

**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 различных 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 вступают в контакт с поверхностью полупроводника. Этот контакт может являться либо химической 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

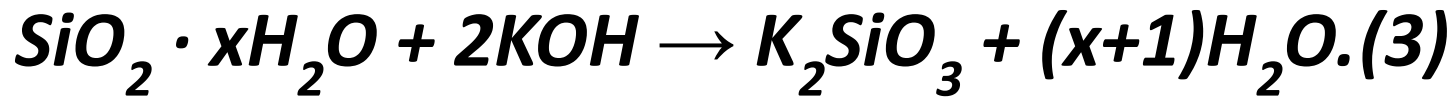
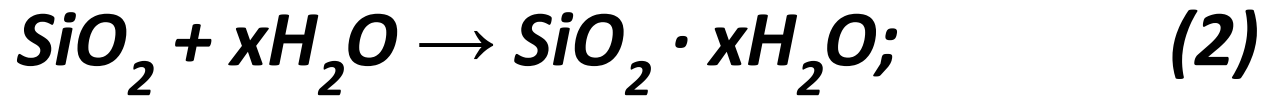
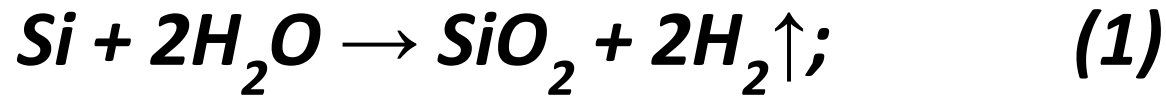
При отсутствии электрического поля травление полупроводников в жидких средах может происходить по двум принципиально разным механизмам:

- 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

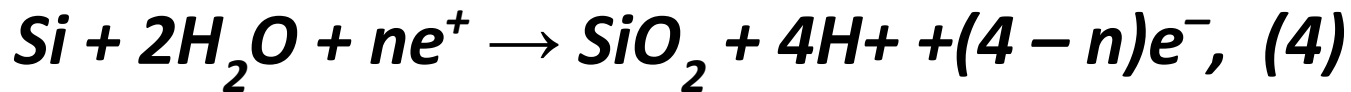
Особенности электрохимического механизма травления

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

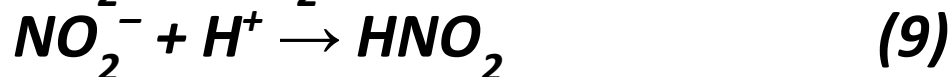
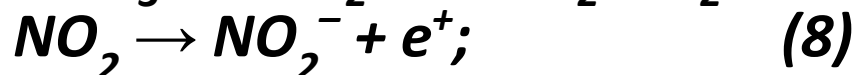
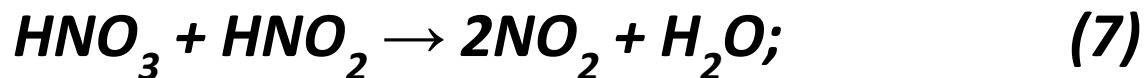
Катодные реакции

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 присут-

ствие 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 атомов 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

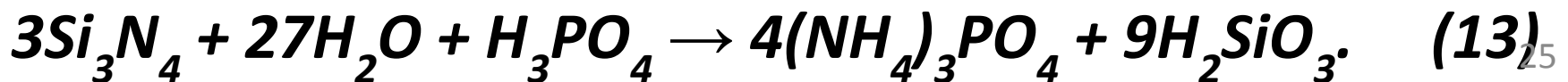
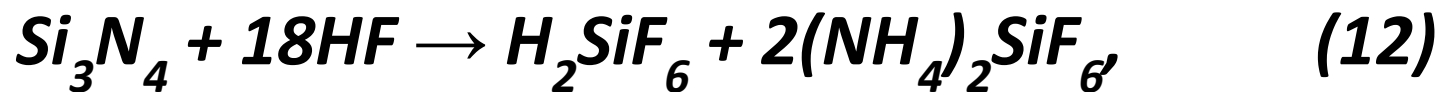
Травление слоёв SiO_2

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-

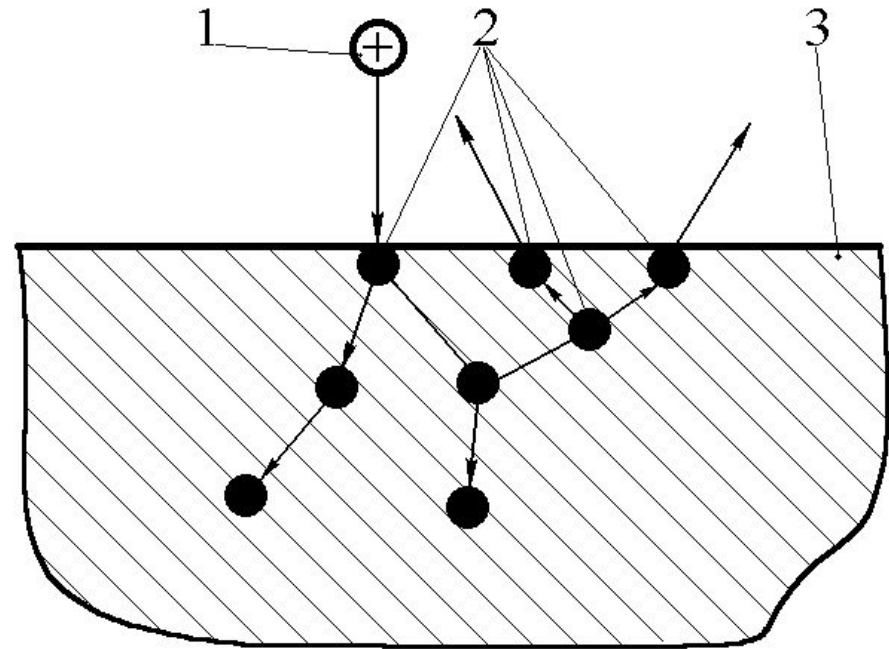
цы помещаются на отрицательный электрод

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, $\lambda(m_I + m_A)$ приходя-

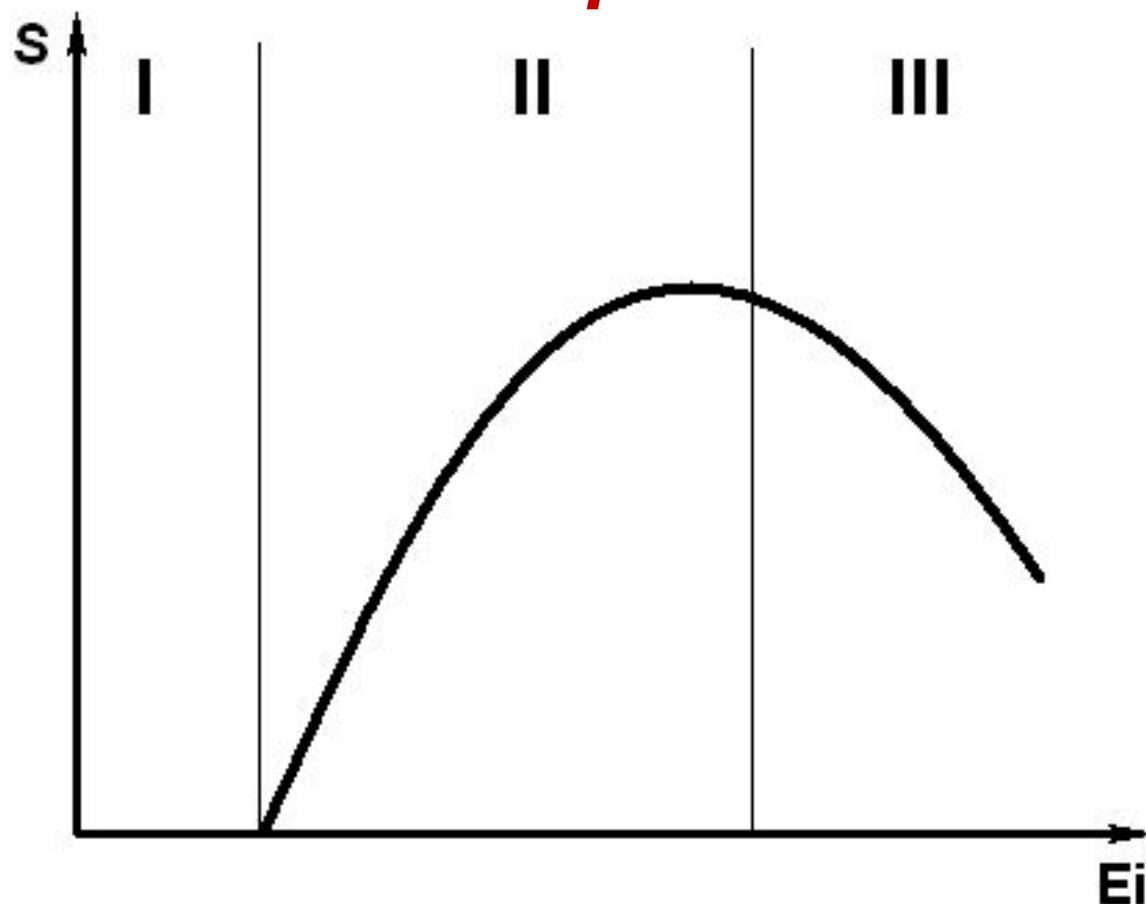
щих на единицу распыления, k – константа,

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 вакуумную камеру, отделенную от химически активной плазмы перфорированными металлическими экранами, или

Реактор для плазменного травления с емкостным разрядом

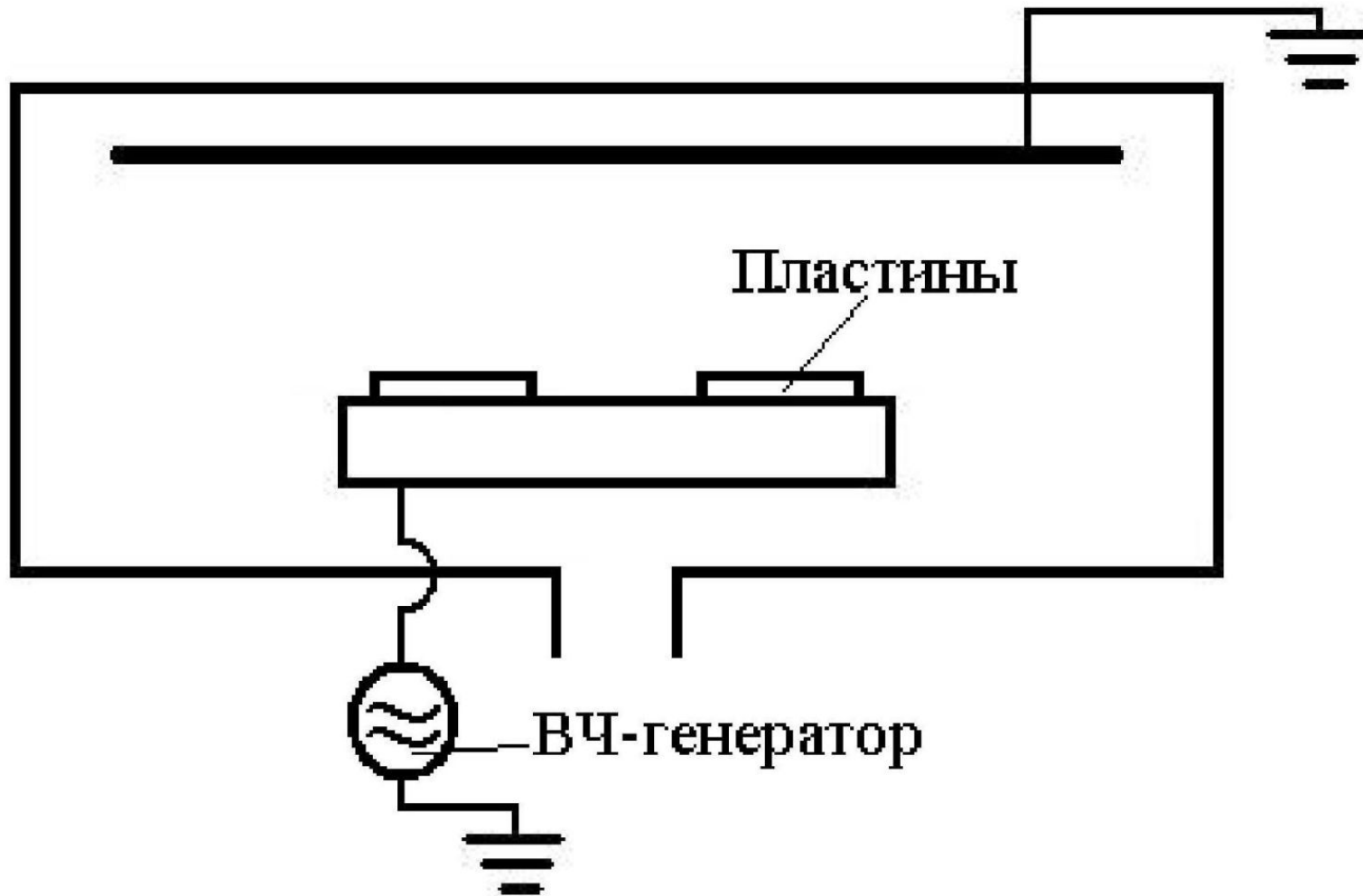
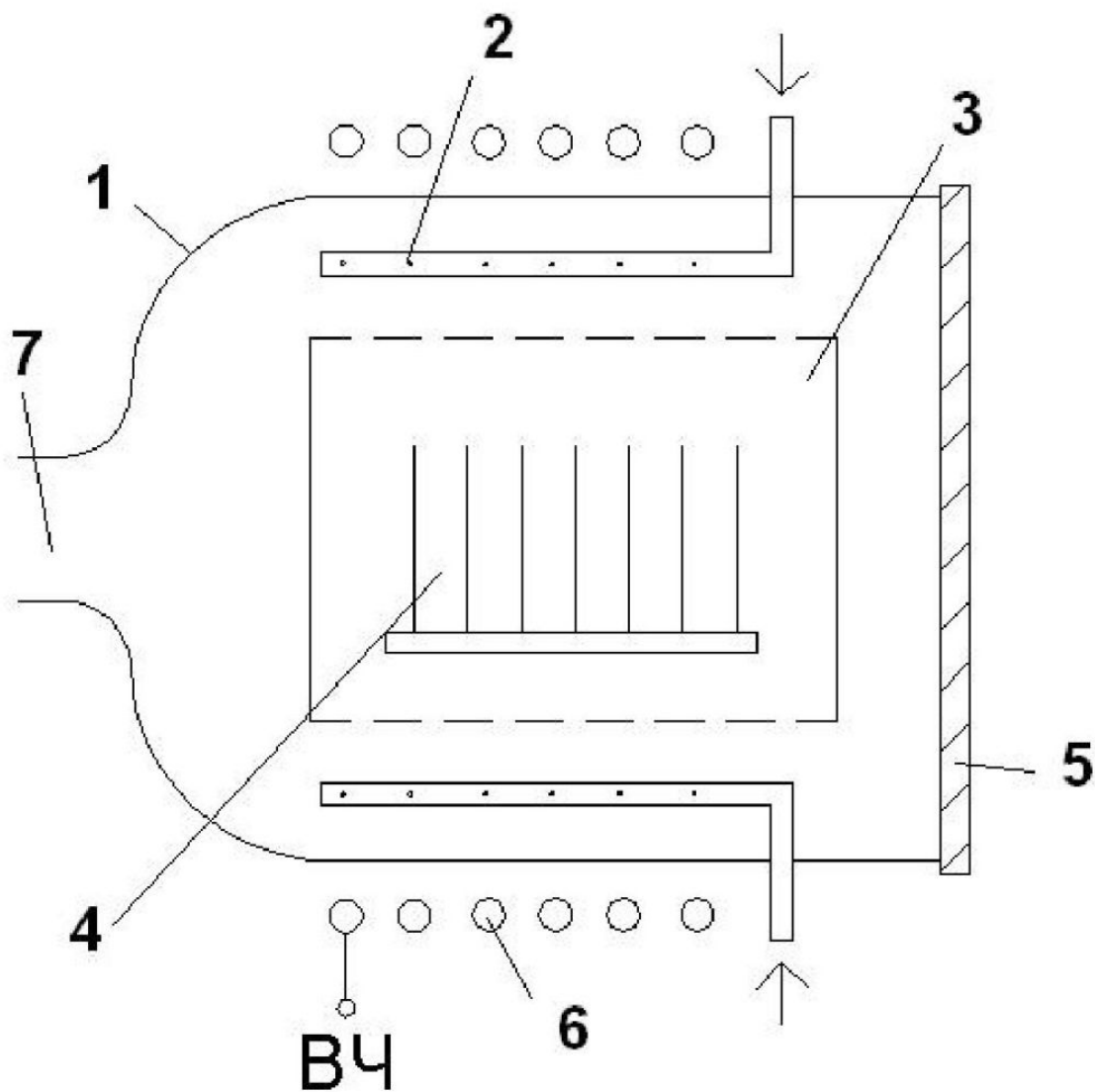


Схема ПХТ с индукционным

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

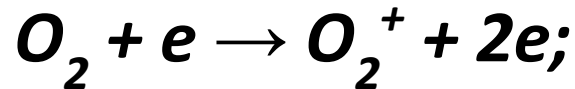
**Процессы, протекающие в плазме
очень
сложны и состоят из элементарных
реак-
ций между следующими частицами:**

- 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: $Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e;$

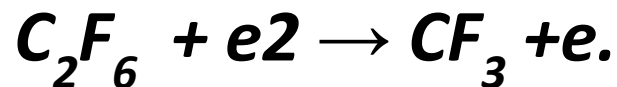
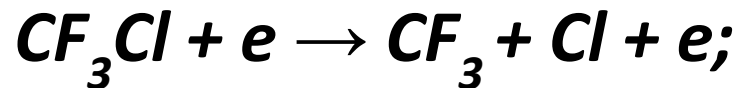
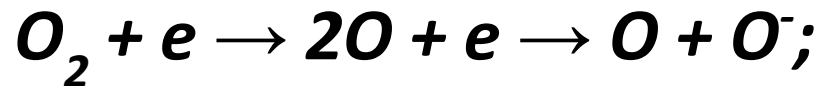


Диссоциативная ионизация: $CF_4 + e \rightarrow CF_3^+ + F + 2e;$

Диссоциативная ионизация с прилипанием:



Молекулярная диссоциация:



Потеря электронов

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

;

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;

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.

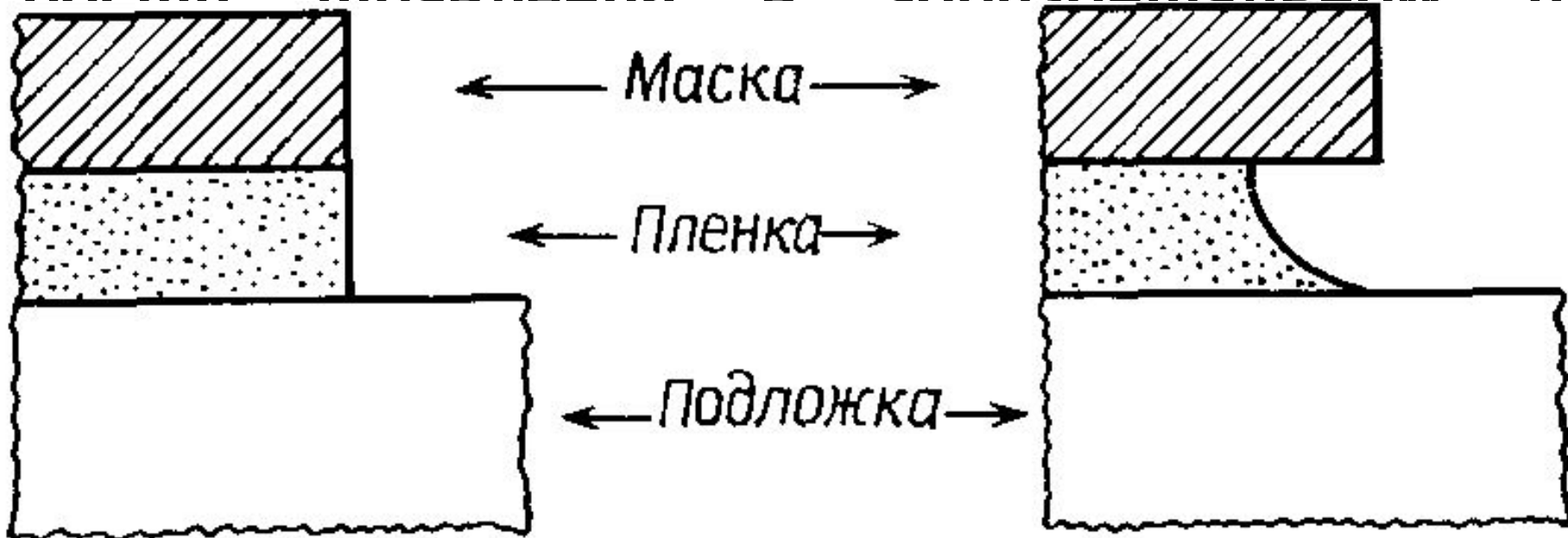
Селективность (избирательность) – отношение скоростей травления различных материалов.

Анизотропия травления

Анизотропия - разность скоростей травления в вертикальном и горизонтальном направлениях.

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

Степень анизотропии: , 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.

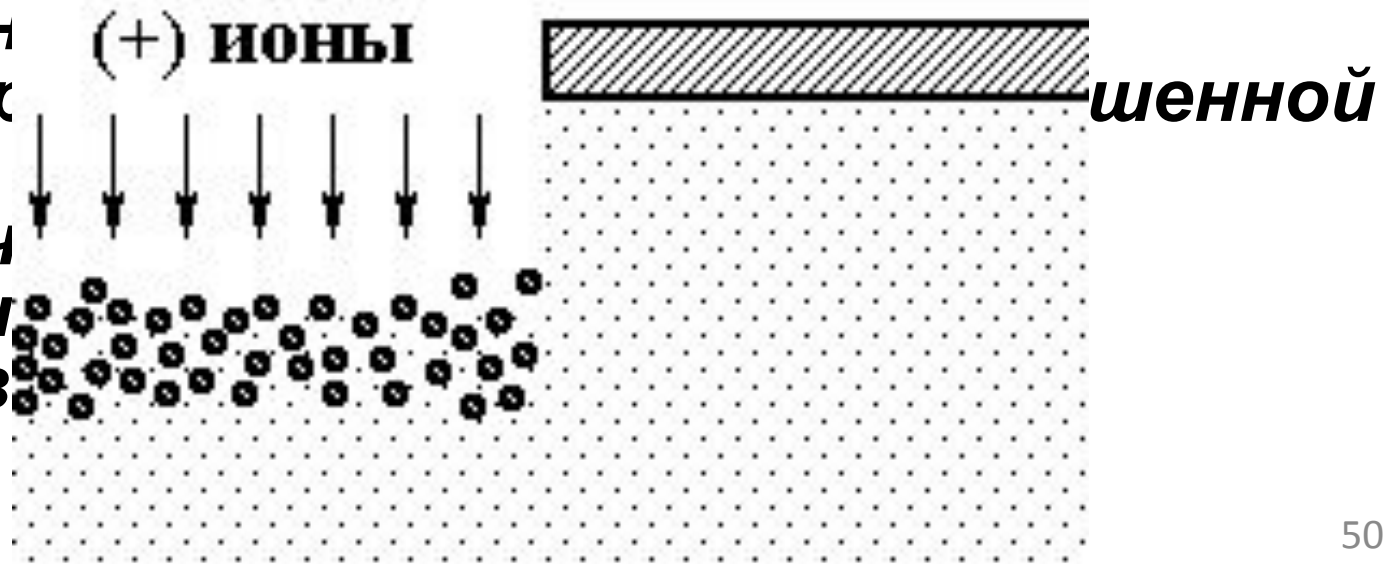
Для получения анизотропии процесса травление стимулируют бомбардировкой положительными ионами. Известны два механизма стимуляции анизотропного травления ионной бомбардировкой:

- 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 нарушения кристаллической решетки, причиной радиационных з



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

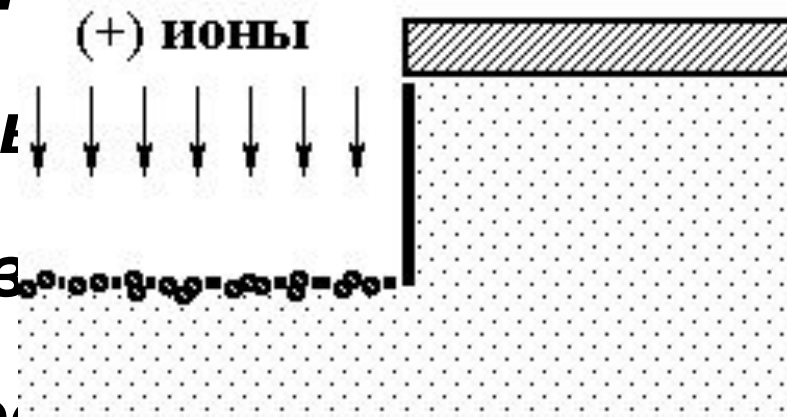
некоторых случаях - сплошную пленку.

Адсорбируются элемен-

ты, образуя адсор-

бированный слой, доступу частиц трав-

яющей бомбардировки поверхности



и травление,

обеспечивая

тонкая

и что 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 SiO_2

Используемые газы: C_3F_8 , CHF_3 , O_2 , He .

C_3F_8 диссоциирует, образуя химически активные радикалы

CF_3 , а также атомарный фтор: $\text{C}_3\text{F}_8 + e \rightarrow 2\text{CF}_3 + 2\text{F} + e$.

Ради-

калы CF_3 (главным образом CF_3^+) взаимодействуют с SiO_2 с об-

разованием таких летучих продуктов, как SiF_4 , CO , CO_2 , COF_2 :

$\text{CF}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + (\text{CO}, \text{CO}_2, \text{COF}_2)$.

Кислород способствует лучшему удалению из зоны трав-

ления нелетучих углеродсодержащих соединений за счет об-

разования таких газов, как COF_2 , CO и CO_2 .

CHF_3 при диссоциации образует радикалы CF_3^+ , а также ато-

марный водород, связывающий атомы фтора: $\text{CHF}_3 \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{H}$,

$\text{H} + \text{F} \rightarrow \text{HF}$. При добавлении в газовую смесь CHF_3 происходит

увеличение скорости травления SiO_2 за счет

ПХТ слоёв Si_3N_4

Используемые газы: SF_6 , He.

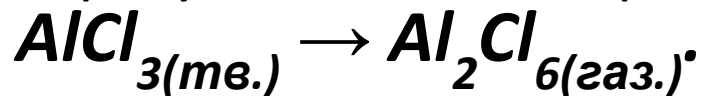
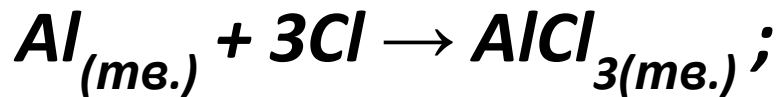
Травление осуществляется атомами фтора, которые освобождаются в плазме гексафторида серы. Поскольку атомы фтора быстрее вступают в реакцию с Si_3N_4 , чем с SiO_2 , то данный процесс характеризуется селективностью травления Si_3N_4 по

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:



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.**