зависимость скорости травления кремния в KOH при температуре 100 °C в зависимости от концентрации KOH интервале 0,1—20 моль/л проходит при  $T=100$  °C через четкий максимум, приходящийся на концентрацию 1 моль/л. В области до максимума скорость травления линейно возрастает с увеличением концентрации. Дальнейшее увеличение концентрации KOH сопровождается снижением  $v_{tr}$  по логарифмической зависимости. Рост скорости травления до максимума обусловлен увеличением степени гидратации диокси-

да кремния (стадия (10)), что, в конечном счете, способствует повышению растворимости  $\text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (стадия (11)). Снижение скорости травления в более концентрированных растворах ( $C_{\text{кон}} > 1$  моль/л) связано с уменьшением растворимости продуктов растворения кремния — силикатов, образующихся по реакции (11).

При травлении кремния в щелочи на поверхности образуется аморфная гидратированная оксидная пленка, что способствует загрязнению поверхности катионами щелочных металлов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{N}^+$ ). Это происходит из-за частичного захвата (окклюзии) продуктов растворения — силикатов калия или натрия благодаря их высокой концентрации в тонком слое раствора вблизи травимой поверхности. Поверхность кремния загрязняется так же путем обычной адсорбции примесей металлов, чему в значительной мере способствует отрицательная величина электродного потенциала в щелочи. Следует отметить, что обычная промывка кремниевых пластин деионизованной водой для очистки поверхности пластин после травления в щелочи малоэффективна из-за низкой растворимости продуктов окисления кремния в воде. На тщательно промытой поверхности кремния может адсорбироваться до  $10^{16}$  атомов/см<sup>2</sup> металлических примесей, причем адсорбция таких примесей из  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$  на один—два порядка больше, чем из кислых растворов. Кроме того, преобладающая часть катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  концентрируется в зоне  $p-n$ -перехода. Хемосорбированные и окклудированные катионы и продукты растворения со связями типа кремний—кислород—калий (натрий) можно удалять с поверхности только специальными способами очистки. Другим существенным недостатком травления в щелочи является то, что этот процесс не позволяет получить гладкую поверхность кремния.

**Травление алюминия и его сплавов.** Алюминий и его сплавы ( $\text{Al}-\text{Cu}$ ,  $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Si}$ ,  $\text{Al}-\text{Si}$ ) практически всегда используют для создания первого уровня металлизации ИС. Пленки алюминия обладают удовлетворительной адгезией к диэлектрическим и полупроводниковым материалам и наносятся на пластины методом вакуумного напыления. Травление алюминия обычно проводится локально (в процессе фотолитографии по металлизации) в щелочной или кислой среде. В технологии производства ИС широко применяется травитель, состоящий из концентрированной азотной кислоты (3 %), концентрированной ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (76 %), ледяной уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (15 %) и воды (5 %) по объему. Про-

цесс травления в этом растворе проводится при температуре 30—40 °С и состоит из двух стадий: формирования катиона алюминия  $\text{Al}^{3+}$  и образования  $\text{AlPO}_4$ :



Выделяющийся при травлении газ представляет смесь  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Адсорбция газов на поверхности Al является постоянной проблемой при использовании вязких травителей. Пузырьки способны замедлять травление: под ними образуются островки недотравленного металла, которые могут замыкать близкорасположенные проводники. Для снижения образования пузырьков при травлении Al применяют различные приемы: прерывание травления, ультразвуковое перемешивание, добавление поверхностно-активного вещества, вакуумирование кюветы травления. Для снижения бокового подтравливания Al разработано несколько травителей на основе  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с добавлением сахарозы и поверхностно-активных веществ.

При травлении алюминия в растворах на основе ферроцианидов



пузырьки газа практически не выделяются. Состав этих травителей следующий: на 1 лitr раствора более 5 г соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или  $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  для образования насыщенного раствора и 0,005—2 моль KOH или NaOH на каждый моль соли.

Некачественное травление алюминия обусловлено такими факторами, как недопроявленный фоторезист, плохая смачиваемость поверхности, подвергающейся травлению, неравномерность толщины пленки алюминия, напряжение в пленках поверх ступенек, гальваническое ускорение травления из-за наличия преципитатов Al—Cu, нестабильность температуры травителя (больше  $\pm 1$  °С). Эти факторы приводят либо к перетравливанию дорожек алюминия и увеличивают вероятность их обрыва, либо к закорачиванию шин металлической разводки. И то и другое ведет к полному отказу в работе микросхем. В связи с этим при выполнении операций по травлению пленок алюминия обязательным условием является контроль за температурой в ванне травления, равномерностью травления пленки Al по пластине, моментом окончания травления партии.

Точность поддержания температуры в ванне с травителем должна быть на уровне  $\pm 1$  °С. Для обеспечения такого разброса тем-

пературы часто используют интенсивное перемешивание травителя с помощью непрерывной циркуляции травителя или с помощью барботажа через объем травителя очищенного от примесей азота.

Равномерность травления пленок алюминия считается приемлемой, если разница между временем полного стравливания пленки алюминия и временем появления первого вытравленного участка на одной и той же пластине не превышает 10—15 % от времени полного стравливания. Для улучшения смачиваемости поверхности алюминия в состав травителя вводят поверхностно-активные вещества. Однако большинство используемых отечественных поверхностно-активных веществ взаимодействуют с кислотным травителем. Другой способ улучшения смачиваемости поверхности алюминия — это обработка пластин перед травлением в кислородной плазме, которая носит название плазмохимическое допроявление (ПХ-допроявление) пластин. ПХ-допроявление позволяет очистить вскрытые на операциях фотолитографии участки пластин от остатков фоторезиста, полимеров, следов проявителя и т. д.

Точное определение времени окончания травления пленки Al является главным моментом в процессе травления Al, так как это позволяет обеспечить требуемые линейные размеры элементов металлической разводки, исключить обрывы и смыкания шин. В большинстве случаев травление Al прекращают после потемнения участков, закрытых фоторезистом, и после прекращения газовыделения.

**Травление SiO<sub>2</sub>.** В технологии изготовления ИС широко применяют:

- а) пленки термического SiO<sub>2</sub>, полученные термическим окислением кремния;
- б) пленки среднетемпературного диоксида (СТО), получаемые путем пиролиза тетраэтоксисилана при  $T=600—800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- в) пленки плазмохимического диоксида (ПХО), получаемые из моносилана в процессе стимулированного плазмой химического осаждения при температуре порядка  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Травление диоксида кремния производится в травителях на основе плавиковой кислоты и описывается уравнением:



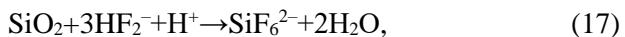
Травящей частицей в растворах HF является свободная кислота. Характеристики травления пленок SiO<sub>2</sub>, сформированных различными методами, сильно зависят от структуры, стехиометриче-

ского состава и физических свойств (табл. 1). Отжиг пленок  $\text{SiO}_2$ , полученных методом осаждения из парогазовой фазы, в атмосфере кислорода при температуре 800—850 °С позволяет снизить скорость травления. Скорость травления пленок  $\text{SiO}_2$  в растворах HF находится в прямой зависимости от концентрации кислоты. С повышением температуры скорость травления также увеличивается.

Растворы плавиковой кислоты в технологии изготовления ИС чаще всего используют для процессов открытого травления пленок  $\text{SiO}_2$ , так как из-за интенсивного газовыделения (четырехфтористый кремний — газообразный продукт), наблюдается частичное отслаивание фотопризента и контуры вытравленных элементов имеют неровный край. Для трафаретного (локального) травления пленок  $\text{SiO}_2$  растворы HF можно применять только в тех случаях, когда наряду с маской фотопризента имеется дополнительная жесткая маска из нитрида кремния или поликристаллического кремния. Для подавления интенсивного газовыделения при травлении пленок диоксида кремния в растворах плавиковой кислоты добавляют фторид аммония  $\text{NH}_4\text{F}$ , получая при этом так называемые буферные травители. Известно, что главной травящей частицей в буферных травителях является ионизованное фтористое соединение  $\text{HF}_2^-$ , которое образуется следующим образом:



Химическая реакция растворения  $\text{SiO}_2$  в буферном травителе описывается уравнениями:



Именно активные бифторид-ионы  $\text{HF}_2^-$  участвуют в процессе травления  $\text{SiO}_2$ . Этот факт подтверждается тем, что в чистом  $\text{NH}_4\text{F}$ , дающем при диссоциации только ионы  $\text{F}^-$ , травление  $\text{SiO}_2$  практичес-

Таблица 1  
Скорость травления пленок  $\text{SiO}_2$ , полученных различными методами в травителе состава HF:  $\text{H}_2\text{O}=1:10$

Тип пленки $\text{SiO}_2$	Скорость травления, нм/мин
Термический $\text{SiO}_2$	18—22
СТО	100—160
ПХО	70—80

Таблица 2

Сравнительные данные по скоростям травления  $\text{SiO}_2$  в растворе HF с добавлением и без добавления  $\text{NH}_4\text{F}$

Тип травителя	Содержание основных компонентов	Скорость травления, нм/мин
Травитель на основе HF	$C_{\text{HF}}=13 \text{ г/л}, C_{\text{NH}_4\text{F}}=0 \text{ г/л}$	5,3
Буферный травитель	$C_{\text{HF}}=13 \text{ г/л}, C_{\text{NH}_4\text{F}}=78 \text{ г/л}$	21

ски не происходит. Скорость травления  $\text{SiO}_2$  для  $\text{HF}_2^-$  в четыре—пять раз выше, чем для HF (табл. 2).

При заданном значении концентрации HF концентрация  $\text{NH}_4\text{F}$  должна выбираться таким образом, чтобы обеспечить постоянство концентраций  $\text{HF}_2^-$  и  $\text{H}^+$ . Выбор концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  в буферном травителе определяется еще и снижением растворимости продукта реакции растворения  $\text{SiO}_3$ . С увеличением концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  растворимость гексафторсиликата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  падает, что может привести к загрязнению поверхности пластин продуктом химической реакции, выпавшим в осадок. Из-за высоких температур кристаллизации, что приводит к значительному повышению дефектности поверхности пластин, использование буферных травителей на основе HF и  $\text{NH}_4\text{F}$  в технологии изготовления ИС ограничено. Чаще всего их применяют для травления пленок  $\text{SiO}_2$  с маской фоторезиста, а также травления пленок борофосфоросиликатного стекла (БФСС) и фосфоросиликатного стекла (ФСС), так как из-за высоких скоростей травления таких пленок в растворах HF и интенсивного газовыделения наблюдается ухудшение равномерности травления. Варьируя концентрацию HF и  $\text{NH}_4\text{F}$  в буферных травителях, возможно добиться увеличения или уменьшения скорости травления  $\text{SiO}_2$ , а также повысить селективность процесса травления по отношению к пленкам БФСС и ФСС. Введя в состав буферного травителя этиленгликоль, глицерин или уксусную кислоту, можно выполнять операции травления пленок  $\text{SiO}_2$ , нанесенных на поверхность алюминия, без значительных нарушений поверхности металла.

При выполнении трафаретного травления пленок  $\text{SiO}_2$  с маской фоторезиста необходимо учитывать, что степень адгезии фоторезиста к термическим пленкам оксида кремния достаточно велика. Однако адгезия фоторезиста ухудшается при жидкостном химическом травлении при попадании в буферный травитель азотной кислоты или не соблюдении соотношения концентраций плавиковой кислоты и фтористого аммония в буферном травителе. Буферные

травнители обеспечивают высокое качество травления при молярном соотношении  $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$  меньше 10. Значительно сложнее обстоит дело с обеспечением хорошей адгезии фоторезиста к пленкам ФСС и БФСС. Это связано с тем, что поверхность ФСС и БФСС интенсивно адсорбирует влагу. Гигроскопичность этих пленок может быть обусловлена большим количеством разорванных силоксановых групп  $\text{Si}-\text{O}$ , наличием на поверхности пленок оксида фосфора в виде  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а также микрошероховатостью и рыхлостью поверхности. В связи с этим перед нанесением фоторезиста пластины с ФСС или БФСС обрабатывают в горячей смеси Каро для удаления несвязанного фосфора, а затем отжигают в атмосфере азота для получения на пленке ФСС или БФСС «корочки» оксида кремния, к которому адгезия фоторезиста хорошая.

### Лабораторное задание

*Оборудование:* фторопластовая и стеклянная посуда для химической обработки и промывки образцов; пинцет; термометр; электрическая плитка; сушильный шкаф; аналитические весы.

*Материалы:* образцы окисленных и неокисленных кремневых пластин; алюминий; дистиллированная вода; толуол (этанол);  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{HF}$ ;  $\text{NaOH}$ ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ; фильтровальная бумага.

1. Подготовить образцы для травления (природа материалов — кремний, диоксид кремния, алюминий — указывается преподавателем), что включает обезжикивание, промывку, сушку. В случае необходимости производится приготовление растворов травителей.

2. Получить индивидуальное задание, которое включает природу травителей, температуру и продолжительность травления.

3. Взвесить образцы на аналитических весах, измерить их геометрические размеры с помощью штангенциркуля для расчета площади поверхности образцов.

4. Провести опыты в соответствии с заданием, которые включают травление при заданных условиях, последующую промывку в непроточной и проточной воде, сушку и взвешивание. Травление  $\text{SiO}_2$  контролировать методом цветовых оттенков Ньютона. В ходе экспериментов фиксировать сопутствующие эффекты (изменение окраски образцов, раствора, газовыделение и другие).

5. Составить уравнения реакций, рассчитать скорости травления для каждого опыта и сопоставить с литературными сведениями.

Результаты экспериментов представляются в виде табл. 3 и графиков (по согласованию с преподавателем).

Таблица 3

Номер опыта	Природа и размеры образца	Условия травления	Масса образца, г		Наблюдаемые эффекты	Скорость травления, мкм/мин
			до травления	после травления		

### Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Краткие теоретические сведения.
3. Лабораторное задание.
4. Протоколы выполнения операций.
5. Выводы по работе.

### Контрольные вопросы

1. Назначение и виды травления в технологии полупроводниковых приборов.
2. Механизмы травления.
3. Составы травителей.
4. Особенности травления различных материалов (Si, SiO<sub>2</sub>, Al) в интегральной технологии.
5. Влияние технологических параметров на скорость и качество травления различных материалов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коледов Л.А. Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок / Л.А. Коледов. М.: Радио и связь, 1989. 400 с.
2. Черняев В.М. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров / В.М. Черняев. М.: Радио и связь, 1987. 464 с.
3. Блинов И.Г. Оборудование полупроводникового производства / И.Г. Блинов, Л.В. Кожитов. М.: Машиностроение, 1986. 264 с.
4. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10-и кн. — М.: Высш. шк., 1989.

5. Липатов Г.И. Технология материалов и изделий электронной техники: учеб. пособие. В 4-х частях / Г.И. Липатов. Воронеж: ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2005—2010.

## СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа № 1 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК .....	1
Лабораторная работа № 2 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОТОЛИТОГРАФИИ.....	13
Лабораторная работа № 3 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ И ИНТЕГРАЛЬ- НЫХ СХЕМ .....	37
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	48

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

к выполнению лабораторных работ № 1—3 по дисциплине  
«Основы технологии электронной компонентной базы»  
для студентов направления подготовки бакалавров  
11.03.04 «Электроника и наноэлектроника» (профиль  
«Электронное машиностроение»)  
очной формы обучения

Составитель Липатов Геннадий Иванович

В авторской редакции

Компьютерный набор Г.И. Липатова

Подписано к изданию 24.02.2016.  
Уч.-изд. л. 3,0.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
технический университет»

394026 Воронеж, Московский просп., 14