

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
Дисциплина «Технология интегральных микросхем»
Модуль 2. «Физико-химические методы обработки поверхности»

Основы поверхностной обработки полупроводниковых материалов.

Кристаллическая структура кремния. Химическая обработка подложек кремния: очистка в растворителях, травление. Химическое анизотропное травление. Контроль чистоты поверхности подложек.

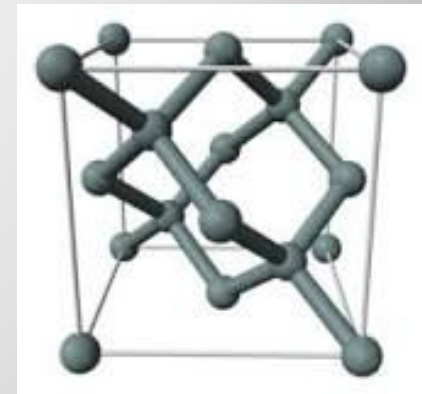
Лектор: Козлов Антон Викторович, к.т.н., доцент

Лекция 2

- Кристаллическая структура кремния.
- Химическая обработка подложек кремния: очистка в растворителях, травление.
- Химическое анизотропное травление.
- Контроль чистоты поверхности подложек.

Содержание

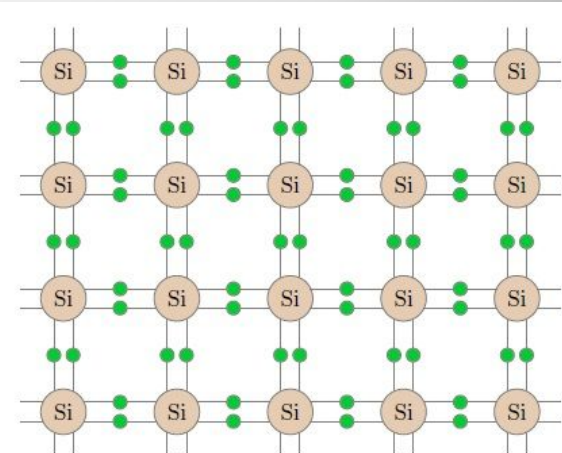
- **Кристаллическая решётка кремния** кубическая гранецентрированная типа алмаза, параметр $a = 0,54307$ нм, но из-за большей длины связи между атомами Si—Si по сравнению с длиной связи C—C твёрдость **кремния** значительно меньше, чем алмаза.

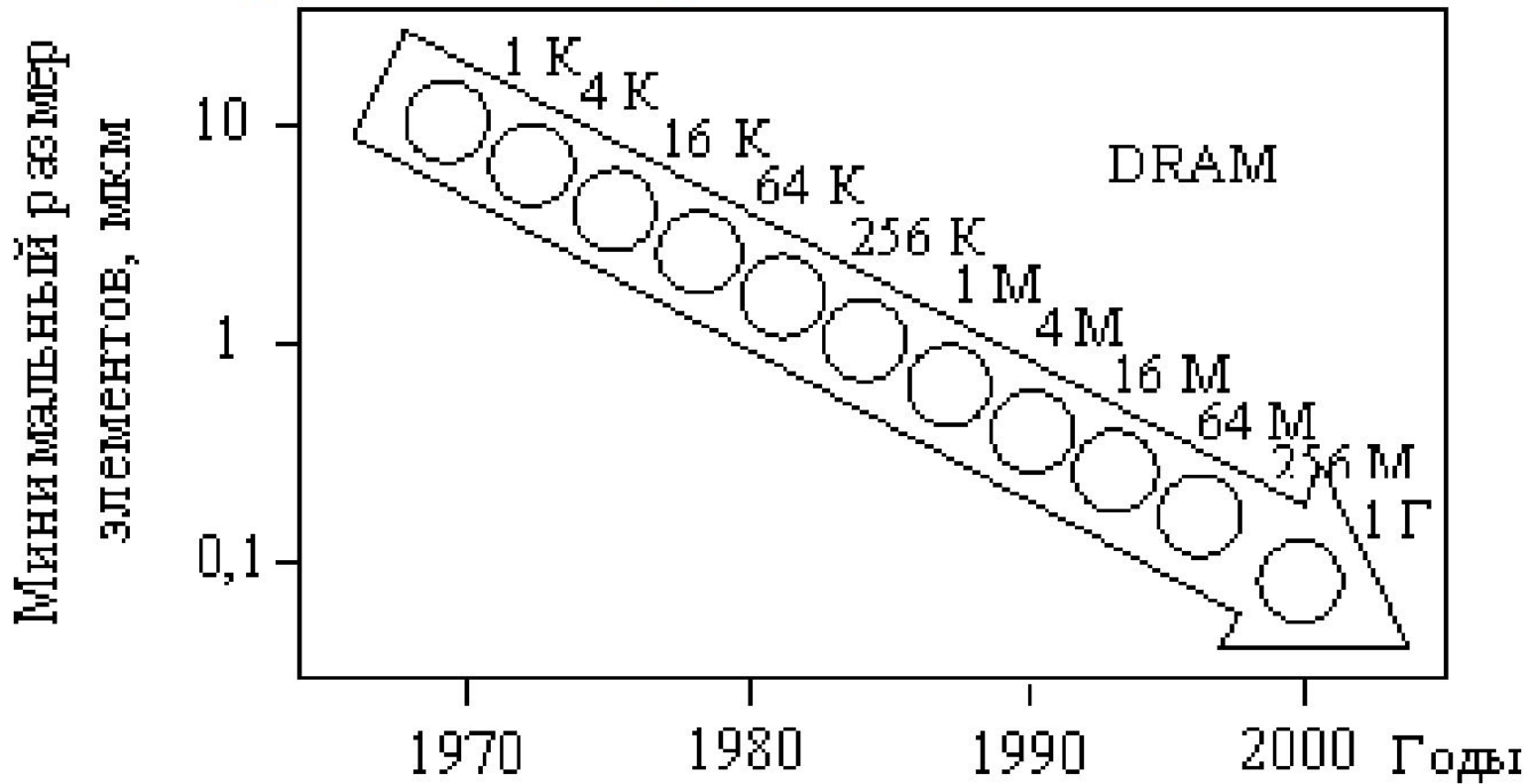


Кристаллическая структура

- Объемная структура (можно изобразить плоской). Большими кружками показаны ионы кремния или германия. Ядра атомов вместе с электронами на внутренних оболочках обладают положительным зарядом 4, который уравнивается отрицательными зарядами четырех электронов на внешней оболочке.
- Внешние электроны показаны маленькими кружками. Вместе с электронами соседних атомов они образуют ковалентные связи, показанные линиями на кристаллической решетке.
- Таким образом, на внешней оболочке находятся четыре своих электрона и четыре электрона, заимствованные у четырех соседних атомов. При температуре абсолютного нуля все электроны внешних оболочек участвуют в ковалентных связях. При этом кремний и германий являются идеальными изоляторами, так как не имеют свободных электронов, создающих проводимость.

Кристаллическая решетка кремния





Изменение минимального размера элементов и объема динамической памяти (от килобайт до гигабайт) электронных элементов во времени

Параметр	БИС	СБИС	УБИС
Число элементов на кристалле	$10^3 - 10^5$	$10^5 - 10^7$	$10^7 - 5 \cdot 10^8$
Площадь кристалла, мм ²	20 – 50	50 – 70	80 – 100
Топологический размер, мкм	2 – 1,5	1,2 – 0,8	0,7 – 0,3
Толщина слоя подзатворного диэлектрика, нм	90 – 40	40 – 15	15 – 10
Глубина <i>p-n</i> - перехода, мкм	1,2 – 0,8	0,5 – 0,2	0,2 – 0,1
Число шаблонов, шт.	6 – 10	8 – 15	12 – 18

Характеристики ИС

- Органических загрязнения (фоторезист, жиры, смазки, масла);
- Наличие примесей металлов (алюминий, железо, медь, серебро, золото);
- Остатки механических частиц (резина, пластмассы, металлы);
- Жидкие загрязнения (водные соединения);
- Твердые пленочные загрязнения.

Классификация загрязнений

- **Рабочий персонал** (метод ламинарного потока сверху вниз, который может быстро удалять пыль).
- **Окружающая среда** (используемая для хранения и транспортировки кассет с пластинами).
- **Материалы** (технологические среды, чистота расходных материалов, плотность и физический размер микродефектов на поверхности).
- **Оборудование** (механические узлы оборудования – пыль, продукты химических реакций).
- **Технологические процессы** (загрязнения, привносимые самим процессом производства микросэлектронных изделий).

Источники загрязнений

Требования	Емкость памяти ИС					
	16К	64К	256К	1М	4М	16М
Содержание лимитирующих примесей в материалах, ат%	10^{-4}	10^{-4}	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-6}-10^{-8}$	10^{-8}	10^{-9}
Критический размер инородных частиц в газовых и жидких средах, мкм	0,4	0,3	0,2	0,1	0,01-0,05	0,05
Микроорганизмы в воде, колоний на мл	1,0	1,0	0,8	0,5	0,2	0,1

Требования к газам, воздушным средам, воде, химическим реактивам

- Надежность ИС;
- Качество ИС;
- Процент выхода годных ИС.

Через:

- Фотолитографию (механические загрязнения меняют рисунок элемента);
- Ионную имплантацию, приводящую к рассеянию ионного пучка;
- Создание эпитаксиальных слоев (загрязнения приводят к дефектообразованию, проявляющемуся в виде вздутий, бугорков, трещин, проколов).

Механические загрязнения

вливают на:

- Ме растворяются в SiO₂ -> изменяется время жизни носителей, образуются энергетические уровни в запрещенной зоне, ухудшается процесс термического окисления, увеличиваются токи утечки, нарушается работа транзисторов.
- Остатки водных растворов на основе HF содержат металлические примеси Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Fe, Hg, Au. Например, мин.тех.нормы 0,6мкм уровень опасных примесей Me (Ni, Cu, Na) – менее $5 \cdot 10^{10}$ ат/см²; мин.тех. норма 250нм – менее $2,5 \cdot 10^{10}$ ат/см²; мин.тех.норма 180нм – менее $1,3 \cdot 10^{10}$ ат/см²;
- Загрязнения на основе Fe очень распространены, т.к. Fe содержится в металлических элементах оборудования.

Металлические загрязнения

- Появляются после операций обработки, травления и очистки поверхности;
- Влияют на качество диэлектрика (особенно при толщинах менее 10нм);
- Влияют на качество слоя поликремния (затворы МДП транзисторов, мостиковое соединение проводников, резистивные элементы);
- Контроль поверхности проводят профилографом или сканирующим зондовым микроскопом, или атомно-силовым микроскопом.

Микронеровности поверхности

- **Окислительные дефекты упаковки (ОДУ)** снижают плотность тока;
- **Преципитаты кислорода** (кластеры SiO_2) приводят к внутреннему геттерированию (связывание в нейтральные ассоциации подвижных, нежелательных примесей и дефектов на границах раздела, образованных внешней поверхностью кристаллов или поверхностью границ преципитатов), влияет на формирование слоев SiO_2 , что оказывает воздействие на движение электрического заряда;
- **Кристаллические дефекты**, обусловленные наличием пор или включений у поверхности пластины, соизмеримы с размерами механических загрязнений.

Кристаллические дефекты

- **«Жидкостная» химическая очистка** - использование растворов с большим "редокс"-потенциалом (электродный потенциал окислительно-восстановительной реакции) для удаления металлических и органических загрязнений с поверхности кремниевых пластин.
- **В растворах $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$,** имеющих высокий "редокс"-потенциал, при высокой температуре (больше $100\text{ }^\circ\text{C}$) происходит удаление металлических примесей и органических загрязнений (фоторезиста) с поверхности подложек. Органические пленки под действием кислот при высокой температуре разрушаются и продукты реакции переходят в раствор.

Удаление загрязнений с поверхности пластин в процессах химической обработки

- На поверхности Si-пластин в процессе изготовления ИС могут находиться слои SiO_2 , Si_3N_4 , Al, органических соединений и др.
- В алкильных растворах все эти материалы имеют отрицательный пси-потенциал (электрокинетический потенциал частиц в кинетике обменных химических реакций), т.е. такой же полярности, что и используемый раствор $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (табл.1). Загрязнения на поверхности, взаимодействуя с заряженными тем же знаком пси-потенциала частицами раствора, взаимно отталкиваются и, таким образом, удаляются с поверхности пластины.

Материалы	$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (pH = 3)	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (pH = 8,8)
Si	-20	-50
SiO_2	10	-60
ξ -механические частицы	60	-30

Табл.1

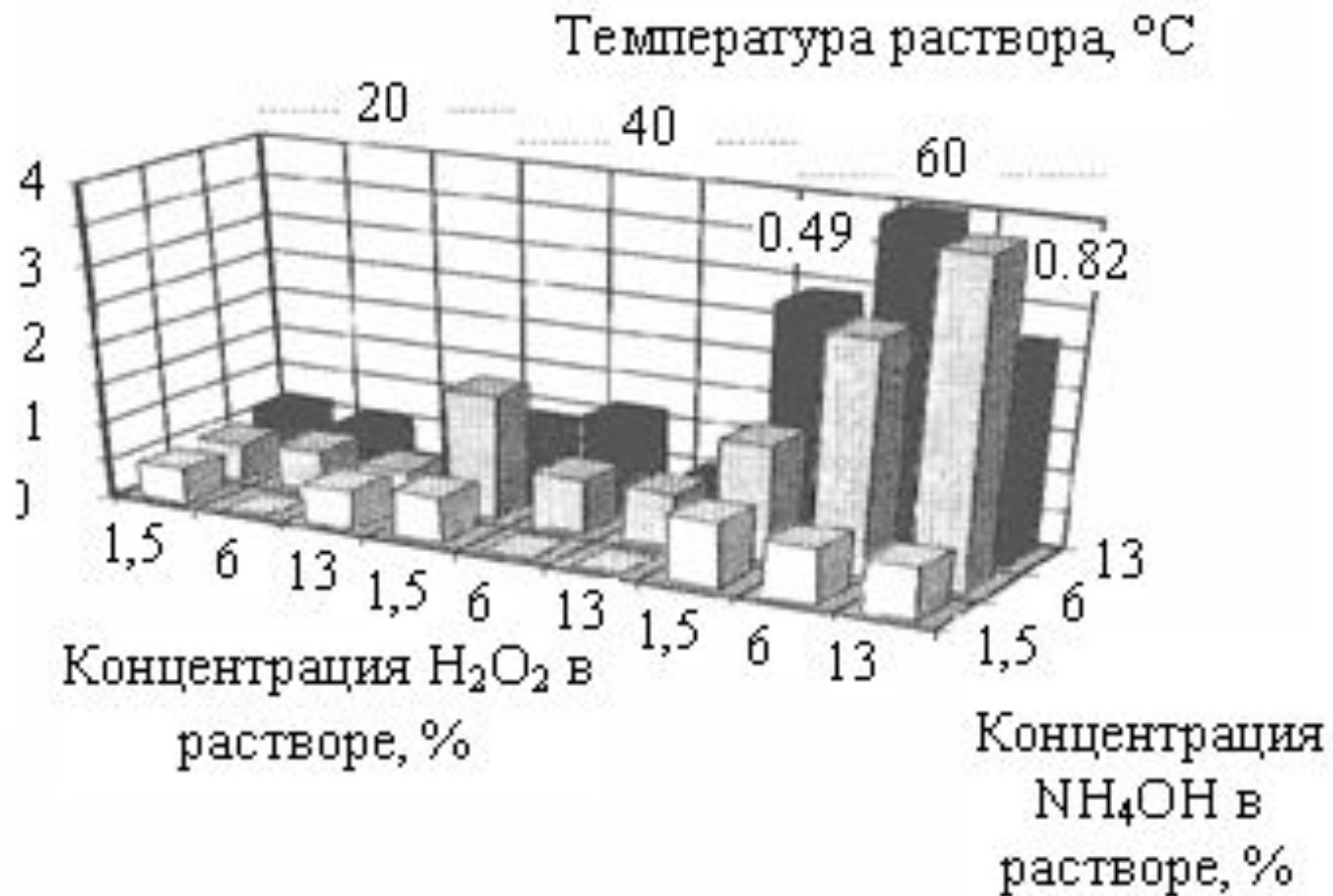
ξ -потенциал материалов в растворах с различным pH, мВ

**Удаление загрязнений с поверхности
пластин в процессах химической обработки**

- **Удаление механических загрязнений** с поверхности полупроводниковых пластин в основном используется обработка погружением в перекисно-аммиачный раствор ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).
- **Между двумя химическими компонентами** происходит компенсационное взаимодействие: перекись водорода (H_2O_2) окисляет кремний и образует слой оксида кремния (SiO_2) непосредственно на поверхности подложки, а аммиак, напротив, подтравливает образовавшийся слой SiO_2 .
- **Слой SiO_2 постоянно образуется и удаляется**, а подтравливание слоя SiO_2 под частицами способствует удалению с поверхности Si пластин загрязнений.
- **Недостаток:** изменение концентрации компонентов в растворе в процессе его использования и хранения, что приводит к ухудшению характеристик поверхности подложек.

Очистка поверхности подложек в перекисно-аммиачном растворе

Скорость травления Si, нм/мин



Изменение скорости травления поверхности кремниевой пластины при изменении концентрации компонентов в процессе аэрозольно-капельного распыления раствора NH₄OH/H₂O₂/H₂O при различной температуре

- Бесконтактные методы (анализ отраженного сканирующего лазерного луча и микроскопия);
- Микроскопические методы (электронная и оптическая микроскопия) - растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ);
- Контрольная аппаратура - оптический микроскоп с увеличением до $\times 500$.

Методы анализа частиц на поверхности пластин

- Методы, основанные на смачиваемости поверхности пластин жидкостями, позволяют фиксировать физическую неоднородность поверхности, обнаруживать органические загрязнения с чувствительностью 10^{-5} – 10^{-8} г/см².
- Например, методы окунания, пульверизации воды, конденсации воды, запотевания.
- Недостатки: малая чувствительность при низких концентрациях загрязнений; отсутствие возможности контроля других типов загрязнений.

Методы анализа органических загрязнений на поверхности пластин

- **Электрохимические методы** – для анализа жидких технологических сред и исследование поверхности на примесей ионов металлов. Различают методы: электрогравиметрический (потенциометрические и вольтамперметрические), кулонометрический, полярографический, кондуктометрический анализы.
- **Радиохимические методы** включают в себя нейтронно-активационный анализ, метод радиоактивных индикаторов и др. Обладают низкой чувствительностью.
- **Электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), метод локального рентгеновского анализа** обеспечивают анализ поверхности с высокой чувствительностью (до 0,1 ат.%)
- Наиболее эффективным для анализа распределения примесей по поверхности и глубине образцов является **метод вторичной ионной масс-спектроскопии (ВИМС)** с чувствительностью до 10^{-6} ат% .

Методы анализа металлических загрязнений на поверхности пластин

- Методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) исследуют свойства поверхностей материалов в диапазоне микронного, атомного уровней.
- В СЗМ существует метод исследования поверхности полупроводниковых пластин с применением атомно-силовой микроскопии. Этот метод весьма привлекателен низкими требованиями к подготовке образцов.
- АСМ используется для контроля характеристик поверхности полупроводниковых пластин в процессе проведения процессов "жидкостных" химических обработок подложек

Методы исследования рельефа поверхности подложек

● **Химическая обработка в растворах RCA** (последовательно выполняемые операции):

H_2SO_4/H_2O_2 (7:3) при 120 °С – удаляются органические загрязнения, ионы металлов;

H_2O/HF (100:0,5) 20 °С – удаляется пленка естественного слоя SiO_2 ;

$NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ (1:1:6) при 80 °С – удаляются механические частицы, органические загрязнения;

$HCl/H_2O_2/H_2O$ (1:1:6) при 80 °С – удаляются металлические загрязнения;

H_2O/HF (100:0,5) при 20 °С – удаляются химические оксиды;

отмывка в воде после обработки в каждом из реагентов;

сушка.

Недостатки: большое число этапов химической отмывки (12), значительные объемы потребления химических реагентов и деионизованной воды, расход чистого воздуха и газов в ЧПП. Кроме того, использование химических смесей при высокой температуре способствует быстрому испарению жидкостей и ухудшению качества растворов.

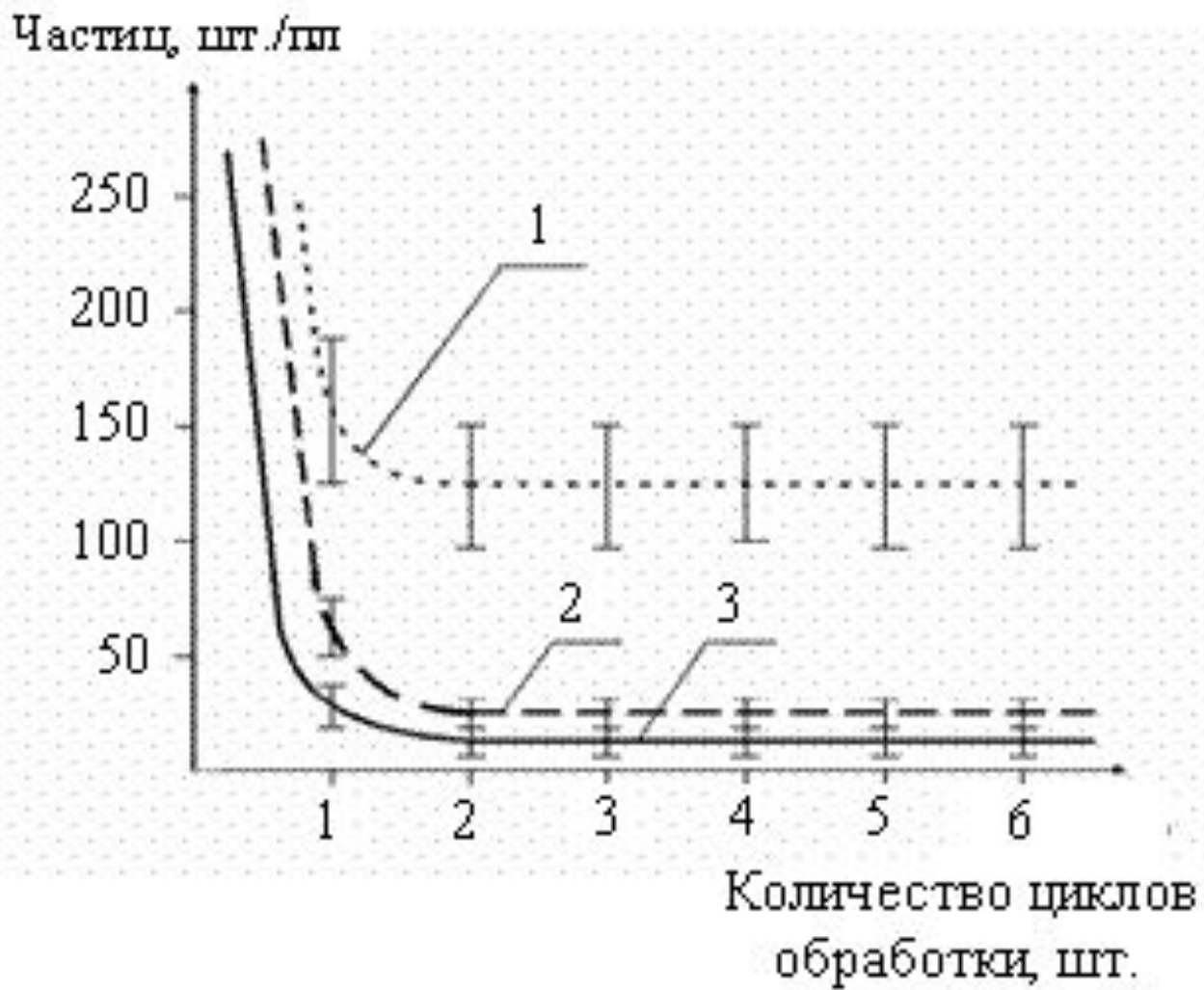
● **Модификация процесса RCA** (TRTWC (Total Room Temperature Wet Cleaning) – "жидкостная" химическая очистка при комнатной температуре).

● **Сушка пластин** (центрифугирование с обдувом теплым азотом; очистка и сушка подложек в паровой фазе; метод сушки горячим воздухом и горячим азотом; сушка по методу Марангони - поверхность кремниевой пластины контактирует с водой в присутствии летучего и хорошо растворимого в воде соединения, например, изопропилового спирта.) .

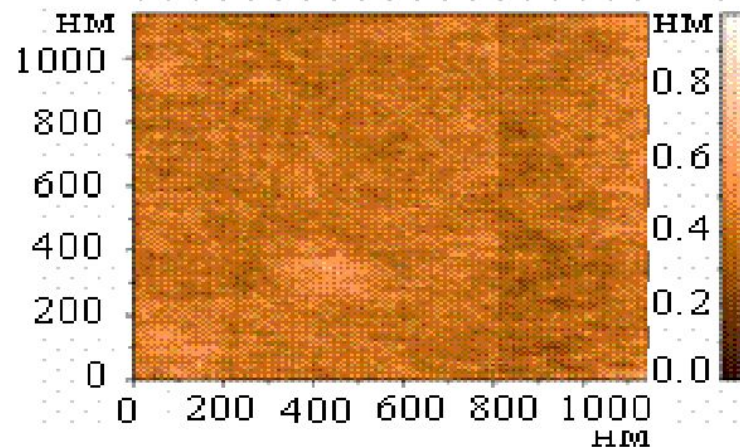
"Жидкостная" химическая обработка

- Погружение в растворы.
- Мегазвуковая обработка.
- Ультразвуковая обработка.
- Обработка струей жидкости высокого давления.
- Аэрозольно-капельное распыление растворов.
- Кистевая обработка.

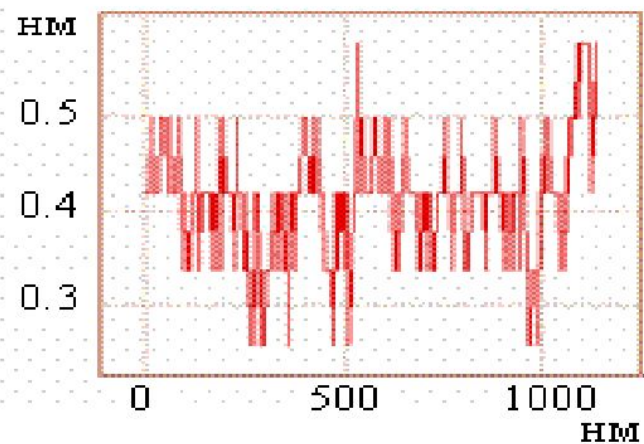
**Методы проведения "жидкостной"
химической обработки**



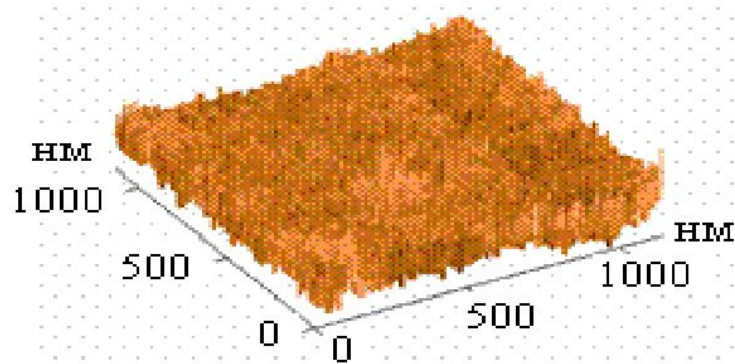
Зависимость уровня остаточных загрязнений на поверхности Si пластин диаметром 150 мм от количества циклов обработки различными методами: 1 – погружением в растворы по стандартной методике; 2 – с применением мегазвуковой энергии в растворе $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; 3 – аэрозольно-капельным распылением растворов $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$; $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$



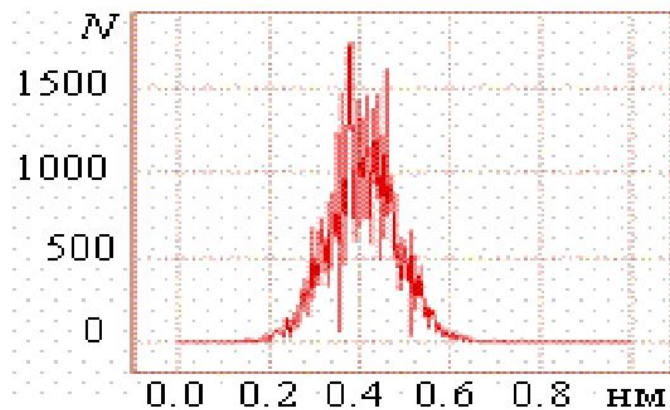
а



б

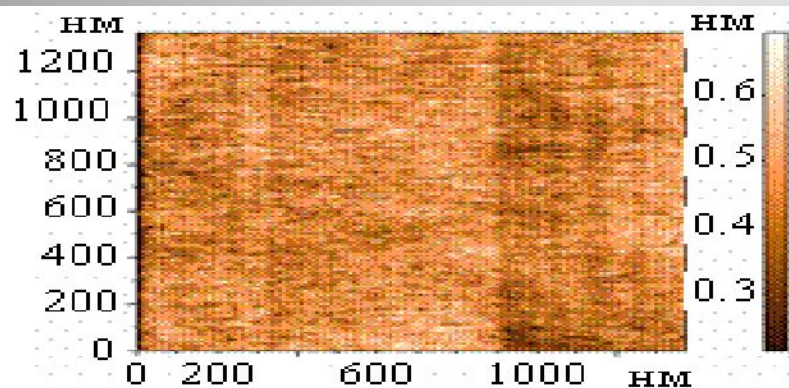


в

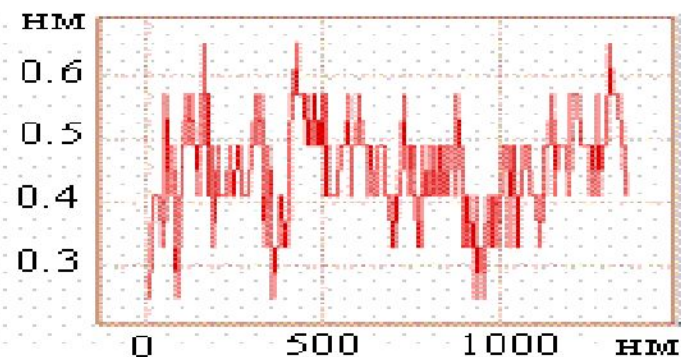


г

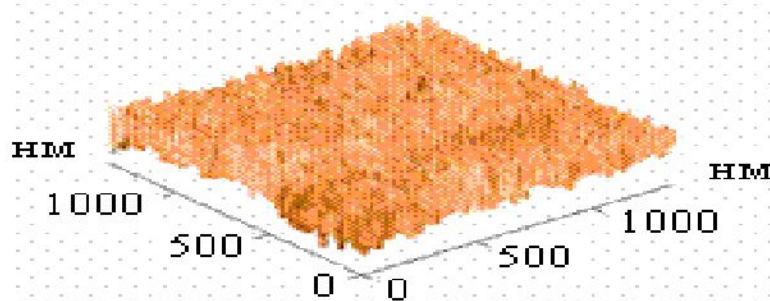
Поверхность исходной Si пластины: а – внешний вид поверхности образца; б – профиль шероховатости поверхности подложки; в – изометрическое изображение поверхности образца; г – распределение неровностей поверхности по размерам



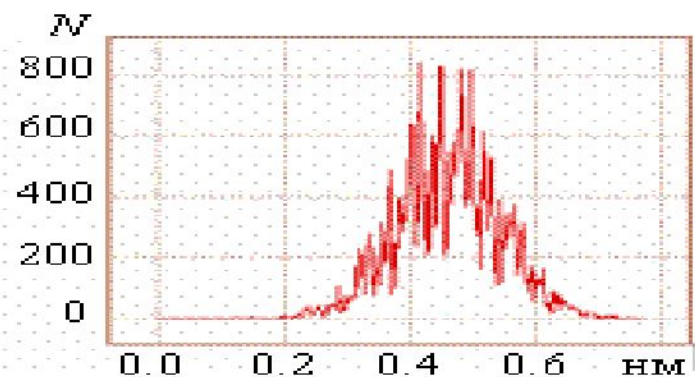
а



б

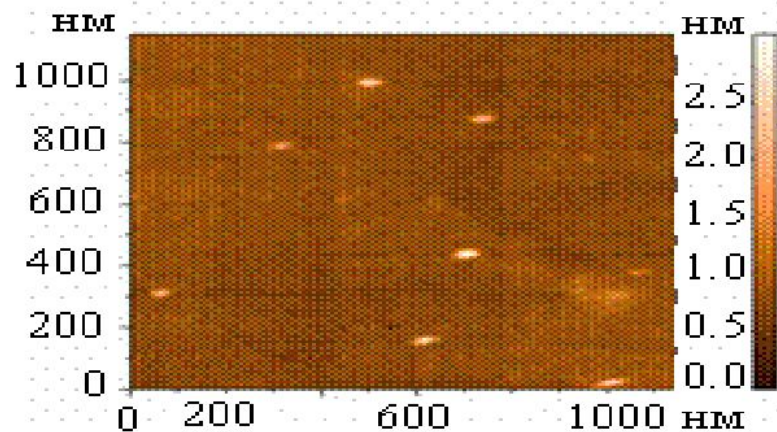


в

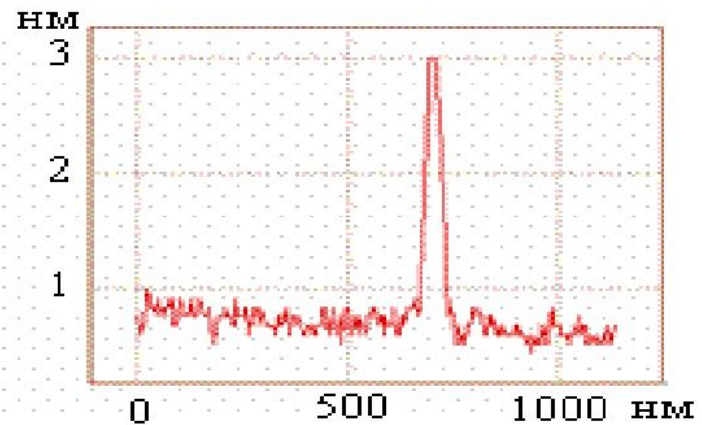


г

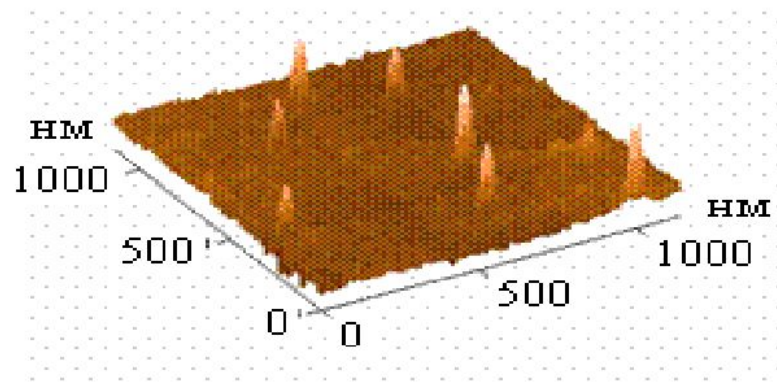
Поверхность Si пластины после обработки в буферном растворе: а – внешний вид поверхности образца; б – профиль шероховатости поверхности; в – изометрическое изображение поверхности образца; г – распределение неровностей поверхности по размерам



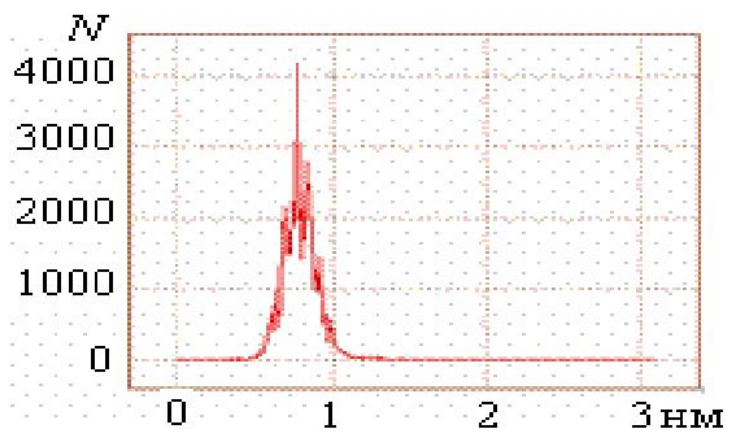
а



б

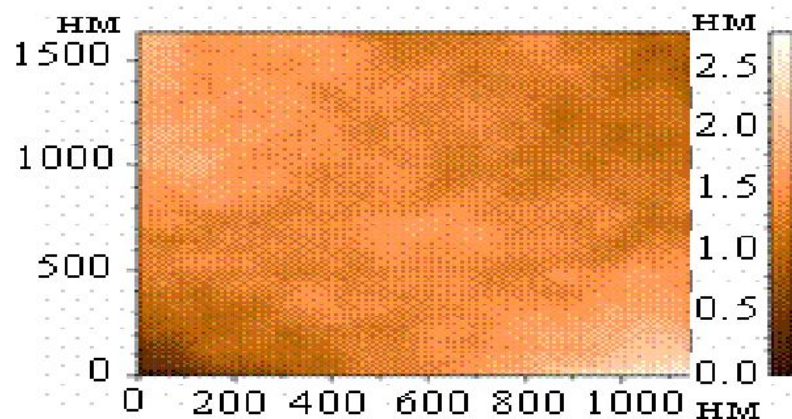


в

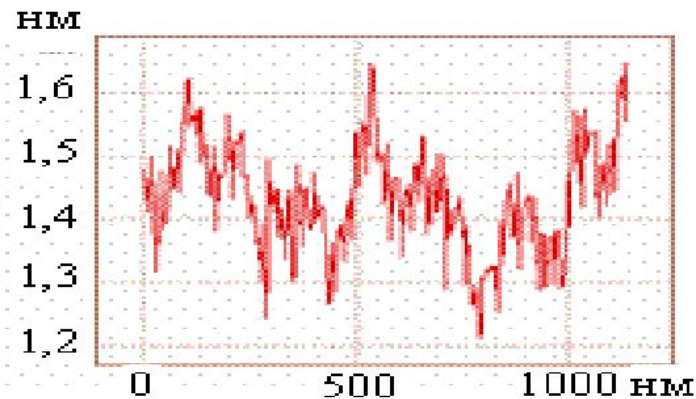


г

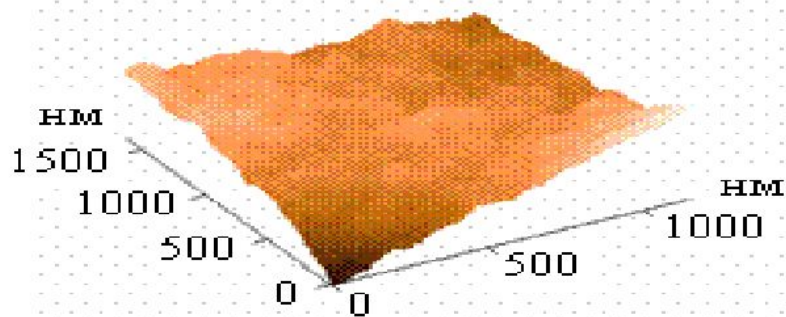
Поверхность Si пластины после обработки методом погружения по стандартной методике в растворы H_2SO_4/H_2O_2 , $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$: а – внешний вид поверхности образца; б – профиль шероховатости поверхности; в – изометрическое изображение поверхности образца; г – распределение неровностей поверхности по размерам



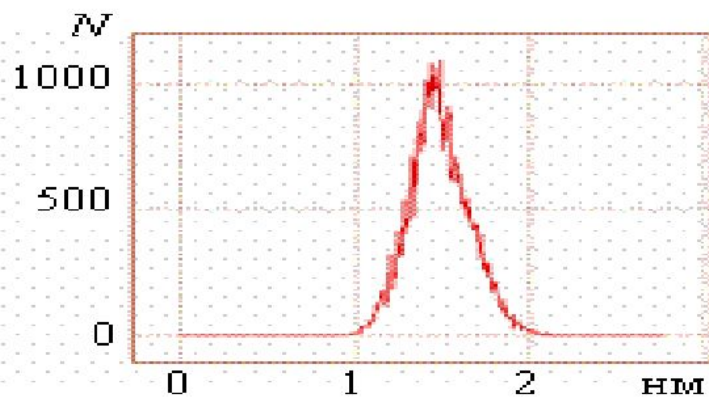
а



б



в



г

Поверхность Si пластины после обработки аэрозольно-капельным распылением растворов H_2SO_4/H_2O_2 ; H_2O/HF ; $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$; $HCl/H_2O_2/H_2O$: а – внешний вид поверхности образца; б – профиль шероховатости поверхности; в – изометрическое изображение поверхности образца; г – распределение неровностей поверхности по размерам

Контрольные вопросы по первой теме:

1. Расскажите о кристаллической решетке кремния (тип, связь атомов, постоянная решетки, состояние поверхности кремния).
2. Какие Вам известны типы загрязнений поверхности кремния?
3. Какие Вам известны методы очистки поверхности?
4. Как меняется уровень остаточных загрязнений поверхности кремния по мере проведения очистки поверхности?

Список источников литературы по теме:

1. Королев М.А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем: Учеб. пособие: В 2-х ч. Ч. 1 : Технологические процессы изготовления кремниевых интегральных схем и их моделирование / М. А. Королев, Т. Ю. Крупкина, М. А. Ревелева; Под ред. Ю. А. Чаплыгина. - 3-е изд., электронное. - М. : Бинوم. Лаборатория знаний, 2015. - 400 с.
2. Королев М.А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем: Учеб. пособие: В 2-х ч. Ч. 2 : Элементы и маршруты изготовления кремниевых ИС и методы их математического моделирования / М. А. Королев; Под ред. Ю.А. Чаплыгина. - 3-е изд., электронное.
3. А.А. Голишников, А.Ю. Красюков, С.А. Поломошнов, М.Г. Путря, В.И. Шевяков / Лабораторный практикум «Основы технологии электронной компонентной базы, под ред. Ю.А. Чаплыгина, М., МИЭТ, 2013. 176 с.
4. <http://www.prokoper.narod.ru/book2/html/glava2.htm>

Спасибо за внимание!

Козлов Антон Викторович

Следите за информацией на сайте orioks.miet.ru