“ Жидкостное химическое травление “

Содержание.

 стр.

**1. Введение. 3**

 1.1. Термодинамика травления. 5

 1.2. Общие принципы кинетики травления. 8

 1.3. Феноменологический механизм травления. 9

**2. Жидкостное травление. 11**

 2.1. Травление SiO2. 11

 2.2. Травление кремния. 14

 2.3. Травление многослойных структур. 19

 2.4. Травление алюминия. 20

 2.5. Травители для алюминия. 21

 2.6. Электрохимическое травление. 23

**3. Практические аспекты жидкостного химического 23**

 **травления.**

 3.1. Другие характеристики травления. 24

**4. Заключение. 25**

**5. Список литературы. 26**

**Введение.**

Травление используется для селективной (химической) прорисовки диффузионных масок, формирования изолирующих или проводящих областей, в процессе которого вещество в области, подвергаемой травлению, химически преобразуется в растворимое или летучее соединение. В литографии травление применяется в основном для формирования диффузионных масок в слое термически окисленного кремния или для удаления материала через окна в диэлектрике при изготовлении металлических контактов. Металлическая разводка формируется путем селективного удаления промежутков (обращения изображения); фотошаблоны также изготавливаются травлением металлических пленок. Задача инженера-технолога состоит в том, чтобы обеспечить перенос изображения с резистной маски в подложку с минимальным отклонением размера (Е) и допуском (±Т) (см. рис. 1). Из рисунка видно, что суммарное изменение размера при литографии Е обусловлено искажением изображения в резистной маске (±0.1 мкм), уходом размера в резисте (±0.5 мкм) и уходом окончательного размера в процессе травления ±1.0 мкм с допуском в ±1.0 мкм.

Рис. 1. Изменение размеров при переносе изображения

из резиста в подложку с помощью изотропного травления.

В зависимости от кристалличности пленки и целостности резиста (отсутствие отслоений при жидкостном и эрозии при плазменном травлении) уход размера может достигать толщины пленки D и даже превышать ее. Изотропное жидкостное травление, для которого характерно большое боковое подтравливание (L), пришлось заменить газофазным анизотропным травлением, для которого D/L>>1 (рис. 2).

Изотропное травление происходит неупорядоченно, с одинаковой скоростью по всем пространственным направлениям - L и D. Анизотропное травление проявляется при некоторых отклонениях от изотропного процесса. Желательно, чтобы глубина травления (D) была много больше величины бокового подтравливания (L). Поскольку травление в вертикальном направлении при достижении глубины D прекращается, перетравливание определяется только скоростью удаления материала в боковом направлении. Степень анизотропии можно определить как отношение L/D, и ее величина зависит от многих физических параметров. Жидкостное травление определяется в основном статическими характеристиками типа адгезии и степени задубленности резиста, состава травителя и т.п. При сухом травлении степень анизотропии во многом зависит от таких динамических параметров, как мощность разряда, давление и скорость эрозии резиста. Величина бокового подтравливания в случае жидкостного травления зависит от предшествующих стадий обработки - подготовки поверхности и термозадубливания.

Рис. 2. Анизотропное (слева) и изотропное (справа)

травление. R-резист, S-полложка.

Используя жидкостное травление или недавно разработанный и боле предпочтительный метод плазменного сухого травления, можно формировать различные профили в пленках. Жидкие травители дают изотропные или скошенные профили . Скошенный профиль края лучше подходит для последующего нанесения полости металла поперек такой ступеньки.

 Ширина линии в скомпенсированной маске М, мкм

Рис. 3. Связь компенсации (уменьшение размеров окон в маске),

необходимый при изотропном и анизотропном (D/L>2) травлении.

Для компенсации подтрава при изотропном жидкостном травлении размеры элемента на фотошаблоне следует уменьшать. На рис. 3 показана компенсация размера окон в шаблоне для разных степеней анизотропии травления. Для обычного изотропного травления D/L равно 1 (без разрушения резиста и при хорошей адгезии). Для того чтобы ширина полосы была равна ωе, размер перенесенного в резист изображения ωr должен быть меньше на удвоенную величину бокового подтрава (L):

 ωr=ωе-2L. (1)

Рис. 4. Сравнение жидкостного (W) и плазменного (Р) травления.В обоих случаях травление производится через маску Si3N4 толщиной 0.25 мкм.

для получения 1-мкм линии при умеренно анизотропном травлении (D/L=3) изображение в резисте следует делать на 0.2 мкм меньше 1 мкм, а ширина элемента на шаблоне (М) должна быть увеличена примерно на 0.05-0.1 мкм для компенсации ухода размера при формировании резистной маски. Если же D/L=10, то полоса шириной 1 мкм может быть подтравлена через резистное окно шириной 0.7 мкм. разница в характеристиках компенсации размера изображения в резисте для сухого и жидкостного травления Si3N4 ясно видна на рис. 4.

*Термодинамика травления.*

С точки зрения химии процесс травления можно представить схемой

 твердая фаза+травитель→продукты;

при этом к твердой фазе относят кремний, его оксиды и нитриды и многие металлы. Для межсоединений внутри кристалла обычно применяют Al и его сплавы с Si и Cu, причем основным материалом для первого уровня металлизации является Al (табл. 1). Слои оксидов кремния можно выращивать термически, наносить химическим способом или распылением, можно также легировать их фосфором или бором. Металлы используются в виде чистых или пассивированных пленок, сплавов, многослойных структур и интерметаллидов. Поскольку кремний существует в виде монокристаллических или поликристаллических пленок, его структура, как и структура других кристаллических материалов, имеет и ближний и дальний порядок. Поскольку травление переводит упорядоченные структуры в неупорядоченные, термодинамические соображения о поведении свободной энергии ΔF системы должны учитывать изменения как энтропии +ΔS, так и энтальпии ΔН (теплоты растворения или испарения)

 ΔF=ΔН-ТΔS. (2)

Например, реакция травления аморфного оксида кремния является эндотермической, ΔН=+11 ккал/моль:

 SiO2(тв.)+6HF(ж.)→Н2SiF6+2H2O. (3)

Таблица 1. Материалы полупроводниковой электроники.

|  |  |
| --- | --- |
| Проводники  | Ag, Al, Au, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Pt, Ta, Ti,W |
| Полупроводники | Si, Ge, GaAs |
| Диэлектрики | SiO2, Si3N4, резист, полиимид |

Преодоление короткодействующих сил в амфорном твердом теле сопровождается ростом энтропии. Небольшие дефекты, такие, как напряжение, деформация, примесные уровни, также оказывают влияние на скорость травления. В кристаллическом кремнии скорость травления плоскостей с малыми индексами Миллера определяется числом свободных связей и кристаллографической ориентацией (табл. 2).

Таблица 2. Влияние ориентации на травление кремния.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Кристаллографическая плоскость | Относительное число свободных связей | Относительная скорость травления |
| (111)(110)(100) | 0.580.711.00 | 0.620.891.00 |

Переход металла или кремния в растворимое состояние включает в себя ионизацию металла (определяемую потенциалом ионизации) и перенос электрона к соответствующему восстановителю с высоким сродством к электрону

 М(тв.) →Мn+(ж.)+ne. (4)

Реакция эта трехстадийная:

 М(тв.) →М(газ) сублимация, (5)

 М(газ) → Мn+(газ)+ne ионизация, (6)

 Мn+(газ)+Н2О → Мn+(ж.) гидратация. (7)

Изменение энтальпии при сублимации и ионизации положительно (эндотермические реакции), но гидратация экзотермична (отрицательное ΔН). При газофазном травлении для распыления металла путем его сублимации кинетическая энергия частиц травителя (энергия травления) должна передаваться металлу из газовой фазы. При погружении металлического образца в раствор, содержащий его собственные ионы (уравнение 4), ионы металла переходят в раствор (рис. 5), и образец приобретает отрицательный заряд. Метал образует, таким образом, свой собственный анод. и ионы Мn+ притягиваются к нему, формируя двойной электрический слой (слой Гельмгольца). разность потенциалов в нем называется

Рис. 5. Двойной слой Гельмгольца на границе металла в равновесии с ионами металла в жидкой фазе (М+) и анионами (Х-).

абсолютным электродным потенциалом. Стандартные окислительные и восстано-вительные потенциалы можно найти в литературе по электрохимии. На катоде происходит уравновешиваю-щее окисление, и катодную реакцию в растворе можно записать следующим образом:

 ne+ Xn- →Xn. (8)

итоговое приращение свобод-ной энергии, ΔF, составляет

 ΔF=-nФΔЕ, (9)

где ΔЕ есть разность анодного и катодного потенциалов, а

Ф-число Фарадея. Величина изменения свободной энергии зависит от:

 1) чистоты металла, его кристаллической структуры, наличия напряжений, метода осаждения и состава примесей;

 2) активности ионов металла в растворе;

 3) ионной силы электролита;

 4) температуры;

 5) состава растворителя.

При травлении диэлектриков переноса электронов не происходит, и реакции в этом случае имеют кислотно-основный характер:

 SiO2+6HF →H2SiF6+2H2O, (10)

 SiO2+CF4(газ) →SiF4+CO2. (11)

Si⎯O-связь заменяется связью Si⎯F. Поскольку энергии связей Si⎯O и Si⎯F близки, знак изменения энтропии определяет, пройдет реакция или нет.

*Общие принципы кинетики травления.*

Гетерогенные твердофазные реакции затрагивают различные разделы химии, механики и физики. Типичный процесс включает в себя следующую последовательность реакций:

 1) перенос реагента;

 2) адсорбция реагента ΔНads;

 3) реакция на поверхности ΔF;

 4) десорбция продуктов ΔНvap;

 5) перенос продуктов.

Самый медленный этап определяет скорость реакции. В реакциях низшего порядка

 Скорость=k нулевой порядок, (12)

 Скорость=kE первый порядок. (13)

скорость зависит от концентрации травителя (Е) только в случае реакции первого порядка. При выборе той или иной реакции травления стараются остановиться на процессе с наименьшим количеством параметров и преимущественно линейными скоростями травления. Желательно также иметь возможность изменения анизотропии регулированием физических параметров и высокую селективность процесса (т. е. отсутствие воздействия травителя на резист или слой, находящийся под стравливаемой пленкой). В реакциях нулевого порядка слабое обеднение травителя несущественно. Однако в реакциях первого порядка мы не имеем достаточного избытка травителя, и он может сильно истощиться при загрузке десяти или более пластин. В реакциях простого порядка зависимость толщины стравленной пленки (или логарифма толщины) от времени линейная. Поэтому окончание реакции может контролироваться и точно определяться экстраполяцией.

Рассмотрим механизм переноса для двух основных типов реакций - диффузионно-контролируемых и ограниченных скоростью реакции. Вообще говоря, в процессе травления могут быть вовлечены все три агрегатных состояния вещества:

 1) твердая фаза → скрытая химическая энергия и физическая структура пленки;

 2) жидкая фаза → перенос ионов в жидком диэлектрике, обладающем высокой вязкостью;

 3) газообразная фаза → хемосорбция, рекомбинация, ионизация и средний свободный пробег газовых частиц при пониженном давлении.

*Феноменологический механизм травления.*

Переход от твердой фазы к жидкой или газообразной

 твердая пленка+ травитель ⎯k→ продукты (14)

зависит от диффузии взаимодействующих веществ

 SiO2(тв.)+6HF(жидк.) → H2SiF6+2H2O, (15)

 SiO2+CF4 → SiF4+CO2. (16)

Пусть r есть соотношение молярных объемов

 r=(m/d)/(M/D), (17)

где m и М - молекулярные веса продукта и травителя, а d и D - соответствующие плотности. Тогда, если r>1 (как при травлении стекла), продукт не покрывает полностью твердую поверхность (рис.6). Поскольку продукт не препятствует проникновению травителя, скорость травления определяется скоростью реакции травителя с твердой поверхностью [k в уравнении 14]. Энергии активации при этом порядка 7 - 20 ккал/моль. В случае r<1 травитель не имеет свободного доступа к поверхности и должен диффундировать сквозь барьерный слой (рис. 7) и слой Гельмгольца необходимо учитывать также присутствие электрического поля (рис.5).

Рис. 6. Продукт (Р) не плотно покрывает поверхность, и реагент (R) имеет к ней доступ.

Рис. 7. Продукт (Р) полностью покрывает травящуюся поверхность и блокирует доступ к ней реагента (R).

Основные диффузионные модели были разработаны Фиком. Фундаментальным является предположение о том, что процессы диффузии и теплопроводности описываются одним и тем же типом уравнений. На поверхности твердого тела существует граница концентрации (рис. 8). Количество вещества dM, диффундирующее через поперечную площадку S за время dt, пропорционально S и, исходя из размерности dM, градиенту концентрации dC/dx в точке x на поверхности твердого тела площадью S

 dM/dt=-DSdC/dx, (18)

где D - коэффициент диффузии в см2/сек (аналогично коэффициенту температуропроводности).Предполагается, что поперечная площадки (S) не меняется в процессе травления. При жидкостном проявлении, однако, обычно происходит отрывание резиста, что

Рис. 8. Растворение твердого тела в жидком травителе. Растворенные молекулы диффундируют сквозь насыщенный слой в область меньшей концентрации.

ведет к увеличению S. При ионно-плазменном или реактивно-ионном травлении может происходить эрозия резиста. Из соотношения Эйнштейна-Стокса следует. что коэффициент диффузии D зависит от вязкости (η):

D=RT/η, (19)

dM/dt=скорость травления ≈ D ≈1/η, (20)

ηD=constT, (21)

η=exp(Evis/RT), (22)

Evis=Eetch. (23)

Различают три основных типа твердофазного травления :

 1) химический процесс на поверхности идет медленно, и

наблюдаемая скорость является скоростью поверхностного процесса [r>1, уравнение 17];

 2) химический процесс на поверхности настолько быстр, что конвекция и диффузия не могут обеспечивать достаточной концентрации реагента у поверхности, r>1. Наблюдаемая скорость является скоростью переноса (диффузии) к поверхности;

 3) скорость диффузии и химической реакции одного порядка (потребление реагента в реакции соизмеримо с его переносом в результате диффузии), однако концентрация реагента на поверхности не снижается на столько , чтобы сдерживать реакцию. Простейший пример уравнения для скорости - процесс типа (1)

 dM/dt= k1SC, (24)

где S - площадь поверхности, С - концентрация травителя. Здесь предполагается, что скорость имеет первый порядок по отношению к концентрации травителя, и не учитывается промежуточное поглощение и влияние неровностей поверхности.

В реакциях типа (2) необходимо учитывать эффективную толщину (σ) слоя градиента концентрации (рис. 8) и применять закон Фика [уравнения 18 и 19]:

 dM/dt=DSC/σ=k2SC. (25)

В процессах типа (3) предполагается, что концентрация травителя на поверхности равна Сs (s-″surface″):

 dM/dt=k1SCs=k2S(C-Cs). (26)

Если разность эффективных площадей учитывается в k1, то

 dM/dt=k1k2SC/(k1+k2)=k3SC (27)

Уравнения (24), (25), (26) формально представляют одно и то же уравнение, и поэтому необходимо располагать экспериментальным критерием для различения трех описанных типов травления. Некоторые отличия приводятся ниже.

Характерными признаками реакции, контролируемой диффузией, являются:

 1) Энергия активации зависит от вязкости и равна 1-6 ккал/моль [уравнение 23].

 2) Скорость реакции увеличивается при перемешивании реагента. Исключение составляет эффект автокатолиза NO при травлении кремния в HNO3. Продукты этой реакции (NO) способствуют ее же развитию. Интенсивное перемешивание приводит к уменьшению скорости реакции.

 3) Все материалы независимо от ориентации кристаллических плоскостей травятся с одинаковой скоростью.

 4) Энергия активации при перемешивании растет. Исключением является травление кремния в HNO3 (ΔH=100 ккал/моль), в ходе которого значительное количество тепла, выделяемое в результате экзотермической реакции, приводит к увеличению скорости диффузии и скорости травления. Перемешивание в этом случае привело бы к уменьшению скорости травления из-за диссипации тепла.

Характерными признаками процессов, контролируемых скоростью химической реакции [уравнение 24], являются:

 1) зависимость скорости реакции от концентрации травителя;

 2) отсутствие зависимости скорости от перемешивания;

 3) энергия активации составляет 8-20 ккал/моль.

**Жидкостное травление.**

При жидкостном травлении металлов происходят окислительно-восстановительные реакции, а в случае неорганических оксидов - реакции замещения (кислотно-основные).

*Травление SiO2.*

Амфорный или плавленый кварц,- это материал, в котором каждый атом кремния имеет тетраэдрическое окружение из четырех атомов кислорода. В стеклообразных материалах могут сосуществовать как кристаллическая, так и аморфная фазы. Напыленный кварц представляет собой аморфный SiO2 из тэтраэдров SiO4. В процессе реакции травления элементарный фтор может легко замещать атом О в SiO2, так как фтор обладает меньшим ионным радиусом (0.14 нм), чем Si⎯O (16 нм). Энергия связи Si⎯F в 1.5 раза превышает энергию связи Si⎯O. Ниже перечислены основные достоинства аморфных пленок SiO2, применяемых в полупроводниковой электронике:

 1) хорошая диэлектрическая изоляция;

 2) барьер для ионной диффузии и имплантации;

 3) низкие внутренние напряжения;

 4) высокая степень структурного совершенства и однородности пленки;

 5) использование в качестве конформных покрытий, включая и покрытия ступенек;

 6) высокая чистота, однородная плотность и отсутствие сквозных пор.

Аморфный SiO2 различных типов получают методами химического осаждения из паровой фазы, распыления, окисления в парах воды.

Из-за внутренних напряжений оксиды, осажденные различными способами, имеют различия в строении ближнего порядка, которые влияют на скорость травления (табл. 3).

Таблица 3. Скорости травления SiO2 в буферном растворе (7;1) HF.

|  |  |
| --- | --- |
| Метод получения оксида  | Относительная скоростьтравления (мкм/мин) |
| Термоокисление в парах воды1)Анодный ростПиролитическийРаспылениеЛегированный оксид | 1.08.53-100.53-5 |

1) Примерно 0.1 мкм/мин (20оС).

Травление SiO2 в водном растворе HF через фоторезистную маску протекает изотропно благодаря эффекту подтравливания, который усиливается частичным отслаиванием резиста. Почти анизотропные вертикальные профили могут быть получены при использовании твердой и свободной от напряжений масок из Si3N4 (рис. 9). Косые кромки получают при использовании 30:1 (по весу) раствора NH4F в HF. Ухудшение адгезии резиста или, наоборот, его хорошее сцепление (Si3N4) с поверхностью SiO2 может привести к возникновению трех различных профилей травления. Химия травления SiO2 включает нуклеофильное воздействие фторидных групп на связи Si⎯O. В буферном растворе HF (7 частей 40-процентной NH4F к одной части концентрированной HF) доминируют два типа частиц:

Рис. 9. профили полученные при использовании жидкостного травителя 6:1 NH4/HF с различными масками: а-маска Si3N4; б-фоторезистная маска. В случае (в) травление в смеси 30:1 NH4F/HF проводилось через маску фоторезиста.

HF ⎯k1→ H+ + F-, k1=10-3, (28)

HF+F- ⎯k2→ HF-2, k2=10-1. (29)

Основной частицей в буферном растворе HF является HF-2. Эта система чувствительна к перемешиванию и, скорее всего, является диффузионно-контролируемой. На рис. 10 показана линейная зависимость скорости растворения от концентрации HF-2 и HF. Таким образом, скорость уменьшения толщины SiO2 равна

d(SiO2)/dt=A(HF)+B(HF-2)+C, (30)

где А, В и С - постоянные, при 250С равные 2, 5 и 9.7 соответственно.

Рис. 10. Линейность скорости растворения SiO2 при 23оС.Неразбавленный раствор HF диссоциирует только до 10-3, и скорость травления в нем примерно в 4 раза меньше (0.925 мкм/мин). Неразбавленный раствор HF является также хорошо проникающим веществом, и поэтому он легко диффундирует сквозь резистную пленку, создавая в ней каналы и случайные отслоения от подложки.

Можно представить, что атака бифторидным ионом

поверхности диоксида кремния включает промежуточное состояние



Во взаимодействии HF с оксидом кремния участвуют, вероятно, поверхностные состоянии

 

В конце концов фтор замещает кислород. Атомы водорода присоединяются к атому кислорода на поверхности SiO2, а в координационную сферу SiF4 включаются два или более ионов фтора, так что в растворе образуется SiF62-. Окончательно реакция травления может быть представлена как

 6HF + SiO2 → H2SiF6 + 2H2O (31)

Обнаружено, что при добавлении NH4F и H2F6 к буферному раствору HF скорость травления увеличивается благодаря образованию HF2-. При этом накапливание H2SiF6 конкурирует с процессом образования осадка (NH4)2SiF6 :

 H2SiF6  + NH4F → (NH4)2SiF6 + HF (32)

Добавление более сильных нуклеофильных веществ (NH4Cl, -Br, -I) ведет к увеличению скорости (табл. 4), что свидетельствует о развитии процесса через нуклеофильное смещение.

Таблица 4. Влияние галогена на скорость травления SiO2.

|  |  |
| --- | --- |
| Буферный ион | Скорость травления (нм/сек) |
| F-Cl-Br-I- | 1.02.02.33.3 |

*Травление кремния.*

Травление кремния включает стадию окисления

 Si + [O] → SiO2 + 14ккал/моль (33)

и последующее травление SiO2 :

 6HF + SiO2 → H2SiF6 + H2O - 11ккал/моль (31)

В травителе HF/HNO3 происходит реакция

Si+2HNO3+6HF → H2SiF6+2HNO3+2H2O+125ккал/моль (34)

Для растворения каждого атома Si требуется две молекулы HNO3 и шесть молекул HF. Если реакция контролируется диффузией, то максимальная скорость травления должна достигаться при молярном соотношении HNO3 и HF, равном 1:3. Анализ зависимости Аррениуса для травления Si в HF/HNO3 обнаруживает излом (рис. 11), соответствующий изменению вида процесса от диффузионно-контролируемого к контролируемому скоростью реакции. Энергия активации диффузионно-контролируемого травления (6 ккал/моль) определяется диффузией HF через слой продуктов реакции. Значение этой энергии при травлении, контролируемом скоростью реакции (4 ккал/моль), определяется окислением кремния. Для диффузионно-контролируемого процесса произведение вязкость × скорость постоянно [уравнение (21)]. Для управления вязкостью добавляется ледяная уксусная кислота (рис.12).

Рис. 11. Зависимость скорости травления dM/dt от величины 1000/Т при травлении Si в HNO3/HF.

Рис. 12. Зависимость произведения вязкости на скорость травления η×(dM/dt) от температуры ля травления Si при использовании ледяной уксусной кислоты в качестве загустителя.

При изотропном травлении кремния используются маски из нетравящихся металлов Si3N4 или SiO2 (иногда для неглубокого травления). Резист используется редко, так как HF⎯HNO3 быстро проникает через пленку. Для травления кремния использовались также щелочные травители

 Si + 2OH- + H2O → SiO2 + 2H2 (35)

Этилендиамин, гидразин и OH- действуют как окислители, а пирокатехин и спирты - как комплексообразующие агенты для SiO3+. Кроме того, водород может замедлить травление поликремния. Для удаления H2 с поверхности добавляют ПАВ.

Рис. 13. преимущественное травление кремния вдоль

кристаллографических направлений <100> и <110>.

Щелочные реагенты являются в основном анизотропными травителями с преимущественным воздействием на кристаллографические плоскости с малыми индексами. Плотность свободных связей (дефектов, обусловленных свободными незавершенными связями граничной кристаллической плоскости) для этих плоскостей находится в соотношении 1.00 : 0.71 : 0.58. Причина выбора (100) - ориентированного среза кремния для анизотропного травления заключается в том, что это единственная из основных плоскостей, в которой плоскости (110), (111), (100) и (211) пересекаются с регулярной симметрией. Поэтому эта ориентация наиболее предпочтительна при травлении глубоких канавок в кремнии. Следует отметить, что геометрия поверхности, создаваемой изотропным травлением, будет зависеть от геометрии первоначальной поверхности, так как выпуклые поверхности ограничивают быстро травящиеся плоскости, а медленно травящиеся плоскости останавливаются на вогнутой поверхности. В направлении<100> скорость травления в 100 раз выше, чем в направлении <111>. На рис. 13 показан пример преимущественного травления 54о- ой канавки в пересечении 110/100/111 смесью KOH изопропанола при 85оС. KOH и изопропанол являются травителями с соотношением скоростей травления 55:1 для направлений <100> и <111>.

При добавлении к травителю спиртов, которые адсорбируются преимущественно на плоскости (111), можно осуществить анизотропное травление в других направлениях. Скорость травления лимитируется диффузией с энергией активации 4 ккал/моль, так как щелочь должна диффундировать сквозь барьер из комплексов кремния.

Рис. 14. Анизотропное (а) и изотропное (б) жидкостное

травление эпитаксиального кремния.

Другой травитель для моно- и поликристаллического кремния состоит из этилендиамина и пирокатехина и имеет энергию активации 8 ккал/моль:

 2NH2(CH2)2NH2+Si+3∅(OH)2 →

 → 2H2+Si(∅O2)3+2NH2(CH2)3NH3 (36)

При добавлении к реагентам 1000 ppm (1 ppm=1часть на миллион) ароматического пиразина достигалось увеличение энергии активации до 11 ккал/моль и селективности травления плоскостей (100) и (111) с 10 до 20. Травление кремния применяется также с диагностическими целями для выявления точечных проколов SiO2. Кремний, легированный бором, травится медленнее нелегированного кремния.

Рис. 15. Зависимость угла травления поликремния Θ от содержания воды в травителе KOH/спирт/Н2О.Эффективность сглаживания поверхности поликремния в смеси KOH и спирта зависит от содержания воды в травителе. В безводных спиртах получаются изотропные профили. Степень анизотропии определяется содержанием воды в травители (рис. 15). Изотропные травители для кремния перечислены в табл. 6. Краткие сведения об анизотропных травителях для кремния приведены в табл. 7.

Таблица 5. Изотропное и анизотропное травление кремния.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Травитель | Скорость травления, мкм/мин | Подтравливание (мкм/сторону)1) |
|  | PS | ES | BS | PS | ES | BS |
| Изотропный2)Изотропный3)Анизотропный4) | 30.80.7 | 40.60.9 | 40.51.1 | 1.5d1.0d(0.1-1.0)d | 1.5d1.0d<0.1d | 1.5d1.0d<0.1d |

1) d- глубина травления. 2) HNO3 (65%)/HF(40%)/NaNO2=95/5 мл/г.

3) HNO3(65%)/H2O/HF(40%)=100/40/6мл. 4) KOH/H2O/n-пропанол=15г/50/15 мл.

Таблица 6. Изотропные травители для кремния.

|  |  |
| --- | --- |
| Травитель | Применение |
| HF, HNO3, CH3COOHHF, HNO3, CH3COOHHF, KMnO4, CH3COOHHF, HNO3, H2O2+NH4OHHF, HNO3, CH3COOHHF, HNO3NH4F, H2O2HF, HNO3, I2HF, HNO3, CH3COOHHNO3, HBF4, NH4BF4NH4F, H2O2, NH4HPO4KOH+спирт | Все разновидности SiНизкоомный SiЭпитаксиальный SiУдаление примесей Cupnp - многослойные структурыpnp - многослойные структурыМинимальное подтравливаниеОбщее травлениеПодтравливание плоскости (100)Маска из резиста AZ-1350Скорости травления, Si/ФСС=2/1Поликристаллический Si |

Таблица 7. Анизотропные травители для кремния.

|  |  |
| --- | --- |
| Травитель | Применение |
| Этиледиамин, пирокатехин, H7OЭтиледиамин, пирокатехинГидразин, ИПС, H2OКОН, sec-спиртыКОН, этиленгликольДиамины, КОН, ИПСКОН, ИПС, H2OR3N+OH, ИПС, H2OR3N+OH, поверхностно-активное ве-ществоR3N+OHH3PO4+следы As2O3CuF2, маска из резиста AZ-1350 | 100SiO2, Si3N4, выявление точечных проколов100, Al-маска100Текструрирование элементов солнеч-ных батарейНе разрушается Al100100H2Устранение Na+ из травителяn-типЭлектролитическое травление |

*Травление многослойных структур.*

Травление различных слоев многослойной структуры проводится в одном травителе простого или сложного состава. Желательно пользоваться однокомпонентным травителем. Основная проблема заключается в выборе травителя, обеспечивающего одинаковую скорость травления всех слоев, что предотвращает образование “елочного” профиля. Наиболее интенсивно изучалось травление сандвича Si3N4/SiO2, равенство скоростей травления которого требуется для получения окон с гладкими наклонными стенками. Пленки Si3N4 травятся лишь в HF или в кипящей H3PO4 при 180оС. В столь жестких условиях ни один из органических резистов не выдерживает. Травление Si3N4 в HF происходит по тому же закону, который определил Джадж для травления SiO2:

 Cкорость травления=А(HF)+B(HF2-)+C (37)

Керн и Деккерт всесторонне рассмотрели травление Si3N4. В HF модно получить равные, но небольшие - около 10 нм/мин - скорости травления Si3N4 и SiO2: 1) подбором температуры и 2) соотношения HF/HF2-. Скорость травления оксида можно снизить до 10 нм/мин, разбавляя 10%-ную плавиковую кислоту. При низкой концентрации HF растворение SiO2 лимитируется не скоростью реакции, а диффузией (4 ккал/моль). Подбирая температуру смеси фосфорной или фторборной кислот, можно довести скорости травления SiO2 и Si3N4 до 10 нм/мин. Фосфорная кислота, однако, разрушает нижележащие слои Si и Al, что может быть уменьшено добавлением серной кислоты. Добавка диолефинов также предотвращает разрушение нижележащего слоя Al.

Рис.16. Травление сандвича Si3N4/SiO2: а-большая скорость травления SiO2; б-изотропное травление с одинаковыми скоростями.Более высокие, но равные скорости травления были получены за счет изменения вязкости травителя при добавлении глицерина или других вязких спиртов (до 50% по массе), замещающих воду. Для смягчения действия HF добавляется также NH4F. Типичные края профилей травления в Si3N4/SiO2 показаны на рис. 16.

В другом подходе, включающем в себя обратное травление, используется слой вольфрама, нанесенный поверх

SiO2/ Si3N4 и прорисованный через резистную маску. Сначала подтравливается слой оксида, затем удаляется W, и слой Si3N4 профилируется через оксидную маску с требуемой топологией. Компромиссным составом для травления сандвича резист / Si3N4/ боросиликатное стекло является смесь 70% H3PO4, 29% глицерина и 1% HBF4 при температуре 103оС. При более высоких концентрациях HBF4 наблюдается быстрая эрозия резистов KTFR и AZ-1350.

*Травление алюминия.*

Жидкостное травление металлов включает в себя многие электрохимические процессы. Химическая реакция вызывает протекание тока, причем металл является анодом

 M → Mn+ + ne. (38)

Большинство металлов покрыто естественным окислом. Для удаления этого пассивирующего слоя добавляется вспомогательный травитель.

Известно большое число различных неорганических окислителей. Наиболее простые содержат Н+. Основная задача химика-технолога заключается в выборе подходящего окислителя, удовлетворяющего требованиям термодинамики:

 ΔF = -nФΔЕ, (39)

где ΔF - свободная энергия, ΔЕ - разность потенциалов окисления и восстановления (табл. 8).

Таблица 8. Металлы и окислители.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Металл | Окислитель | Металл | Окислитель |
| AlZnCrNi | F2H2O2MnO4-Cr2O72- | SnCuAgAu | Br2HNO3Fe2+I2 |

Жидкостное травление Al изотропно и сопровождается уходом края профиля травления (рис. 1) на 1-2 мкм. Воспроизводимость размеров при травлении партии пластин составляет ±1 мкм. Структуры обычно перетравлены, так как металлические пленки содержат дефекты - зерна, преципитаты, а также подвержены напряжениям.

Металлы при контакте друг с другом изменяют свой электрохимический потенциал [см. формулу (38)] (гальванический эффект), что ускоряет их собственное травление и ведет к сильному подтравливанию нижележащего металлического слоя. Например, слой Al в NaOH стравливается сам по себе за 7 мин. При контакте с Pt/Au его травление оканчивается через 1 мин.

*Травители для алюминия.*

Травление алюминия проводится в щелочной или кислотной среде. Широко применяется травитель, состоящий из концентрированной H3PO4 (76%), ледяной уксусной кислоты (15%), концентрированной азотной кислоты (3%) и воды (5%) по объему. Согласно исследованиям, процесс состоит из двух стадий - формирования Al3+ и образования AlPO4, контролируемых скоростями соответствующих реакций:

 Al2O3 ⎯медленно→ Al ⎯-3еHNO3→ Al3+  ⎯быстро→

 ⎯быстро→ Пленка ⎯медленно→ Растворимый AlPO4. (40)

Вода в фосфорной кислоте препятствует растворению Al2O3, но она способствует растворению вторичного продукта AlPO4. Сила тока пропорциональна скорости травления. Если ток приложен к алюминию, то отмечается анизотропия травления.

Энергия активации травления Al в H3PO4/HNO3 равна 13.2 ккал/моль, что предполагает ограничение процесса скоростью растворения Al2O3 в H3PO4. Выделяемый газ есть смесь Н2, NO и NO2. Адсорбция газов на поверхности Al является постоянной проблемой при использовании вязких травителей. Пузырьки способны замедлять травление - под ними образуются островки недотравленного металла, которые могут замыкать близко расположенные проводники.

Рис. 17. Образование пузырьков во время жидкостного травления пленки железоникелевого сплава. Преимущест-венная адсорбция газообразных продуктов на боковой стенке ограничивает боковое подтравливание.Неожиданным примене-нием адсорбции пузырь-ков явилось ее исполь-зование для сглаживания краев профиля при травлении железонике-левых пленок в HNO3 (рис. 17). Как только начинается процесс трав-ления, пузырьки окиси азота собираются вдоль боковой кромки. Адсор-бированный промежуточ-ный продукт NO2

действует как сильный окислитель при травлении металла, и травление в боковом направлении ускоряется. Адсорбция газов на боковой стенке (рис. 17) использовалась также для снижения бокового подтравливания Al при его травлении в Н3РО4. Снижение давления в камере травления с 105 до 103 Па приводило к уменьшению подтравливания с 0.8 до 0.4 мкм. В результате адсорбции мелких пузырьков водорода на боковой стенке на ней образовывался эффективный диффузионный барьер.

Для снижения бокового подтравливания Al с 1.0 до 0. 25 мкм было предложено несколько травителей (табл. 9), содержащих добавки сахарозы (полиспирта) и ПАВ.

Таблица 9. Травители для алюминия.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Травитель | Резист1) | Применение |
| 1. Na3PO4, Na2CO3, K3FeCN62. K3FeCN63. H3PO4, HCLO4, H2O, ПАВ4. H3PO4, HNO3, ПАВ, сахароза5. HCl6. HCl, HNO3, Cu(NO3)27. Щелочь, изопропанол8. ДНХ-проявитель | ДХН, АКАКДХН,АКАКАК | Уменьшение подтравливания до 0.5 мкмМинимизация количества пузырьковУменьшение подтравливанияПодтравливание 0.25 мкмВсе гальванически осажденные металлы, включая Al; травление распылением электролита, устранение подтравливанияУстранение неоднородности травления Al/CuУниверсальный травительAl разрушается при достаточной концентрации проявителя |

1) АК - циклокаучук с азидами, резисты типа KTFR; ДХН - новолак с хинондиазидами, резисты типа AZ-1350.

Некачественно травление Al обусловлено несколькими факторами :

1) недопроявленный резист;

2) неравномерность толщины;

3) напряжения в пленках поверх ступенек;

4) гальваническое ускорение травления из-за наличия преципитатов Al-Cu;

5) неравномерность толщины окисла;

6) нестабильность температуры (>±1оС).

Эти факторы приводят к перетравливанию и закорачиванию.

Хром является вторым после алюминия металлом, наиболее часто подвергающимся травлению. Он широко используется при изготовлении фотошаблонов. В качестве травителя используется сульфат церия/HNO3.

Вследствие индукционного эффекта (формирования верхнего слоя Cr2O3) травление пленки нелинейно, и поэтому момент окончания травления не может быть определен по ее начальной толщине.

*Электрохимическое травление.*

Прикладывая потенциал к металлу, покрытому резистной маской, можно перенести рисунок в материал в более мягких травителях, чем при травлении в химически равновесных условиях. Платина, например, обычно травится в горячей царской водке (HCl/HNO3), которая снимает большинство резистов. Подавая потенциал 1.0 В, можно травить платину в разбавленной HСl. В технологии предпочтительнее электрохимические процессы, так как для них точнее определяется момент завершения травления (рис. 18), их легко автоматизировать, применяя оборудование для электроосаждения. Подложки являлись анодом в ячейке, к которой прикладывалось напряжение (рис. 18). Ток ячейки быстро

Рис. 18. Автоматизация определения окончания процесса путем контроля тока I при электро-химическом травлении.

поднимается до пикового значения вслед-ствие поляризации электролита и затем снижается до стационарного значения Iо. Окончание травления сопровождается фиксированным процентным снижением тока. Контактное сопротивление должно быть низким (<1Ом⋅см), чтобы обес-печить точное регулирование требуемой для травления силы тока. Электрохими-ческое воздействие аналогично реактив-ному ионно-лучевому травлению, поскольку ионы движутся направленно.

**Практические аспекты жидкостного химического травления.**

Практические аспекты жидкостного химического травления (ЖХТ) связаны со статическми и динамическими характеристиками этого процесса, а также с его конечными результатами.

Таблица 10. Аспекты ЖХТ.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Статтистические характеристики | Динамические характеристики | Результаты ЖХТ |
| Однородность пленкиСостав пленкиМолярность травителяСостав травителяРазмер изображения в резистеТемператураОбъем травителя | Разбрызгивание травителяПеремешивание травителяСкорость травленияЭрозия резистаОслабление адгезииМомент прекращения травленияИстощение травителя | ПодтравливаниеПроколыЗакорачивание, разрывыДопуск на изменение размеровСелективностьНаклон стенокИзменение размеров |

К трем основным переменным процесса жидкостного травления относятся толщина травимого слоя, температура и время обработки. Перемешивание реагента не играет существенной роли в случае ограничения скорости на стадии химической реакции. Скорость большинства процессов жидкостного травления (HF) ограничена скоростью химической реакции. Типичные флуктуации перечисленных переменных могут привести к перетравливанию. Перетравливание или неполное стравливание фатально не столько из-за большого ухода размеров, сколько из-за того, что оно затрудняет проведение последующих технологических операций, например диффузии. Чем толще удаляемая пленка, тем больше уход размеров вследствие подтравливания и тем больше допуск на этот уход.

Проколы уменьшают выходы годных, причем величина этого уменьшения определяется чувствительностью конкретной схемы к размерам, местоположению и плотности дефектов. Травление переводит точечный дефект в резисте в рисунок на подложке. Если максимальный размер проколов по порядку величины сравним с изменением размеров при ЖХТ (0.4-1.0 мкм), то резко возрастает вероятность образования разрывов в сплошных линиях.

*Другие характеристики травления.*

Однородному распределению температуры в ванне с реагентом способствует перемешивание. Ультрафильтрация раствора травителя в процессе ЖХТ счищает реагент от остатков резиста и других твердых частиц, способных блокировать травление. Во избежание загрязнений бачок с травителем должен быть закрыт и изолирован от другого оборудования. Необходимо тщательно подбирать совместимые с реагентом материалы элементов установок, иначе неизбежны загрязнения и утечки. Для определения момента окончания травления и оценки величины перетравливания удобно одновременно проводить травление дифракционных решеток или элементов с меньшим характерным размером, чем в основном изображении. Время жизни реагента можно вычислить по стехиометрии химической реакции. Например, для травления 1 моль SiO2 требуется 6 молей HF. Предположим, что надо обработать 25% площади 100-мм пластины в буферном растворе 2М HF с соотношением компонентов 1:7 соответственно (см. рис. 10). В ванне емкостью 8 литров содержится 16 молей HF.

 SiO2 + 6HF → H2SiF6 + 2H2O. (41)

Полагаем падение скорости травления на 20% предельным, что соответствует уменьшению концентрации HF также на 20% (рис.10). Для пленки SiO2 толщиной t=0.5 мкм и плотностью ρ вычисляем количество удаленных молей SiO2:

 Моли SiO2 = π r2 t ρ/ SiO2 =

 = 3.14(25 см2) 5⋅10-5 см(2.3 г/см3)/60 (42)

На одну пластину требуется 4.8⋅10-4 молей HF, следовательно, в нашей ванне с учетом 20%-ного падения скорости (это соответствует 3.2 молям HF) можно обработать 25000 подложек. Если производительность установки равна 500 пластин в день, то раствор в танке придется менять раз в 50 дней (если пренебречь потерями материала и загрязнениями).

**Заключение.**

Травление - критическая стадия литографического процесса. На этой стадии жестко испытываются адгезия, непроницаемость, уровень дефектности и химическая инертность резиста. Стойкость резиста к травлению и его адгезия к подложке являются, возможно, наиболее важными параметрами резистного литографического процесса и в наибольшей степени определяют его успех. Применение резиста с высокой стойкостью к травлению гарантирует минимальное искажение изображения при переносе его в подложку. Практические пределы применимости процесса ЖХТ определяются его разрешением -1.5-2.0 мкм - и уходом размеров при травлении - ±0.2-0.5 мкм.***Список литературы.***

1. Травление полупроводников [сборик статей]. Пер. с англ. С. Н. Горина. М.: Мир, 1965.

2. Перри Дж. Справочник Инженера-химика/ Пер. с англ. - Т.2. - М.: Химия, 1969.

3. Полтавцев Ю. Г., Князев А. С. Технология обработки поверхностей в микроэлектронике. - Киев: Тэхника, 1990.

4. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники.[Учеб. для ПТУ: в 10 кн.]. - М: Высш. шк., 1989.

5. Авдеев Е. В., Колтищенков В. М., Пантелеева Т. С. Двумерное топологическое модерирование травления//Электронная промышленность. - 1986.- №4.-С.14-17.

6. Голосов В. В. Электрохимическое травление GaAs. В сб.: Силовые п/п приборы. - Талин : Валгус, 1981.

7. Васильева Н. А., Ерофеева И. Г. Электрохимическое полирование подложек GaAs// Электронная промышленность. -1988.-№8.-С. 39-40.

8. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978.