

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ И
ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ
ИНТЕГРАЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ**

ТРАВЛЕНИЕ

Жидкостное травление

Травлением в жидких средах (или химическим травлением) называется процесс переноса вещества из твёрдой фазы в жидкую, т.е. растворение вещества подложки или технологических слоев химическими реактивами (щелочами, кислотами и их солями),

Цели процессов химического травления

- **удаление с поверхности полупроводниковой подложки механически нарушенного слоя;**
- **снятие с полупроводниковой подложки слоя исходного материала определённой толщины;**
- **локальное удаление материала подложки или технологического слоя с определённых участков поверхности;**
- **создание определённых электрофизических свойств обрабатываемой поверхности подложки;**
- **выявление структурных дефектов кристаллической решётки полупроводниковой подложки;**

Методы травления полупроводников

- Изотропное травление;***
- Анизотропное травление;***
- Селективное травление;***
- Локальное травление;***
- Послойное травление.***

Изотропное травление – растворение полупроводника с одинаковой скоростью травления по всем направлениям монокристаллической подложки. Применяют для удаления нарушенного поверхностного слоя и полирования поверхности.

Анизотропное травление – растворение полупроводника с различной скоростью по разным направлениям монокристаллической подложки. Используют для выявления структурных поверхностных и объёмных дефектов.

Селективное травление – растворение полупроводника с различной скоростью на разных участках

Локальное травление – удаление материала со строго ограниченных и заданных участков подложки. Обеспечивает получение элементов требуемой конфигурации и заданного рельефа на поверхности подложек. Позволяет создавать необходимый рисунок микросхемы (создавать заданную конфигурацию технологических слоёв, проводить мезатравление). Для локального химического травления используют изотропные и анизотропные травители.

Типы растворения вещества

По характеру взаимодействия с веществом химическое травление является реакцией растворения. Различают три типа растворения.

1. Молекулярное растворение – химическая формула растворимого вещества в исходном состоянии и в растворе полностью идентична. После удаления (испарения) растворителя растворенное вещество может быть выделено в химически неизменном виде.

2. Ионное растворение – исходное состояние вещества и его состояние в растворе не идентичны. В растворе происходит растворение ионного кристалла на катионы и анионы, которые окружены сольватационными оболочками (например, полярны-

Кинетика процессов травления

Все процессы травления полупроводниковых материалов являются реактивными. При этом процесс травления может быть представлен в виде пяти стадий:

- 1. Перенос молекул (ионов) травителя из объёма раствора к поверхности полупроводника;**
- 2. Адсорбция молекул травителя на поверхности полупроводника;**
- 3. Кинетическая стадия процесса;**
- 4. Десорбция продуктов реакции с**

1. Перенос молекул (ионов) из объёма раствора

В начальный момент травления за счёт интенсивной реакции вблизи поверхности пластины полупроводника образуется слой, обеднённый молекулами травителя. Это приводит к возникновению градиента концентрации травителя и возникновению

2. Адсорбция молекул травителя

На данной стадии молекулы травителя всту-

пают в контакт с поверхностью полупроводни-

ка. Этот контакт может являться либо

хими-

ческой адсорбцией, либо физической адсорбцией.

В случае химической адсорбции в зависимости

от типа поверхности и адсорбированных компонентов

между молекулами травителя и

3. Кинетическая стадия процесса.

Данная стадия представляет собой собственно химическое взаимодействие адсорбированных молекул травителя с полупроводником. Происходит разрыв химических связей между атомами, расположенными в объёме и поверхностными атомами полупроводника

4. Десорбция продуктов реакции

В ходе кинетической стадии на поверхности полупроводника накапливаются продукты реакции, которые могут быть химически или физически связаны с ней. Прежде чем перевести их в раствор, необходимо эти связи разрушить.

5. Удаление продуктов реакции в объём раствора

Вблизи поверхности полупроводника накапливаются продукты реакции, концентрация которых в объёме раствора существенно меньше, чем на границе полупроводник – раствор. Возникает градиент концентрации продуктов травления, обуславливающий возникновение диффузионного потока молекул этих продуктов, направленного от поверхности полупроводника в объём раствора. Данная

Травление с диффузионным контролем

В данном случае скорость процесса травления никак не связана со свойствами поверхности полупроводника. Поэтому травление должно протекать изотропно, независимо от кристаллографического направления, а поверхность полупроводника должна быть гладкой.

Травители являются интегральными, а процесс – полирующим. Усилить полирующие свойства травителей можно уменьшением скорости протекания в них

Травление с кинетическим контролем

Скорость травления будет различной для плоскостей кристаллов с различной плотностью упаковки атомов, а само травление будет анизотропным. Для полупроводников с алмазоподобной кристаллической решёткой (Si, Ge), как правило, наблюдается следующее соотношение скоростей травления: $U_{(100)} > U_{(110)} > U_{(111)}$.

Если на поверхности подложки имеются дефекты, то в этих местах происходит локальное увеличение скорости травления. «Дефектное» место растворяется с образованием фигуры (ямки) травления, форма которой определяется кристаллографической ориентацией поверхности подложки. Поэтому в данном случае гладкую поверхность получить не удаётся. Травители с кинетическим контролем называют **дифференциальными**, а процесс травления – **селективным**.

С увеличением времени процесса даже селективные

Механизмы травления полупроводников

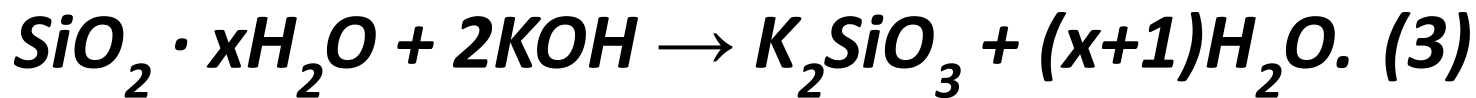
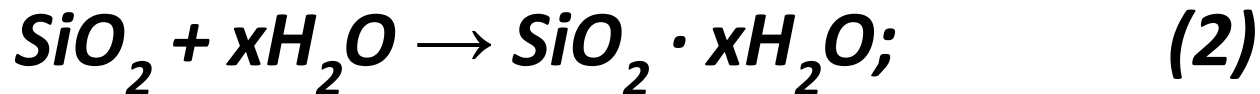
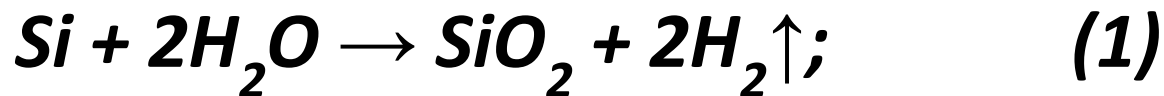
***При отсутствии электрического поля
трав-
ление полупроводников в жидких средах
мо-
жет происходить по двум
принципиально раз-
ным механизмам:***

- химическому;***
- электрохимическому.***

Особенности химического механизма травления

**При химическом механизме травления на по-
верхности полупроводника протекают
окисли-
тельно–восстановительные реакции,
обуслов-
ленные непосредственным, чисто
химическим
взаимодействием молекул травителя с
поверх-
ностными атомами. При этом все
продукты ре-**

Травление кремния в щёлочи



Процесс травления кремния в щёлочи включает в себя реакции окисления кремния до его диоксида и восстановления воды при нагревании до молекулярного водорода (1). Наряду с этими процессами в системе происходит гидратация

Особенности электрохимического механизма травления

При электрохимическом механизме травления на поверхности полупроводника протекают две сопряжённые реакции: **анодного окисления полупроводника и **катодного восстановления** окислителя. Электрическая **связь** между анодами и катодами**

Анодные реакции

На микроанодах поверхности протекает анодная реакция **окисления кремния**, а также **комплексобразование** и перевод в раствор атомов кремния в виде устойчивых комплексных анионов.

Схема анодной реакции:



где n – эффективная валентность саморастворения кремния (количество ковалентных связей, удерживающих поверхностный атом), которая в зависимости от условий протекания реакции может

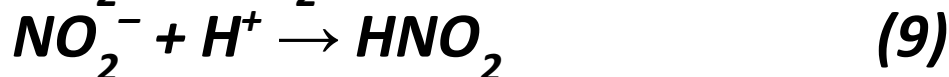
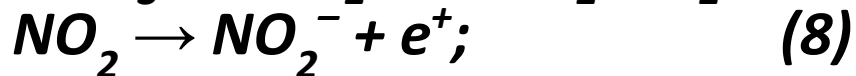
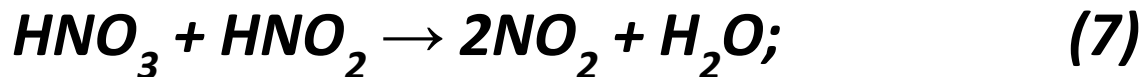
Катодные реакции

На микроэлектродах поверхности протекает катодная реак-

ция **восстановления** основного окислителя (HNO_3):



Реакция (31.6) протекает в несколько этапов:



Наименее медленной стадией является реакция (7), в хо-

де которой из молекул HNO_3 регенерируются молекулы диоксида азота NO_2 . Для начала реакции необходимо присутствие в растворе некоторого количества молекул азотистой кислоты HNO_2 . Затем происходит её накопление в растворе

согласно реакции (9). В ходе реакции (8) происходит генерация дырок за счёт захвата электронов из

Режимы электрохимического травления

В зависимости от самой медленной стадии различают

травление под катодным контролем и анодным контролем

Катодный контроль. Скорость реакции связана только со стадией восстановления, определяемой интенсивностью доставки молекул окислителя к катодным участкам и не зависит от свойств полупроводника. **Катодный контроль** является полным аналогом **диффузионного ограничения** реакции. Травители с катодным контролем работают как **полирующе**.

Анодный контроль. Анодный процесс связан с отрывом атома полупроводника в раствор. Скорости

Материалы, подвергаемые травлению

В качестве материалов, наиболее часто подвергаемых травлению «мокрыми» процессами, выступают различные функциональные слои ИИЭ из:

- диоксида кремния;**
- алюминия и его сплавов;**

вспомогательные технологические слои

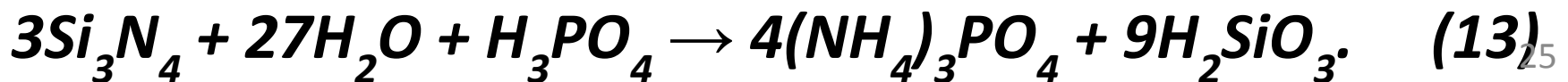
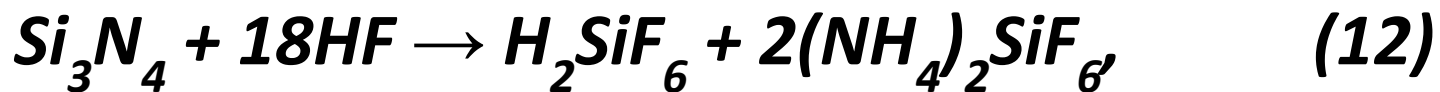
Травление слоёв SiO_2

Для химического травления слоев SiO_2 используют, как правило, травители на основе HF. Однако в технологии ИИЭ водные растворы HF используются, как правило, только для процессов открытого травления SiO_2 (полное или частичное удаление слоя SiO_2 , удаление с поверхности кремния естественного слоя SiO_2 непосредственно перед нанесением металлизации – т. н. освежение контактов. Это обусловлено интенсивным газовыделением SiF_4 , приводящим к отслаиванию маски резиста и искажению геометрии функциональных слоев ИИЭ.

Для локального травления функциональных слоев ИИЭ через фоторезистивную маску используют так

Травление нитрида кремния

Химическое травление применяют для полного удаления слоев Si_3N_4 после процессов локального окисления. Для данной целью используют плавиковую и ортофосфорную кислоты либо их смеси. Химические реакции при удалении Si_3N_4 данными травителями :



Травление плёнок алюминия

Жидкостное химическое травление
алюминиевых

слоев осуществляют, как правило, в
травителе, сос-
тоящем из концентрированной азотной,
ортофос-

форной, уксусной кислоты и воды. Процесс
травления



состоит из двух стадий - формирования Al^{3+} и
обра-

зования $AlPO_4$ согласно схеме:

(3.19)

Вода в ортофосфорной кислоте
представляет

Жидкостное удаление фоторезиста

Выбор метода снятия резиста и параметров процесса определяется исходя из следующих факторов:

- 1) чувствительности поверхности нижележащего слоя к воздействию растворителя (окисление, коррозия, загрязнение ионами, полное растворение);**
- 2) стоимости удаления;**
- 3) типа резиста;**
- 4) предшествующей последовательности операций формирования слоя резиста, включая характеристики нижележащего слоя, параметры термоб**

Удаление фоторезиста в кислотных составах

На стадиях формирования активной структуры

ИИЭ в фотолитографическом процессе участвуют

химически неактивные слои: моно-Si, SiO₂, Si₃N₄ поли-

Si. Для снятия фоторезиста в данном случае исполь-

зуют **кислотные составы.**

Кислотные составы для удаления фоторезиста,

содержат сильные кислоты и сильные окислители,

преобразуют полимерную пленку фоторезиста в

эмульгированную или растворимую форму.

Наиболее широкое распространение для

Удаление фоторезиста в органических растворителях

На заключительных стадиях изготовления ИИЭ

(формирование металлических слоев, вскрытие контактных окон в межслойной диэлектрике и пассивирующем покрытии) использование кислотных составов неприемлемо. Для снятия фоторезиста на данных этапах используют органические растворители. Как правило, в данных случаях фоторезист снимают в растворе диметилформамида при температуре 130 –150 °С.

Недостатки жидкостного химического травления

- капиллярные процессы в тонких щелях и проколах;**
- проблемы адгезии фоторезистивных масок и их стойкости к травителям;**
- ускоренный характер травления по границам зерен;**
- необходимость применения различных травителей для травления многослойных и**

**МЕТОДЫ СУХОГО
ТРАВЛЕНИЯ**

**ИОННОЕ
ТРАВЛЕНИЕ**

**ИОННО-
ХИМИЧЕСКОЕ
ТРАВЛЕНИЕ**

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ
ТРАВЛЕНИЕ
(ПХТ)**

**ИОННО-
ПЛАЗМЕННОЕ
ТРАВЛЕНИЕ
(ИПТ)**

**ИОННО-
ЛУЧЕВОЕ
ТРАВЛЕНИЕ
(ИЛТ)**

**РЕАКТИВНОЕ
ИПТ**

**РЕАКТИВНОЕ
ИЛТ**

**ПЛАЗМЕННОЕ
ТРАВЛЕНИЕ**

**РАДИКАЛЬНОЕ
ТРАВЛЕНИЕ**

**С ФОКУСИРОВКОЙ И БЕЗ
ФОКУСИРОВКИ ИОННОГО ЛУЧА**

**С КОМПЕНСАЦИЕЙ И БЕЗ
КОМПЕНСАЦИИ ОБЪЁМНОГО ЗАРЯДА**

Особенности ионного травления

При ионном травлении для удаления мате-

риала используется кинетическая энергия ио-

нов инертных газов, т.е. имеет место физи-

ческое распыление материала ионами.

Ионно-плазменное травление (ИПТ)

образ-

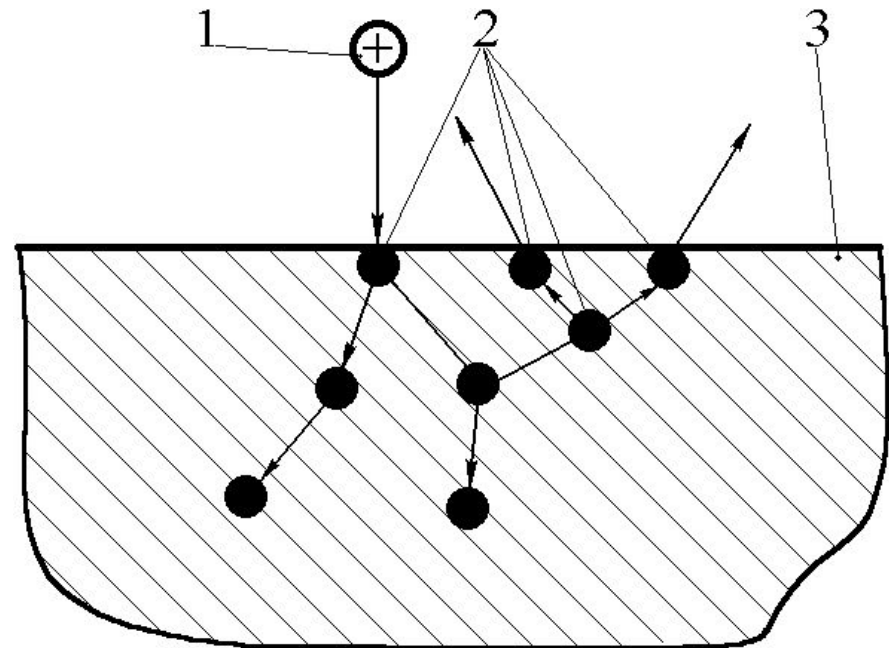
цы помещаются на отрицательный электрод

разрядного устройства и подвергаются бом-

бардировке ионами, вытягиваемыми из

Ионное распыление

При распылении вещества 3 ион 1 передает импульс энергии атому распыляемого вещества, который передает импульс другим атомам, образуя каскад столкновений. Если поверхностный атом 2 распыляемого вещества 3 получит достаточный для разрыва связи с соседними атомами импульс энергии, направленный от поверхности, то он покидает ее.



1 – ион, 2 –
поверхностный атом, 3
– распыляемое
вещество

Коэффициент распыления

Эффективность процесса ионного распыления характеризуется

коэффициентом распыления, который определяется

числом удаленных частиц распыляемого вещества, приходя-

$$\lambda(m_I + m_A)$$

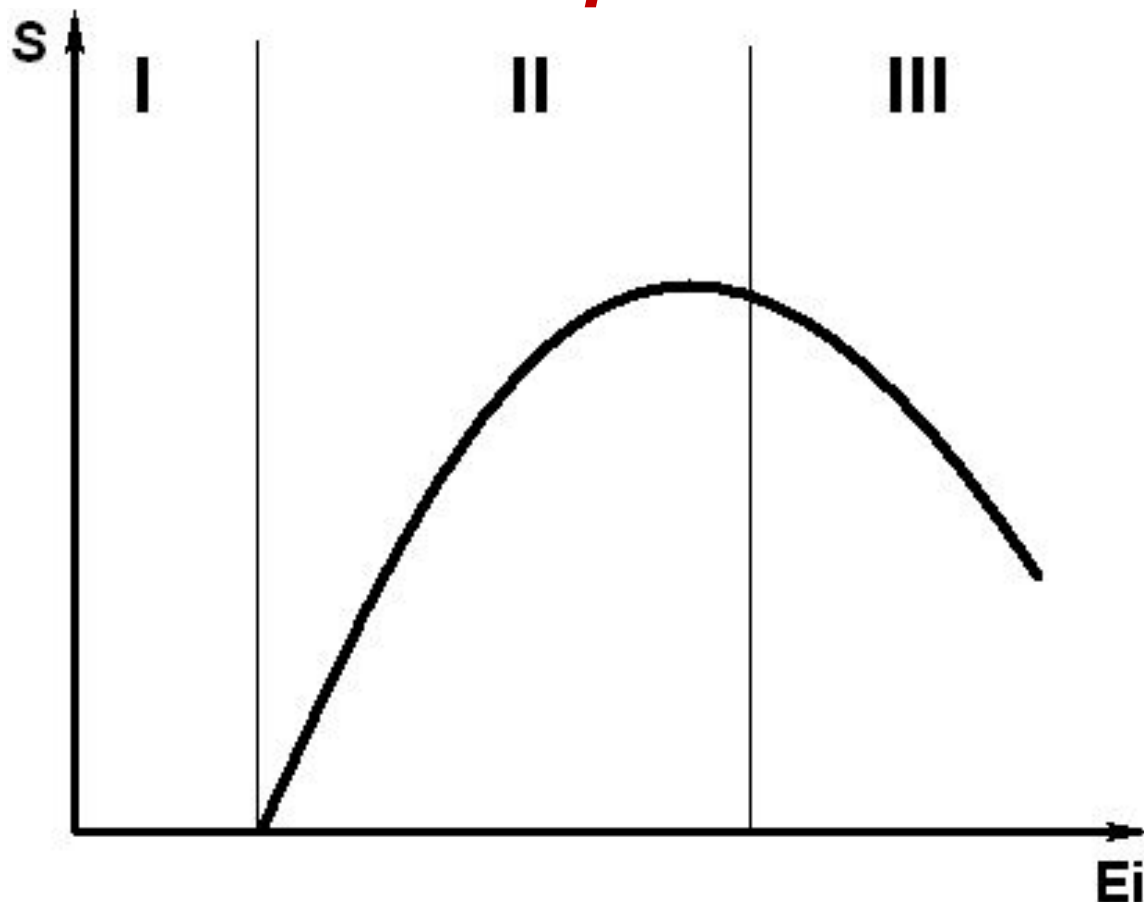
щих к коэффициенту распыления, k – константа,

учитывающая состояние поверхности, m_I , m_A – масса иона и атома мишени, E_I – энергия первичного иона, θ – угол между направлением движения иона и нормалью к поверхности, λ – средняя длина пробега иона в мишени:

$$\lambda = \frac{1}{\pi d_{I,A}^2 n_0}$$

$d_{I,A}$ – диаметр столкновения иона и атома, n_0 – концентрация атомов мишени.

Зависимость коэффициента распыления от энергии ионов



- I – область энергий, где распыление отсутствует;***
- II - область распыления;***
- III - область энергий, где преимущественно имеет место имплантация***

Особенности ионно-химического травления

**При ионно-химическом травлении
исполь-
зуется как кинетическая энергия ионов
хими-
чески активных газов, так и энергия их
хими-
ческих реакций с атомами или
молекулами
материала.**

Особенности плазмохимического травления

При **ПХТ** для удаления материала используется **энергия химических реакций** между ионами и радикалами

активного газа

и атомами (или молекулами) обрабатываемого вещества с

образованием стабильных летучих соединений.

В зависимости от среды, в которую помещаются образцы, (ПХТ) подразделяется на:

– **Плазменное травление:** образцы помещаются в **плазму**

химически активных газов;

– **Радикальное травление:** образцы помещаются в **вакуум-**

ную камеру, отделенную от химически активной плазмы пер-

форированными металлическими экранами, или

Реактор для плазменного травления с емкостным разрядом

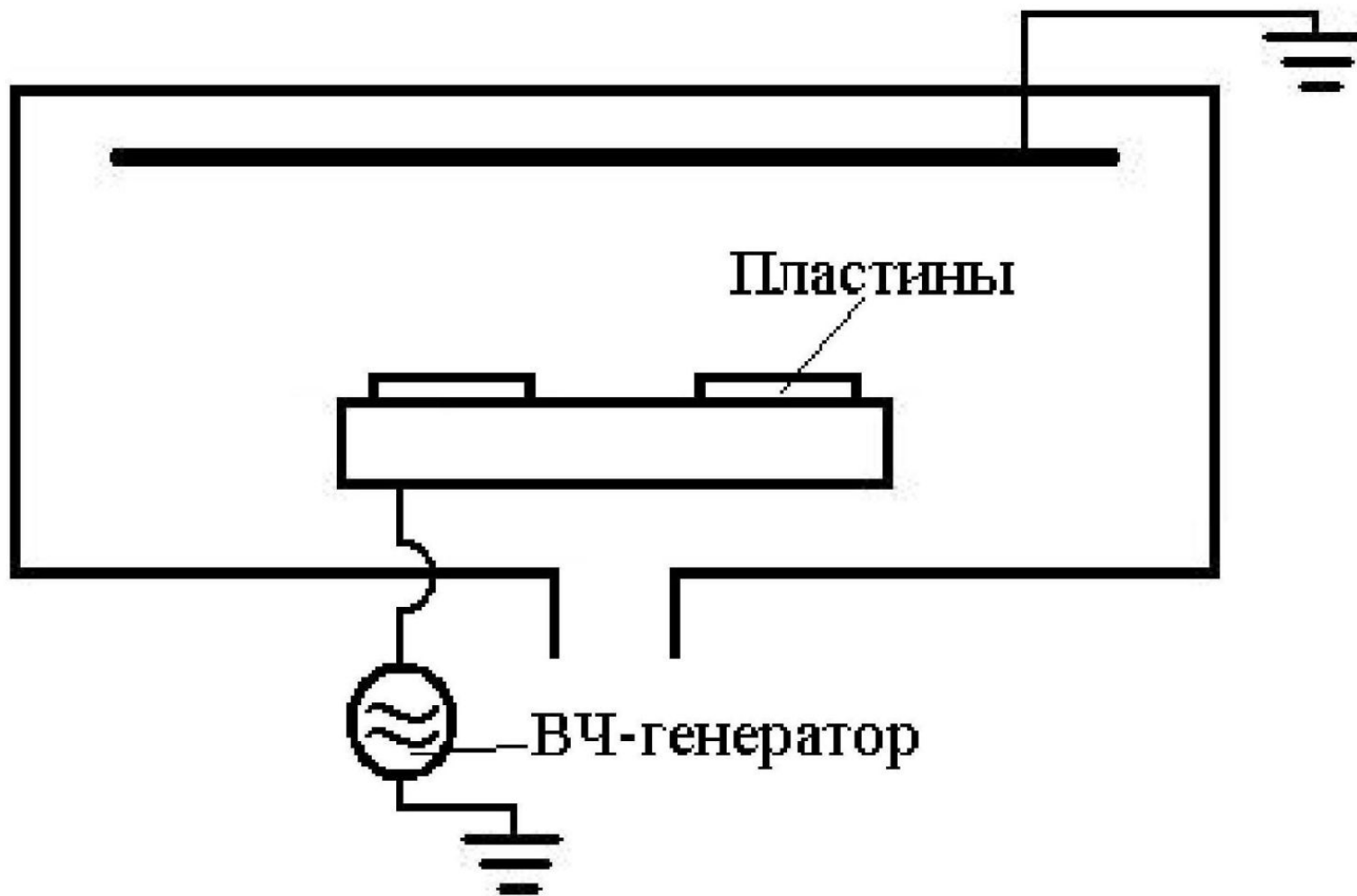
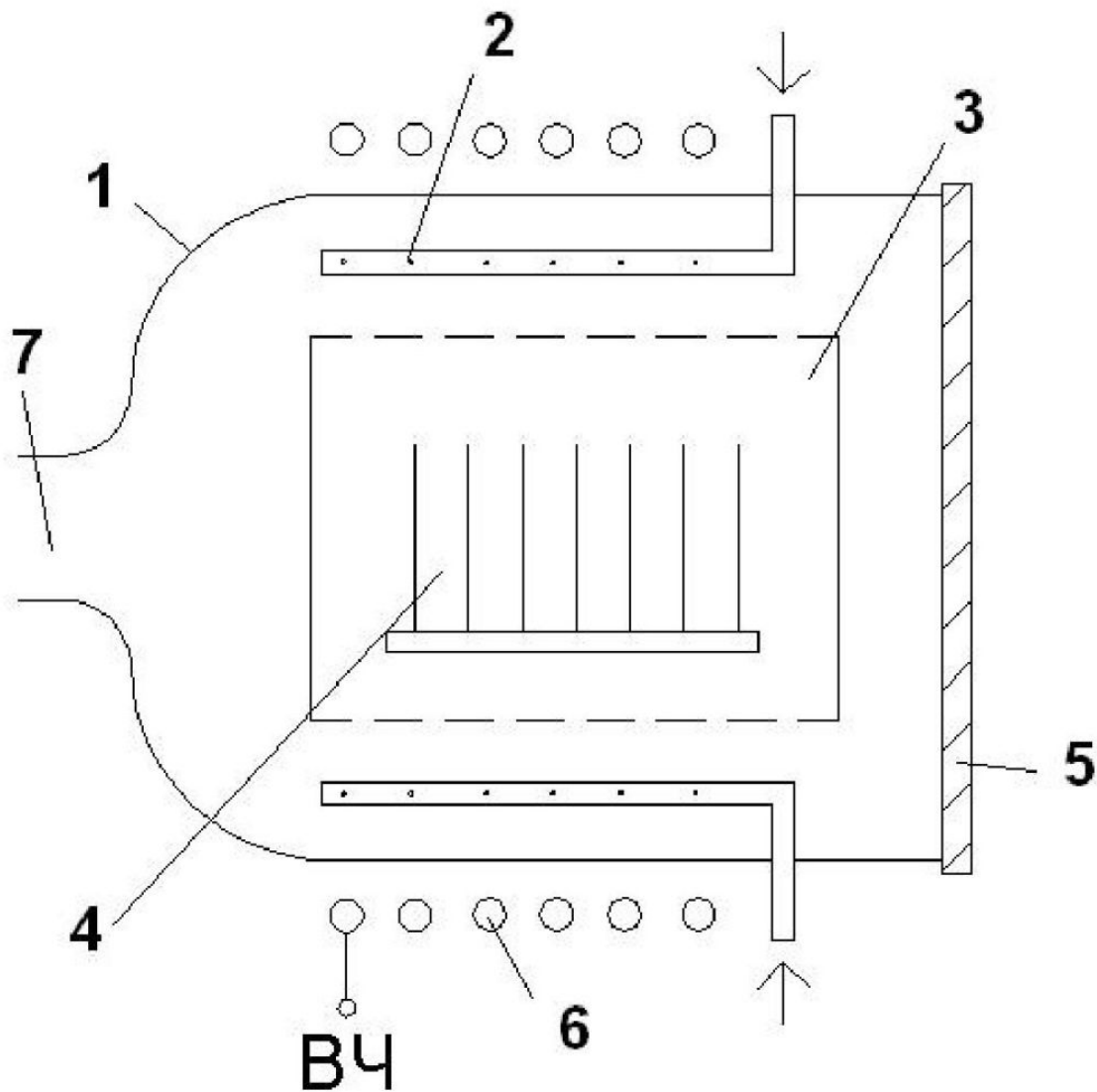


Схема ПХТ с индукционным

и)



1 - кварцевый реактор; 2- коллектор для подачи газа; 3 - перфорированный корпус; 4 - подложки; 5 - крышка ; 6 - ВЧ - индуктор; 7 - откачной

Процессы, протекающие в плазме

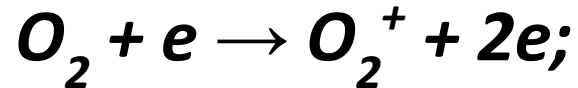
**Процессы, протекающие в плазме
очень
сложны и состоят из элементарных
реак-
ций между следующими частицами:**

- электронами и молекулами;**
- электронами и радикалами;**
- электронами и ионами;**
- ионами и молекулами;**
- ионами и ионами.**

Явления в газовых разрядах

Возникновение ионов, атомов, радикалов

Простая ионизация: $Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e;$

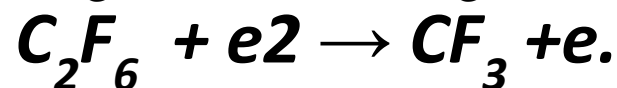
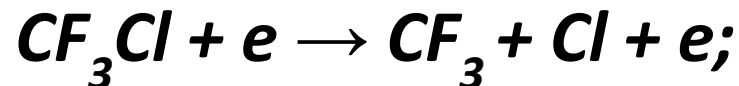
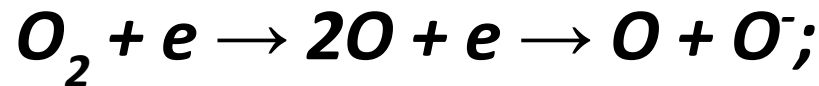


Диссоциативная ионизация: $CF_4 + e \rightarrow CF_3^+ + F + 2e;$

Диссоциативная ионизация с прилипанием:



Молекулярная диссоциация:



Потеря электронов

Диссоциативная рекомбинация: $e + O_2 \rightarrow 2O;$

Диссоциативное прилипание: $e + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + 1$

Кинетика ПХТ

В общем случае кинетика состоит из следующих стадий:

- 1. Доставка молекул активного газа в зону раз-
ряда;**
- 2. Превращение этих молекул в активные ради-
калы;**
- 3. Доставка радикалов к поверхности обраба-
тываемых материалов;**
- 4. Взаимодействие радикалов с активными центрами обрабатываемого материала;**
 - 4.1 Адсорбция радикалов на поверхности;**
 - 4.2 Химическая реакция;**
 - 4.3 Десорбция продуктов реакции;**

Основные параметры процессов травления

Скорость травления

Равномерность травления

Селективность травления

Анизотропия травления

Скорость травления

$$g = \frac{d_0 - d_1}{t}$$

**d_0 - исходная толщина
слоя;**

**d_1 - конечная толщина
слоя;**

t - время травления.

Равномерность травления

Скорость травления, как правило, неоднородна по площади пластины и лежит в пределах $v_f (1 \pm \varphi_f)$, где u_f - средняя скорость травления, φ_f - безразмерный параметр.

С учетом неравномерности толщины удаляемого слоя общее время, необходимое для полного его вытравливания должно составлять:

$$\frac{h_f (1 + \delta)}{v_f (1 - \varphi_f)}$$

Селективность травления

На практике все материалы, контактирующие с травителем, характеризуются конечным временем травления.

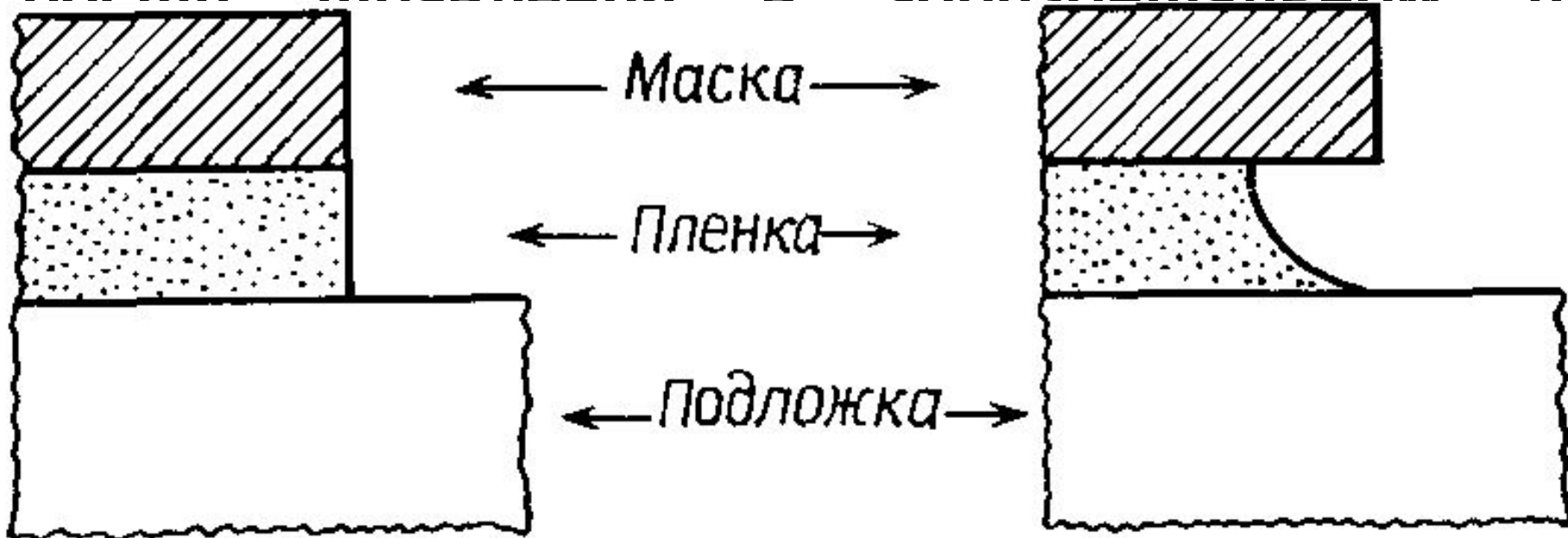
Селективность (избирательность) – отношение скоростей травления различных материалов.

Анизотропия травления

Анизотропия - разность скоростей травления в вертикальном и горизонтальном направлениях.

$$A = 1 - \frac{u_L}{u_V}$$

Степень анизотропии: $A = 1 - \frac{u_L}{u_V}$, где u_L и u_V - скорости травления в вертикальном и горизонтальном направлениях.



Полностью
анизотропное
травление (A=1)

Полностью
изотропное
травление (A=0)

Сравнительные характеристики методов сухого травления

Параметр процесса	ИТ	ИХТ	ПХТ
Скорость травления	низкая	средняя	высокая
Равномерность процесса	низкая	средняя	высокая
Селективность	низкая	средняя	высокая
Анизотропность	высокая	средняя	низкая

Пути повышения анизотропии ПХТ

Чистое ПХТ при отсутствии каких-либо кристал-лографических эффектов является изотропным.

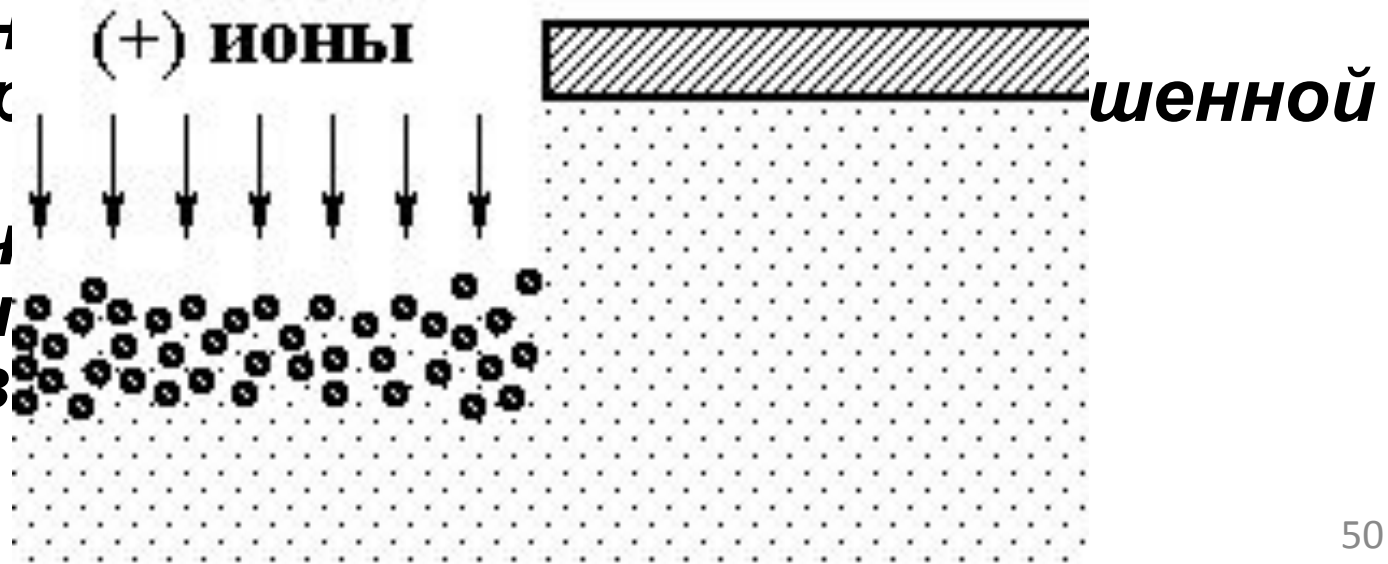
Для получения анизотропии процесса травление стимулируют бомбардировкой положительными ионами. Известны два механизма стимуляции анизотропного травления ионной бомбардировкой:

- 1. Создание радиационных нарушений.**
- 2. Формирование пассивирующего слоя на боковых**

Создание радиационных нарушений

Ионы, бомбардирующие кремний, создают радиационные нарушения в кристаллической решетке, простирающиеся в глубину на несколько монослоев от поверхности. Радиационные повреждения катализируют процесс хемосорбции травителя.

Кроме того, в результате нарушения кристаллической решетки кремния, происходит увеличение скорости радиационных нарушений.



Формирование пассивирующего слоя на боковых стенках

Определенные газы (например, CHF_3 , CClF_3) или смеси

газов (CF_4 - H_2) распадаются в плазме, образуя элемен-

ты с ненасыщенными связями и радикалы, способные к

полимеризации. Эти элементы, взаимодействуя с по-

верхностью, формируют адсорбированный слой, а в

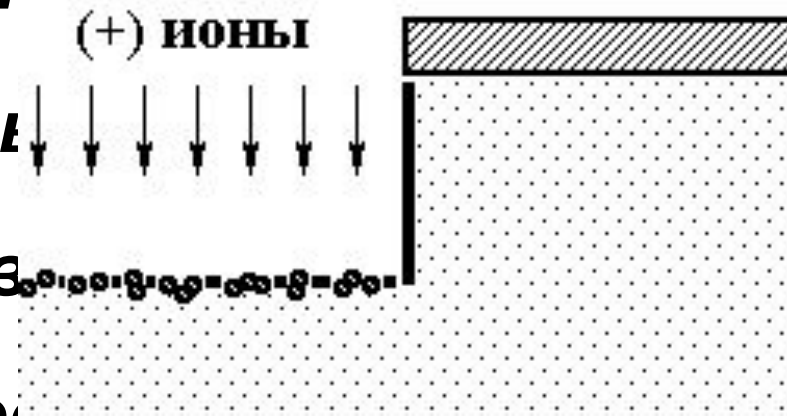
некоторых случаях - сплошную пленку.

Адсорбируются элемен-

ты, доступу частиц трав-

ления бомбарди-

рующей плазмы



и травление,

обеспечивая

тонкая

пленка из

БОШ – процесс

Для глубокого анизотропного травления используют так называемый БОШ-процесс, который представляет собой чередование двух стадий:

- изотропного ПХТ;**
- осаждения полимера.**

Достоинства:

- высокая скорость травления (до 20 мкм/мин);**
- возможность управления степенью анизотропии;**

Травление кремния

Плазмохимическое травление кремния осуществляется в фторсодержащей плазме. Атомы фтора реагируют с кремнием n и p типа проводимости, а также с SiO_2 и Si_3N_4 , образуя летучие соединения.

В качестве источников фтора могут служить молекулы: F_2 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , SF_6 , SiF_4 , NF_3 , ClF_3 , которые при диссоциации в плазме могут образовывать атомарный фтор, а также различные фторсодержащие радикалы. В результате химических реакций

ПХТ слоёв SiO₂

Используемые газы: C₃F₈, CHF₃, O₂, He.

C₃F₈ диссоциирует, образуя химически активные радикалы

CFX, а также атомарный фтор: C₃F₈ + e → 2CFX + 2F + e.

Ради-

калы CFX (главным образом CF₃⁺) взаимодействуют с SiO₂ с об-

разованием таких летучих продуктов, как SiF₄, CO, CO₂, COF₂:

CFX + SiO₂ → SiF₄ + (CO, CO₂, COF₂).

Кислород способствует лучшему удалению из зоны трав-

ления нелетучих углеродсодержащих соединений за счет об-

разования таких газов, как COF₂, CO и CO₂.

CHF₃ при диссоциации образует радикалы CF₃⁺, а также ато-

марный водород, связывающий атомы фтора: CHF₃ → CF₃⁺ + H,

H + F → HF. При добавлении в газовую смесь CHF₃ происходит

увеличение скорости травления SiO₂ за счет

ПХТ слоёв Si_3N_4

Используемые газы: SF_6 , He.

Травление осуществляется атомами фтора, которые освобождаются в плазме гексафторида серы. Поскольку атомы фтора быстрее вступают в реакцию с Si_3N_4 , чем с SiO_2 , то данный процесс характеризуется селективностью травления Si_3N_4 по

ПХТ алюминия

Используемые газы: BCl_3 , Cl_2 , SiCl_4 , He .

Травление алюминия осуществляется в плазмооб-

разующей смеси $\text{BCl}_3 + \text{Cl}_2$ согласно схеме:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 12 \text{ эВ} \rightarrow$ разрушение решетки;

$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{Cl}_2 \rightarrow 4 \text{AlCl}_{3(\text{тв.})} + 3\text{O}_{2(\text{газ.})}$;

$\text{Al} - \text{Al} > 6 \text{ эВ} \rightarrow$ разрушение решетки;

$\text{Al}_{(\text{тв.})} + 3\text{Cl} \rightarrow \text{AlCl}_{3(\text{тв.})}$;

$\text{AlCl}_{3(\text{тв.})} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_{6(\text{газ.})}$

Таким образом, чистый хлор обеспечивает удале-

ние оксида алюминия, который всегда содержится

на поверхности пленки алюминия, а также по

Улучшение эффективности удаления



Процесс травления проводится в две стадии:

- первые 60 секунд процесса (индукционный период**)**

происходят при более высокой мощности.

Это обус-

**ловливает увеличение ионной составляющей
плазмы**

**и дополнительное травление поверхности
пленки**

физическим распылением,

характеризующимся ма-

лой селективностью травления Al по

отношению к

Анизотропия процесса

Добавка в газовую смесь SiCl_4 производится для исключения бокового подтравливания под маску фото-резиста. После разложения в плазме SiCl_4 образуются атомы **хлора, участвующие в реакции травления **Al**, а освободившийся **кремний** осаждается на боковых стенках и дне канавки травления. Осажденный **кремний** удаляется со дна канавки бомбардировкой положительными ионами, в то время как на бо-**

Удаление фоторезиста

Основным газом для «сухого» удаления резиста в плазме является **кислород**. При микроволновом возбуждении кислорода образуются различные нейтральные и заряженные частицы: **O^3 , O^+ , O^{2+} , O^- , O^{2-}** , **атомарный кислород и синглетный кислород**. Физическая химия процесса сравнима с химией горения с образованием летучих соединений (**CO_2 , CO , H_2O и радикалов**).

Недостатки «сухих» методов удаления материалов

- 1) осаждение полимеров на поверхности подложек;**
- 2) радиационные повреждения, приводящие к образованию дефектов кристаллической структуры и изменению параметров ИС;**
- 3) загрязнение поверхности подложек примесями, содержащимися в конструктивных элементах реактора и полимерах, осажденных на его внутренних поверхностях.**