**Оглавление**

[ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛОЗАГОТОВКА 1](#_Toc463519878)

[1.1. Классификация загрязнений поверхности 1](#_Toc463519879)

[1.2. Финишная подготовка поверхности 2](#_Toc463519880)

# **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 ÷2⋅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⋅10-9÷1⋅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 . Для дальнейшего протекания реакции необходимо, чтобы из объема травителя, где его концентрация , молекулы травителя подошли к по­верхности кремния. Доставка молекул из объема травителя к поверхно­сти пластины - диффузионный процесс, скорость которого равна

, (1.1)

где - коэффициент диффузии молекул травителя.

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

, (1.2)

где - константа скорости химической реакции; - энергия активации процесса травления; - постоянная Больцмана;  - 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:

. (1.3)

Тогда скорость травления можно определить следующим образом:

. (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  или химической реакции .

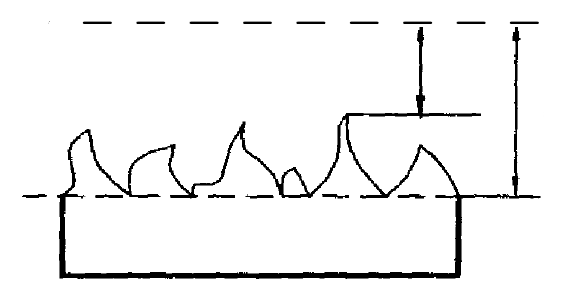
Если , то

. (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 , то .

Рис. 1.4. Образование обедненного травителем слоя вблизи поверхности полупроводника: - максимальная толщина обедненного слоя; -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 тра-вителя 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:

. (1.6)

Образовавшийся окисел переводится в растворимый комплекс с помощью плавиковой кислоты:

. (1.7)

Суммарная реакция может быть записана как:

 (1.8)





 (1.9)

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:

 (1.10)

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

. (1.11)

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:

. (1.12)

Согласно этой реакции соотношение  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 1018 см-3), оказывают пренебре­жимо малое влияние на скорость химического взаимодействия травите­ля с кремнием. При большой концентрации примесей скорость химической реакции может возрастать 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 HNO3 – 70 %;

перекись водорода  – 30 %;

соляная кислота  – 36 %;

серная кислота  – 90 %;

уксусная кислота  – 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 . 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 . 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;

; (1.13)

; (1.14)

. (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:

. (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 , но для стравливания 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 моноокиси 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  - 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 гидроксилов:

; (1.17)

(этилендиамин) (ион амина)

- окисление кремния на участках микрокатодов с восстановлением водорода:

 (1.18)

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

. (1.19)

(пирокатехин) (пирокатехиновый комплекс)

Общая реакция имеет вид:

(1.20)

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

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

- окисления кремния за счет воды:

; (1.21)

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

. (1.22)

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 + 1) °С, для щелочи - (70 - 80) °С.

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 1018 см-3 травится очень медленно. Уменьшение скорости травления объясняется замедлением скорости реакции на микрокатодах. Вследствие малой ско­рости травления слои кремния р+, 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 ограняющих 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.

#### 