

Оглавление

ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛОЗАГОТОВКА	1
1.1. Классификация загрязнений поверхности.....	1
1.2. Финишная подготовка поверхности	2

ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛОЗАГОТОВКА

1.1. Классификация загрязнений поверхности

В процессе резки и шлифовки пластины полупроводниковых материалов загрязняются различными органическими веществами, в том числе жирами, клеящими мастиками. В результате таких загрязнений скорости травления чистых и загрязненных участков сильно различаются.

Загрязнения на поверхности полупроводника даже в весьма малых количествах ($10^{-8} - 10^{-9}$ г/см²) резко ухудшают качество приборов и изменяют протекание технологических процессов формирования полупроводниковых структур.

Поверхностные загрязнения можно классифицировать на следующие основные виды.

1. Физические или механические загрязнения (пыль, волокна, абразивные и другие частицы, не связанные химически с поверхностью). Наличие таких загрязнений приводит к неравномерности травления и дефектам в слоях диэлектрика или полупроводника, наносимых на поверхность полупроводникового материала.

2. Молекулярные загрязнения - это природные или синтетические воски, смолы и растительные масла (нефть). Они вносятся после механической резки, шлифовки и полировки пластин. Молекулярные загрязнения включают также отпечатки пальцев и жировые пленки, которые осаждаются под воздействием атмосферы или при длительном хранении пластин в таре. Эти пленки удерживаются на поверхности пластин слабыми электростатическими силами.

3. Ионные загрязнения появляются после травления в щелочных или кислотных растворах, особенно содержащих HF, после отмывки в дистиллированной воде. Ионные загрязнения удерживаются на поверхности в результате физической или химической адсорбции. Особенно нежелательно присутствие щелочных ионов, вызывающих нестабильность характеристик приборов при попадании их в слои окисла кремния.

4. Атомные загрязнения - это главным образом тяжелые металлы Au, Ag, Си, осаждающиеся на поверхности кремния при кислотном травлении.

Они могут влиять на время жизни носителей заряда, поверхностную проводимость.

Для успешной очистки поверхности пластин необходимы соответствующие методы контроля загрязнений. Наиболее точные методы контроля, как правило, требуют сложной уникальной аппаратуры и длительных экспериментов, что невозможно выполнить непосредственно в процессе проведения технологических операций.

Тем не менее в полупроводниковом производстве необходим постоянный контроль чистоты как технологических сред (воды, газов, кислот, растворителей), так и поверхности пластин. Причем контроль должен быть достаточно простым, удобным и неразрушающим.

Разработан ряд методов прямого и косвенного контроля чистоты поверхности. Методы прямого контроля определяют загрязнения непосредственно на контролируемой поверхности, методы косвенного контроля основаны на экстрагировании загрязнений растворителем с последующим их анализом каким-либо другим методом.

К прямым методам контроля относятся:

1) наблюдение поверхности пластины в темном (или светлом) поле микроскопа; загрязнения видны в виде светящихся точек (используют металлографический или интерференционный микроскопы);

2) наблюдение поверхности в косом свете - отражения от зеркальной поверхности пластины и в загрязненных местах различаются;

3) люминесцентный метод, использующий свойство ряда веществ, находящихся на поверхности, светиться под влиянием ультрафиолетовых лучей (может применяться для обнаружения органических пленок, олеиновой кислоты, вакуумных масел и других загрязнений), чувствительность его сравнительно мала и равна 10^{-5} г/см²;

4) метод, основанный на смачиваемости поверхности, чувствительность которого определяется природой гидрофобных загрязнений, материалом подложки и шероховатостью поверхности, может успешно применяться только для оценки гидрофильной поверхности. Чувствительность метода $10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-7}$ г/см². Такой метод осуществляется либо погружением в чистую воду (гидрофобные включения не смачиваются), либо наблюдением рисунка изморози, по которому судят о наличии загрязнений на поверхности.

Наиболее точным косвенным методом контроля загрязнений является радиохимический метод, который заключается в том, что определяется количество адсорбированных радиоактивных изотопов по их активности, для чего снимаются спектры излучения образца и сравниваются со спектрами отдельных эталонных препаратов. Метод характеризуется наибольшей чувствительностью ($5 \cdot 10^{-9} \div 1 \cdot 10^{-10}$ г/см²), он очень эффективен для определения неорганических веществ и ионов металлов.

1.2. Финишная подготовка поверхности

Процесс травления состоит из нескольких этапов: реагент должен приблизиться к поверхности пластины, адсорбироваться на ней, вступить с кремнием в химическое взаимодействие. Образовавшимся продуктам реакции необходимо в свою очередь десорбироваться с поверхности, а затем удалиться в объем раствора.

Время травления является суммой времен протекания каждого из этих этапов. Причем если какой-либо этап оказывается наиболее длительным, то он будет определять (лимитировать) весь процесс травления. В начальный момент времени концентрация травителя во всем объеме одинакова. Однако по истечении некоторого времени та часть раствора, которая находится вблизи поверхности кремния, вступает с ним во взаимодействие. Концентрация молекул травителя у поверхности кремния из-за протекания химической реакции уменьшается, так что образуется слой, обедненный молекулами травителя с концентрацией C' . Для дальнейшего протекания реакции необходимо, чтобы из объема травителя, где его концентрация C , молекулы травителя подошли к поверхности кремния. Доставка молекул из объема травителя к поверхности пластины - диффузионный процесс, скорость которого равна

$$V_d = k_d(C - C'), \quad (1.1)$$

где k_d - коэффициент диффузии молекул травителя.

В первый момент, когда концентрация травителя везде одинакова, скорость травления кремния максимальна и равна

$$V_p = k_p C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1.2)$$

где k_p - константа скорости химической реакции; E - энергия активации процесса травления; k - постоянная Больцмана; T - температура. Очевидно, что скорость химической реакции существенно зависит от энергии активации и температуры. Если поверхность полупроводника энергетически неоднородна, например, имеются выходы дислокаций или другие дефекты,

то в таких местах энергия активации может быть значительно меньше, скорость травления выше, травление становится селективным.

Через некоторый промежуток времени диффузия реагента к поверхности и скорость химической реакции становятся одинаковыми:

$$k_d(C - C') = k_p C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (1.3)$$

Тогда скорость травления можно определить следующим образом:

$$v = \frac{k_d k_p \exp(-E/kT)}{k_d + k_p \exp(-E/kT)} C. \quad (1.4)$$

Характер травления кремния зависит от того, какая из стадий травления является самой медленной: диффузия реагента к поверхности или химическая реакция. Скорости каждой из этих стадий определяются величинами единичных скоростей диффузии k_d или химической реакции $k_p \exp(-E/kT)$.

Если $k_d \gg k_p \exp(-E/kT)$, то

$$v = k_p C \exp(-E/kT). \quad (1.5)$$

Скорость травления определяется скоростью химической реакции и зависит от энергии активации травления. Следовательно, травление будет селективным, как в первый момент. Такой процесс используется для выявления структурных дефектов на поверхности полупроводника, кристаллографической ориентации поверхности.

Если $k_d \ll k_p \exp(-E/kT)$, то $v \cong k_d C$.

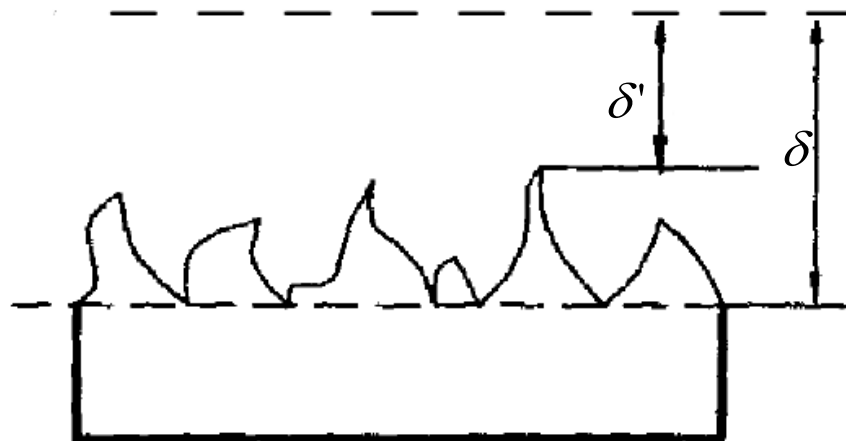


Рис. 1.4. Образование обедненного травителем слоя вблизи поверхности полупроводника: δ - максимальная толщина обедненного слоя; δ' - толщина обедненного слоя около выступов рельефа

Скорость травления в этом случае мало зависит от энергии активации и определяется лишь диффузионными процессами. Травление будет полирующим. Полировка происходит следующим образом. Если на поверхности пластины имеется рельеф, то после образования у поверхности обедненного травителем слоя оказывается, что толщина последнего около выступов несколько меньше (рис. 1.4), чем его средняя толщина, поэтому к выступам реагент подходит быстрее и происходит их сглаживание.

Две теории саморастворения кремния

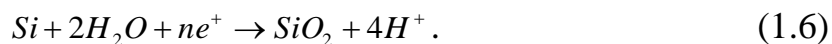
Кремний является довольно инертным материалом, что объясняется наличием окисной пленки на его поверхности. Поэтому в состав травителя для кремния вводят плавиковую кислоту, растворяющую окисел. Для объяснения саморастворения кремния существуют две теории: химическая и электрохимическая.

Простейшее объяснение процесса травления дает химическая теория: травитель должен содержать два компонента - окислитель, которым обычно является азотная кислота, и растворитель окисла, которым служит плавиковая кислота. Эта теория оказалась очень успешной для подбора основных составов травителей и объяснения эффекта полировки, однако с ее помощью нельзя объяснить процесс селективного травления.

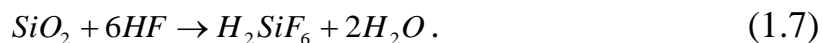
Электрохимическая теория предполагает, что поверхность полупроводника является энергетически неоднородной, в результате чего на ней

могут возникать пространственно разделенные участки микрокатодов и микроанодов.

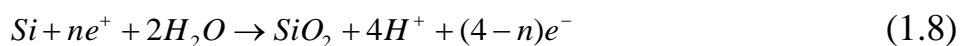
На анодных участках протекает реакция:



Образовавшийся окисел переводится в растворимый комплекс с помощью плавиковой кислоты:



Суммарная реакция может быть записана как:



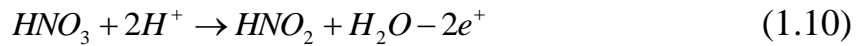
↓



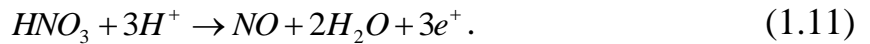
Основными катодными реакциями на кремнии являются выделение водорода и восстановление молекул окислителей. При катодных реакциях могут создаваться гидриды кремния.

Реакция восстановления окислителей, например азотной кислоты, протекает гораздо легче, чем реакция выделения водорода. Процесс может идти с захватом электрона из зоны проводимости или валентной зоны, что равносильно инжекции дырок на поверхности кремния.

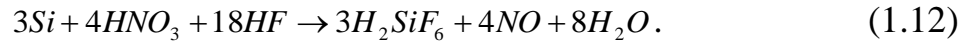
Восстановление азотной кислоты происходит с участием двух электронов и образованием азотистой кислоты:



или с участием трех электронов (восстановление до окиси азота):



В последнем случае при восстановлении одной молекулы кислоты выделяются три дырки, что приводит к увеличению скорости растворения кремния. Суммарная реакция травления для этого случая имеет вид:



Согласно этой реакции соотношение $HNO_3 : HF = 1 : 4,5$ молярных процентов, что соответствует максимальной скорости травления кремния.

Анодный процесс определяется разрывом связей кристаллической решетки, поэтому на разных участках поверхности он происходит с различной скоростью. В местах выхода дислокаций и других нарушений решетки анодный процесс протекает более интенсивно.

Таким образом, селективное травление наблюдается в тех случаях, когда используется травитель с анодным контролем. Для получения полированной поверхности должен применяться травитель с катодным контролем.

Зависимость скорости травления от свойств используемых материалов

Скорость травления определяется рядом факторов: во-первых, свойствами самого полупроводникового материала, такими как кристаллографическая ориентация поверхности кремния, чистота поверхности, присутствие дефектов или нарушенного поверхностного слоя; во-вторых, свойствами травителя: его составом, концентрацией компонентов, наличием примесей в растворе, а также температурой и скоростью перемешивания раствора.

Влияние примесей

При использовании полирующего травителя присутствие различных примесей и загрязнений на поверхности полупроводника может существенно изменить не только скорость, но и характер травления. Большинство неактивных газов (азот, аргон и другие) легко удаляются с поверхности. Напротив, кислород обладает очень высокой теплотой адсорбции (220 ккал/моль), которая уменьшается в четыре раза после того, как на поверхности кремния образуется монослой окисла. Образовавшийся окисел маскирует кремний от воздействия травителя. Поэтому в присутствии ионов, способствующих растворению окисла, например ионов фтора, скорость травления растет.

Примеси, содержащиеся в объеме полупроводника при их сравнительно невысокой концентрации (менее 10^{18} см^{-3}), оказывают пренебрежимо малое влияние на скорость химического взаимодействия травителя с кремнием. При большой концентрации примесей скорость химической реакции может возрасти из-за увеличения концентрации структурных дефектов в поверхностном слое полупроводника, возникающих при введении примесей. Скорость травления на участках с различным типом проводимости может оказаться разной. В результате на поверхности полупроводника возникают ступеньки, полосы, бугорки.

Дефекты структуры полупроводника

Если полупроводник содержит большое количество структурных дефектов, особенно дислокаций, то в области выхода дислокации на поверхность полупроводника может образоваться ямка травления. Дислокация характеризуется избыточной упругой энергией деформации, что облегчает растворение вдоль дислокации. Энергия активации растворения кремния уменьшается в этом месте на величину, равную энергии деформации, приходящейся на один атом. Введение большой концентрации примеси способствует увеличению плотности дислокаций. Сегрегация примесей на дислокации также приводит к увеличению скорости травления.

Ориентация поверхности полупроводника

Процессы селективного травления, определяемые скоростью химической реакции, существенно зависят от кристаллографической ориентации полупроводника вследствие того, что процессы адсорбции и комплексообразования определяются числом связей, удерживающих атомы на поверхности, направлением этих связей и расстоянием между атомами. Наибольшая скорость травления в кислотных травителях наблюдается на плоскости, параллельной (110). Наиболее медленно травится плоскость (111).

Вероятно это связано с различием адсорбции ионов фтора на этих кристаллографических плоскостях. Можно подобрать компоненты травителя таким образом, что скорости травления плоскостей (100) и (111) будут различаться в 50 раз.

Концентрация компонентов травителя

В полупроводниковой промышленности при жидкостном травлении материалов используются водные растворы реактивов следующих концентраций:

плавиковая кислота HF – 49 - 51 %;

азотная кислота HNO_3 – 70 %;

перекись водорода H_2O_2 – 30 %;

соляная кислота HCl – 36 %;

серная кислота H_2SO_4 – 90 %;

уксусная кислота CH_3COOH – ледяная (безводная).

Скорость процесса травления можно регулировать, вводя различные добавки. Замедлителем (ингибитором) реакции является ледяная уксусная кислота, ускорителем (катализатором) служит элементарный бром. Уксусная кислота, введенная в травитель, уменьшает диэлектрическую постоянную раствора и тем самым подавляет диссоциацию азотной кислоты на ионы. Кроме того, она сама диссоциирует с выделением большого количества ионов H^+ . В результате катодные реакции замедляются. При введении в раствор ускорителя - нескольких капель брома, который адсорбируется на поверхности кремния, в первый момент реакция травления замедляется. Затем он захватывает электрон из кремния и становится отрицательно заряженным ионом Br^- . Отдавая электрон азотной кислоте и переходя в раствор в виде нейтрального иона, бром ускоряет диссоциацию азотной кислоты и способствует протеканию катодных реакций. При этом возрастает количество дырок в кремнии и травление ускоряется.

На разных этапах технологического процесса могут использоваться полирующие травители с разным соотношением компонентов. Для полировки пластин можно применять травители следующих составов;

$$\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1:10; \quad (1.13)$$

$$HF : HNO_3 = 1 : 3; \quad (1.14)$$

$$HF : HNO_3 : CH_3COOH = 1 : 3 : 1. \quad (1.15)$$

После длительного хранения пластины перед проведением последующих операций освежают в разбавленной плавиковой кислоте. Применяется ряд составов травителей на основе азотной и плавиковой кислот. При изменении концентрации компонентов травителя существенно меняются его свойства - травитель может стать селективным. Один из широко известных селективных травителей - травитель Деша - имеет следующий состав:

$$HF : HNO_3 : CH_3COOH = 1 : 3 : (8-12). \quad (1.16)$$

С помощью этого травителя можно выявить кристаллографические плоскости, дислокации.

Температура раствора

Скорость химической реакции экспоненциально зависит от температуры, что видно из соотношения (1.1). Травление полупроводника идет с большим выделением тепла. Возможная неравномерность травления может привести к неоднородному разогреву пластин и растравливанию в местах с наиболее высокой температурой.

Однородность травления и равномерность разогрева обеспечиваются интенсивным перемешиванием травителя. Скорость травления линейно возрастает с увеличением скорости перемешивания раствора. Скорость перемешивания должна подбираться для каждого состава травителя индивидуально. Это особенно важно при полирующем травлении.

При определенной скорости перемешивания устанавливается соответствующая постоянная толщина обедненной реагентом области непосредственно у поверхности пластины. Неизменность толщины этой области поддерживает постоянную скорость диффузии молекул травителя из объема раствора к поверхности пластины. Этим обеспечиваются равномерность полировки пластин и постоянство скорости полирующего травления. При слишком медленном перемешивании толщина обедненного слоя может стать

очень большой и травление замедлится. Напротив, при большой скорости перемешивания обедненный слой может не успевать образовываться у поверхности пластин или "срываться" с поверхности потоком жидкости, что приводит к селективному растравливанию поверхности. Перемешивание жидкости осуществляется вращением устройства, в которое помещаются пластины, или самой ванны с травителем.

Химико-динамическая полировка

Основным методом травления рабочей стороны пластин кремния является химико-динамическая полировка. Пластины помещают во вращающийся стакан из фторопласта. Ось стакана наклонена под углом 30 - 45° к горизонту, что обеспечивает наилучшие условия перемешивания травителя. Скорость вращения стакана составляет 60 - 80 об/мин: при большей скорости травление идет селективно-обедненный слой срывается с поверхности пластин, при меньшей скорости травление неравномерно из-за локального перегрева пластин.

Травителем является смесь азотной и плавиковой кислот с добавлением уксусной кислоты. Обычное соотношение кислот $HNO_3 : HF : CH_3COOH = 8:5:5$, но для травления тонких слоев это соотношение может изменяться (14:3:3 или 40:1:1).

По окончании травления недопустимо вынимать пластины из травителя на воздух: на поверхности пластины остаются капли травителя и в этих местах начинается бурная реакция с выделением бурых паров азотной кислоты и сильным разогревом. В результате пластины сильно растравливаются и на их поверхности образуются пятна, углубления и черный налет монооксида кремния. Поэтому заканчивать травление следует, добавляя воду в травитель. После химико-динамической полировки пластины освежают плавиковой кислотой и промывают водой.

Анизотропное травление

В случае, когда скорость травления в селективном травителе в определенном кристаллографическом направлении во много раз превышает скорость в других направлениях, травитель называется анизотропным.

Анизотропное травление широко используется в технологии ИМС, особенно для создания узких разделяющих щелей.

Анизотропные травители - это травители с анодным контролем, характеризующиеся высокими энергиями активации: 10%-ный раствор $NaOH$ - 55 Дж/моль, этилендиамин-пирокатехин - 45 Дж/моль, гидразин-вода - от 25

до 42 Дж/моль. Приведенные данные указывают на то, что стадией, определяющей процесс травления, является химическая реакция. Одним из основных анизотропных травителей является раствор такого состава (мол. %): этилендиамин (35,1); пирокатехин (3,7); вода (61,2). Механизм травления кремния в этом травителе включает следующие стадии:

- ионизацию этилендиамина с образованием активных гидроксидов:

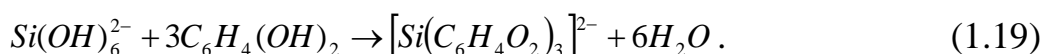


(этилендиамин) (ион амина)

- окисление кремния на участках микрокатодов с восстановлением водорода:



- образование растворимого в аминах пирокатехинового комплекса при взаимодействии пирокатехина с гидратированным окислом кремния:



(пирокатехин) (пирокатехиновый комплекс)

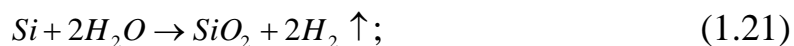
Общая реакция имеет вид:



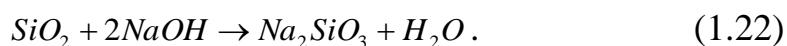
Содержание воды не критично, но ее присутствие обязательно для поставки гидроксильных ионов.

Кроме названного травителя, для кремния широко используется 5 - 30%-ный водный раствор щелочи KOH или $NaOH$. Процесс состоит из двух стадий:

- окисления кремния за счет воды:



- взаимодействия окисла со щелочью с образованием растворимых в воде солей кремниевой кислоты:



Поскольку энергия активации анизотропных травителей велика, травление идет медленно и требуется нагрев раствора до температуры, близкой к его кипению. Травление проводится в закрытых термостатированных сосудах с обратным холодильником. Для этилендиаминового травителя температура нагрева $(110 \pm 1)^\circ C$, для щелочи - $(70 - 80)^\circ C$.

Соотношение скоростей травления для основных плоскостей кремния в этилендиаминовом травителе такое: $(111):(110):(100) = 3:30:50$ мкм/ч. Скорости травления не зависят от типа легирующей примеси и ее концентрации при малых и средних уровнях легирования. Однако легированный бором кремний при концентрации выше 10^{18} см^{-3} травится очень медленно. Уменьшение скорости травления объясняется замедлением скорости реакции на микроатомах. Вследствие малой скорости травления слои кремния p^+ , сформированные на заданной глубине, используются для "остановки" процесса.

При анизотропном травлении маской может служить окисел кремния или алюминий, которые не травятся в анизотропных травителях (кроме едкого натра). Для получения щели (обычно V-образной) необходимо ориентировать границы маскирующего покрытия параллельно линии пересечения поверхности пластины плоскостью (111) как травящейся с наименьшей скоростью. Плоскости (111) служат стенками канавок. При малой скорости травления плоскостей (111) практически отсутствует подтравливание под краем маски. В некоторых случаях можно использовать

в качестве ограничивающих плоскости (331) или (113). Это позволяет получить канавки различной глубины и формы. Для плоскости (100) угол наклона стороны канавки к вертикали составляет 35° . Поскольку конфигурация плоскостей в кремнии известна, то, подбирая ширину щели в маске, можно регулировать глубину канавки. Как только канавка будет вытравлена на полную глубину, травление практически останавливается из-за малой скорости растворения (111). Поэтому анизотропное травление может быть самоостанавливающимся процессом.