

1.12. ТРАВЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

Цель лекции: ознакомление с принципами травления покрытий.

1.12.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Процессы плазмохимического травления (ПХТ) занимают особое место в технологии СБИС современного поколения. Это связано как с трудоемкостью технологического цикла, так и с проблемами, возникающими при реализации проектных норм меньше 0,8 мкм. Не случайно эта область технологии является наиболее динамично развивающейся в последние годы. Результаты исследований воплощаются, прежде всего, в совершенствовании оборудования, которое определяет современный уровень технологии ПХТ (рис. 1.12.1).

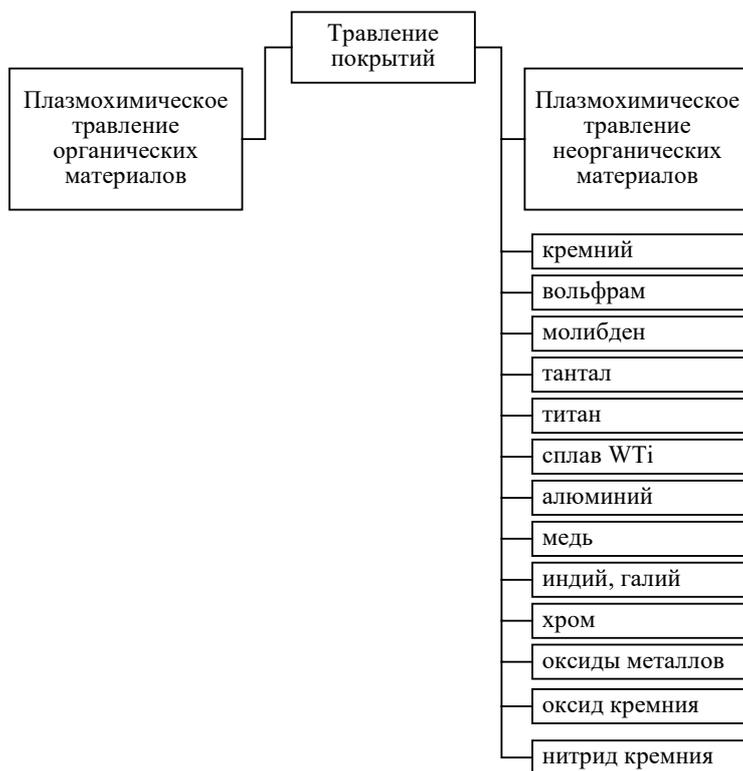


Рис. 1.12.1. Классификация методов травления покрытий

В настоящее время выпускаемое оборудованием ПХТ можно разделить на несколько групп:

- для травления поликремния, монокремния, полицидов тугоплавких металлов и нитрида кремния;
- для травления металлов, прежде всего алюминия и сплавов в сочетании с антиотражающими покрытиями;
- для травления оксидов кремния, включая двуокись и фосфороборосиликатное стекло;
- для травления фоторезистивной маски.

В качестве химических реагентов используются газовые смеси:

- $\text{HCl}/\text{Cl}_2/\text{N}_2$, а также в сочетании с антиотражающими покрытиями;
- $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{He}/\text{O}_2$ – для травления поликремния;
- $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{SF}_6/\text{O}_2$ – для травления полицидов;
- NF_3 – для изотропного травления оксидов.

Работа с данными газами предполагает особую конструкцию реакторов и вакуумных систем.

1.12.2. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Механизмы плазмохимического травления материалов интересовали многих ученых и технологов, но до недавнего времени исследование механизмов состояло в изучении зависимостей скоростей травления материалов от состава и внешних параметров плазмы. Развитие методов диагностики параметров плазмы (зонды, спектроскопия, в том числе и лазерная), а также применение современных методов анализа поверхности – рентгеноэлектронная спектроскопия, электронная микроскопия, спектроскопия вторичных ионов – позволило подойти как к исследованию механизмов химических реакций в плазме галогенсодержащих газов с целью определения потоков нейтральных частиц на поверхность травящего материала, так и к разработке количественных методов исследования механизмов травления материалов. По существу, появилась возможность количественной характеристики состава и энергий частиц плазмы, бомбардирующих поверхность материалов, скоростей химических реакций травления и состава продуктов в газовой фазе и твердом теле. Существенную помощь оказали и результаты исследования химических реакций в модельных системах – при взаимодействии нейтральных атомов и молекул с поверхностью материалов, при ионном травлении (ИТ), при ионно-стимулированном травлении материалов галогенами (ИТ,РИТ). Эти исследования выявили основные стадии процессов: образование активных частиц – в первую очередь атомов галогенов, кислорода и

галогенсодержащих радикалов в плазме, адсорбцию их на поверхности материала, диффузию вглубь материала под поверхностный слой атомов, химические реакции в твердом теле с образованием летучих галогенидов, оксигалогенидов материалов и окислов (в случае травления полимеров), десорбцию летучих продуктов с поверхности материала и распыление нелетучих продуктов. Так, количественные данные по концентрациям атомарного фтора в плазме различных разрядов позволили установить факты как значительного увеличения скорости травления кремния металлов, так и заметного снижения по сравнению со скоростями травления в послесвечении разрядов, т. е. в отсутствие бомбардировки заряженными частицами при одинаковых потоках атомов фтора на поверхность. Например, для кремния увеличение достигает свыше двух порядков величины, а снижение наблюдается при больших концентрациях атомов фтора и больших потоках ионизированных заряженных частиц и достигает от нескольких десятков процентов до нескольких раз.

Увеличение скорости травления в плазме естественно связать с влиянием потока заряженных частиц на поверхность, как это наблюдается при ионно-стимулированном травлении, когда поверхность бомбардируется одновременно ионами и нейтральными атомами и молекулами фтора, а также возможным вкладом насыщенных радикалов в травление. Детальные исследования в плазме подтвердили эти выводы. Более того, наблюдалось еще дополнительное влияние величины электрического потенциала поверхности относительно плазмы. Увеличение ионного потока за счет наложения на поверхность кремния масок из SiO_2 и алюминия не влияет на скорость травления при прочих равных условиях. Вместе с тем увеличение величины отрицательного потенциала поверхности относительно потенциала плазмы приводит к увеличению скорости травления даже при сравнительно высоких давлениях газа (20–80 Па). При уменьшении давления эффект становится более ярко выраженным и увеличивается также за счет увеличения энергии падающих ионов вследствие ускорения их в приповерхностном слое плазмы. Эффект поля объясняется непосредственным его влиянием на адсорбцию нейтральных частиц поверхностью. Аналогичные эффекты поля наблюдаются, например, при гетерогенном катализе химических реакций.

Кроме того, влияние на увеличение скорости травления кремния во фторсодержащей плазме может оказывать очистка его поверхности за счет ионного распыления поверхностного слоя нелетучих продуктов, образующихся, например, при окислении поверхности кислородом, добавляемым в рабочий газ для улучшения некоторых характеристик процесса или являющимся малой примесью основного плазмообразующего газа.

Уменьшение скорости травления в плазме по сравнению со скоростью травления в послесвечении (при бомбардировке одними атомами фтора) связано с различными факторами, приводящими к пассивации поверхности – за счет бомбардировки травимой поверхности ненасыщенными радикалами, приводящими к осаждению полимерного слоя, препятствующего травлению, за счет переосаждения нелетучих продуктов, распыляемых вследствие ионной бомбардировки поверхности стенок реакторов и электродов, что приводит даже к зависимости скорости травления от времени. Детальные исследования состава поверхности образцов после травления обнаружили в этом случае нелетучие продукты распыления материалов стенок реактора – фториды щелочных металлов.

Наглядное подтверждение сильного влияния материала поверхности на скорости и вероятности травления материалов в плазме получено при изменении материалов электродов, на которых располагаются, как правило, обрабатываемые образцы. Вероятность травления кремния в послесвечении разряда с электродами, покрытыми кремнием, составляет $5 \cdot 10^{-4}$ и уменьшается при покрытии электродов алюминием, оксидом алюминия и тефлоном. В плазме разряда вероятность травления увеличивается в 140–540 раз. На алюминиевых электродах вероятность хотя и увеличивается за счет одновременной бомбардировки поверхности образца атомами фтора и ионами, но остается минимальной.

При покрытии из оксида железа наблюдается монотонный спад вероятности травления со временем экспозиции. В обоих случаях на поверхности образцов после травления обнаружены атомы материала покрытия электродов – алюминия и железа. Поверхность образцов оказалась абсолютно чистой после травления в плазме с электродами, покрытыми кремнием и вольфрамом. Их фториды летучи и не переосаждаются на образцах. Более того, поверхность электродов является в этом случае геттером, абсорбирующим все примеси, способные пассивировать поверхность травимых материалов, сводя к минимуму их влияние. Вероятность травления в этих случаях максимальна и превышает даже максимальное значение, полученное в послесвечении СВЧ-разряда при давлении менее 10 Па, при котором окисление образцов кислородом практически не зарегистрировано. Эти результаты подтверждают роль окисления в пассивации поверхностей травимых материалов. Аналогичное увеличение вероятности травления (в 10 раз) наблюдалось и для сплава WTi (5:1) при покрытии алюминиевых электродов вольфрамом.

Более сложное влияние, различное для разных материалов, оказывает одновременная бомбардировка поверхности заряженными и различными нейтральными частицами. Например, одновременная бомбардировка атомами фтора и кислорода поверхности кремния и тантала приводит к снижению вероятности травления за счет окисления поверхности, регистрируемого

после экспозиции образцов в плазме. В то же время в случае вольфрама вероятность травления при малых отношениях потоков атомов кислорода и фтора также снижается, но при увеличении этого отношения вновь увеличивается. Это объясняется тем, что образующиеся оксифториды вольфрама являются летучими, так же как и фториды, и не пассивируют поверхность, а, десорбируясь, ускоряют травление.

Травление кремния. Основные частицы, активные в травлении кремния, – атомы фтора и радикалы SF_5 (вклад последних в скорость травления составляет около 30%). Скорость травления при всех условиях и составах плазмы прямо пропорциональна концентрациям атомов фтора при прочих равных условиях и увеличивается с ростом потока ионов и разности потенциалов поверхности и плазмы при одинаковых концентрациях атомов. При низких давлениях и частоте поля, когда потенциал смещения образца относительно плазмы велик и велики энергии ионов (~ 100 эВ), скорость травления пропорциональна потоку ионов, как это отмечалось и при ионно-стимулированном травлении. Однако в плазме этот эффект вуалируется другими – переосаждением распыляемых ионами материалов электродов и стенок на поверхность образцов, пассивирующих ее и снижающих скорость травления. Такое же влияние оказывает окисление поверхности кремния атомами, образующимися за счет диссоциации молекул кислорода (из-за малой неконтролируемой примеси в плазмообразующем газе, натекания атмосферы или контролируемых добавок). Основной продукт травления в газовой фазе SiF_4 (насыщенный фторид), испаряющийся с поверхности, и SiF_2 , имеющий повышенные энергии и десорбирующийся вследствие ионной бомбардировки. Пассивация поверхности за счет перечисленных выше частиц, а также атомов хлора в хлорсодержащей плазме, обеспечивает анизотропию травления вследствие ионной бомбардировки, увеличивающуюся по мере увеличения энергии ионов (низкое давление, низкая частота поля, наложение дополнительного смещения потенциалов от независимого источника или самосмещение). Однако по мере увеличения анизотропии увеличивается и опасность ухудшения качества поверхности после травления – нарушенная структура, состав, встроенный поверхностный заряд и др.

Вследствие высокой летучести SiF_4 толщина фторированного слоя на поверхности травления мала (~ 1 нм) и состоит из ненасыщенных фторидов SiF_x ($x = 1 \div 3$), что свидетельствует о последовательном протекании реакций фторирования за счет присоединения атомов фтора.

Скорости травления увеличиваются по мере увеличения давления газа и мощности разряда. При больших площадях поверхности экспонируемых образцов наблюдается изменение состава плазмы за счет больших потоков продуктов, а также обеднения плазмы активными частицами. Это приводит

к так называемому эффекту большой загрузки – снижению скорости травления с увеличением площади образцов.

В хлорсодержащей плазме, как и при ионно-стимулированном травлении, травление происходит только за счет ионной бомбардировки и наблюдается высокая анизотропия при низких скоростях травления. При использовании фтор-хлорсодержащей плазмы анизотропия за счет пассивации хлором сохраняется, а скорость травления увеличивается за счет бомбардировки атомарным фтором. Скорость травления легированного кремния зависит также от степени и типа его легирования.

Травление вольфрама. Закономерности травления вольфрама аналогичны описанным выше для кремния, что обусловлено высокой летучестью насыщенного фторида (WF_6) при комнатных температурах. Однако влияние окисления проявляется аналогично только при малых концентрациях кислорода в плазме. При этом возможна и анизотропия травления, но она выражена слабее. При повышении же концентрации кислорода вероятность травления возрастает, что обусловлено летучестью оксифторида вольфрама, и анизотропия также исчезает.

Травление молибдена. Механизмы травления молибдена также, в основном, аналогичны механизмам травления кремния. Отличия связаны с более высокой температурой кипения насыщенного фторида, что приводит к более низким вероятностям при комнатной температуре. С повышением температуры поверхности образцов вероятность травления увеличивается и различия уменьшаются.

Травление тантала. Насыщенный фторид тантала плавится и кипит при температурах значительно выше комнатной. Поэтому вероятности и скорости травления его во фторсодержащей плазме при комнатной температуре значительно ниже, чем кремния. При этом на поверхности образуется достаточно толстая пленка фторида, а скорость травления сильно зависит от температуры и ионного потока (пропорционально последнему, как при ионно-стимулированных процессах). Атомы кислорода пассивируют поверхность, однако этот эффект слабее, чем для кремния. Это может быть связано с более высокой летучестью оксифторида тантала, хотя прямых данных об этом нет, или, скорее всего, это – кажущийся эффект, связанный с другим механизмом десорбции продуктов – преимущественно ионным распылением.

Травление титана. Во фторсодержащей плазме скорость травления мала вследствие малой летучести продуктов и ограничивается чисто ионным распылением образующейся пленки фторидов. Электронная бомбардировка ускоряет фторирование. Соответственно велика анизотропия травления. Плазмохимическое травление титана наблюдается в хлорсодержащей плазме вследствие более высокой летучести тетрахлорида титана (низкая

температура травления). Однако в этом случае насыщенного хлорида в газовой фазе не обнаружено. По-видимому, летучими являются продукты TiF_3Cl_x . На поверхности наблюдаются большие концентрации фтора, связанные с взаимодействием фторсодержащих радикалов. Активными частицами в травлении являются не только атомы, но и молекулы хлора и, возможно, интергалогена FCl .

При высоких температурах (> 450 К) ионная бомбардировка не ускоряет травление, при низких ($T < 325$ К) – наблюдается явное стимулирование травления ионами, а электроны ускоряют рост фторидной пленки. При высоких температурах это проявляется в повышении скорости травления.

Травление сплавов WTi. Механизм травления этого сплава интересен тем, что один из его компонентов имеет нелетучие фториды или хлориды при низких температурах. Во фторсодержащей плазме активными частицами в травлении являются радикалы SF_5 и атомы фтора. Вследствие разной скорости травления фтором компонентов сплава на аррениусовских зависимостях скорости травления от температуры наблюдается излом при температурах около 350 К. Эта температура ниже температуры плавления фторида титана, но выше соответствующей температуры плавления фторида вольфрама. Но фторид преобладающего компонента (вольфрама) вовлекает в травление и титан, так как выше этой температуры сплав травится как единый материал и обогащения титаном на поверхности после травления не происходит. В то же время при $T < 350$ К на поверхности наблюдается обогащение титаном и увеличивается энергия активации и соответственно снижается скорость травления.

Во фтор-хлорсодержащей плазме скорость травления сплава WTi повышается, но остается существенно ниже по сравнению со скоростью травления титана и сплава во фторсодержащей плазме, хотя при низких температурах (< 320 К) они примерно одинаковы.

Травление алюминия. Алюминий – один из основных металлов, используемых в металлизации при изготовлении БИС и СБИС. Al не имеет летучих галогенидов при комнатной температуре, за исключением димера Al_2Cl_6 , температура возгонки которого составляет 297 К. Поэтому травление пленок алюминия осуществляют в плазме хлорсодержащих газов и их смесей: Cl_2 , CCl_4 , BCl_3 , Cl_2/CCl_4 , Cl_2/BCl_3 . Активными частицами, взаимодействующими с чистой поверхностью алюминия, являются атомы и молекулы хлора. Вероятности их реакций при комнатной температуре одинаковы и ионная бомбардировка их не ускоряет. Скорость травления не зависит от разности потенциалов между плазмой и поверхностью, мощности разряда. Основной продукт – Al_2Cl_6 . Травление изотропно. Однако поверхность пленок алюминия легко окисляется атмосферным воздухом. Поэтому в технологии, как правило, на практике травятся окисленные пленки. Окисленные пленки травятся преимущественно атомами хлора.

Анизотропия травления достигается за счет добавок газов (CCl_4 , BCl_3), генерирующих в плазме хлоруглеродные и бор-хлорные радикалы (CCl_x , $x=1\div 3$; BCl_x , $x=1\div 2$). Они осаждаются на поверхности, пассивируя ее, и удаляются, так же как и окисленные слои, за счет ионной бомбардировки.

Продукты травления переосаждаются на поверхности стенок реактора и частично на поверхности травимых образцов. Вследствие гигроскопичности хлоридов алюминия пары воды адсорбируются, вступая с ними в реакцию с образованием гидроксида алюминия. Это приводит к невоспроизводимости результатов и изменению свойств изделий вплоть до полного стравливания оставшихся участков пленки в БИС и СБИС во время хранения на атмосфере, даже под защитным покрытием. Поэтому необходим строгий контроль за примесью паров воды, а также меры по очистке и пассивированию поверхности после травления и защите изделий, чтобы исключить последующий контакт алюминиевых слоев с атмосферой.

Травление меди. Медные пленки травятся в хлорсодержащей плазме, поскольку хлориды более летучи, чем фториды. Частицами, активно взаимодействующими с поверхностью $\text{Cu}(100)$, являются атомы и молекулы хлора, причем вероятность взаимодействия обеих частиц практически одинакова даже при комнатных температурах. Ионная бомбардировка не влияет на скорость процесса.

В результате взаимодействия на поверхности образуется слой хлорида меди CuCl , толщина которого при комнатной температуре пропорциональна времени экспозиции. Единственным летучим продуктом является тример Cu_3Cl_3 , температура сублимации которого составляет 423°C . Поэтому возможны два варианта организации процесса:

- ◆ экспозиция поверхности при комнатной температуре с последующим нагреванием до температуры выше начала сублимации тримера до полного удаления хлорированного слоя;
- ◆ экспозиция поверхности при температуре, превышающей температуру сублимации. В этом случае скорость травления может изменяться в широких пределах за счет вариации температуры. В обоих вариантах травление изотропно.

Травление индия и галлия. Другие металлы III группы периодической системы (индий, галлий) и их соединения с элементами V группы (фосфором, мышьяком) также травят в хлорсодержащей плазме. Набор плазмообразующих газов в этом случае существенно больше – Cl_2 , CCl_4 , BCl_3 , Cl_2/BCl_3 , Br_2 , COCl_2 , CCl_2F_2 , PCl_3 , HCl , $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, CCl_4/O_2 . Анизотропия травления достигается за счет использования фтора и кислорода, поскольку фториды и окислы этих элементов нелетучи и удаляются ионным распылением.

Травление хрома. Плазмохимическое травление пленок хрома осуществляется в плазме смесей хлорсодержащих газов с кислородом. Поскольку галогениды хрома нелетучи, единственным возможным продуктом травления в газовой фазе является летучий оксихлорид хрома CrO_2Cl_2 . Оксид хрома травится в хлорсодержащей плазме $\text{Cl}_2 + \text{Ar}$, $\text{CCl}_4 + \text{Ar}$ со значительно большей скоростью, чем хром, за счет содержавшегося в пленке кислорода, связанного с хромом. Это приводит к высокой селективности травления оксида относительно хрома.

Травление оксидов металлов. Плазмохимическое травление оксидов металлов осуществляется только в тех случаях, когда образуются летучие оксифториды или оксихлориды (MoOF_4 , MoOCl_x ($x = 3 \div 4$), MoO_2Cl_2 , WOF_4 , WOCl_4 , ReO_2F_2 , ReOF_4). При плазмохимическом травлении за счет взаимодействия с нейтральными частицами травление изотропно, но могут достигаться высокие селективности по отношению к металлам, например:

$$S(\text{TiO}_2/\text{Ti}) = 5; S(\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}) = 8; S(\text{CrO}_2/\text{Cr}) > 20.$$

Травление остальных оксидов в плазме происходит за счет ионного распыления (ИТ или РИТ), поэтому осуществляется при низких давлениях ($P < 10$ Па) и больших потенциалах поверхности относительно плазмы (низкая частота электромагнитного поля ($f < 100$ кГц), автоматическое смещение или подача электрического потенциала от дополнительного источника). При этом возможно достижение анизотропии травления, но селективность снижается вследствие слабой зависимости вероятности травления ионами от массы.

Травление оксидов кремния. Травление двуокиси кремния (SiO_2) осуществляется во фторсодержащей плазме атомами фтора и фторсодержащими радикалами (CF_x , SF_5 и др.). При этом продуктами в газовой фазе являются SiF_4 и молекулы CO , SO , образующиеся путем окисления CF_x - и SF_5 -радикалов кислородом, содержащимся в материале. Поэтому адсорбции радикалов и пассивирования поверхности не происходит.

Скорость травления двуокиси во фторсодержащей плазме меньше скорости травления непассивированного кремния, поэтому, как правило, наблюдается высокая селективность травления кремния по отношению к SiO_2 . В случае пассивации поверхности кремния за счет осаждения полимерной пленки (например, в плазме C_2F_4 , C_3F_4 , C_4F_8 , C_3F_8) возможна полная остановка травления кремния. Тогда возможно достижение абсолютной обратной селективности – травления SiO_2 к Si , так как пленка на поверхности диоксида не образуется. Повышение селективности травления диоксида к кремнию возможно и при пассивации кислородом, поскольку в этом случае атомарный кислород окисляет поверхность

кремния до SiO_2 , скорость травления которого по крайней мере на порядок меньше, чем SiO_2 , и $S(\text{SiO}_2/\text{Si}) = 20 \div 30$. При высокой селективности травления диоксида оно становится и анизотропным, так как ионная бомбардировка ускоряет травление диоксида.

Моноксид кремния и кристаллический кварц можно травить путем ионной бомбардировки – при больших потоках и энергиях падающих ионов в режиме РИТ.

Травление нитрида кремния. Пленки нитрида кремния используются при изготовлении БИС и СБИС в качестве защитных слоев, в том числе и от радиационных повреждений. Они, так же как и диоксид кремния, травятся во фторсодержащей плазме атомами, фторсодержащими радикалами с выделением SiF_4 и N_2 в газовую фазу. Скорость травления, как правило, меньше, чем кремния, и $S(\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4) = 8 \div 10$. Положительное влияние на скорость травления нитрида оказывают добавки в плазмообразующий газ (CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8) водорода и углеводородов (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4), приводящие к ускоренному образованию легколетучего продукта NH_3 . При этом скорость травления нитрида резко увеличивается, а кремния – уменьшается за счет образования полимерных пленок. В результате наблюдается обратная селективность – $S(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}) = 35 \div 100$.

1.12.3. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Полимерные пленки широко используются в производстве изделий в микроэлектронике в качестве фоторезистов и резистивных слоев для электронной и рентгеновской литографии, для защитных покрытий готовых микросхем, а также в качестве вспомогательных слоев – планаризации рельефной поверхности перед нанесением металлических слоев и др. Поэтому сухое или плазмохимическое травление полимерных пленок представляет весьма важный элемент технологии.

Как правило, органические материалы травятся в кислородсодержащей плазме. Основными активными частицами являются атомы кислорода, а десорбируемыми продуктами деструкции – оксиды углерода (CO , CO_2), водород (H_2), H_2O и радикалы OH (при комнатной температуре), которые, взаимодействуя с водородом в объеме плазмы или вблизи поверхности, превращаются в пары воды. Для широкого круга полимерных фоторезистов скорость травления в кислородной плазме при одинаковых условиях меняется в небольших пределах – несколько десятков процентов. Энергия активации травления в большинстве случаев варьируется от 4 до 15 ккал/моль и зависит от параметров плазмы, а также состава и структуры полимера.

Фторсодержащие и полностью фторированные полимеры травятся со скоростями на порядок меньшими, чем углеводородные, и используются для повышения стойкости масок. Предварительная термообработка или ионная бомбардировка полимерных резистов может приводить к сшивкам полимерных цепей, что увеличивает стойкость полимеров в кислородсодержащей плазме. Этот эффект используется для создания негативных фоторезистов. В некоторых случаях предварительное облучение полимеров может приводить к структурным изменениям (обрывам цепей, боковых групп, образованию сшивок и т. п.), увеличивающим скорость травления, и используется для создания позитивных резистов.

Скорости травления почти всех исследованных полимеров увеличиваются при добавках в кислородсодержащую плазму фторуглеродных газов, в первую очередь за счет повышения скорости генерации атомов кислорода. С другой стороны, генерация атомарного фтора и фторирование углеродных атомов, в особенности боковых групп, приводят к дополнительному их отрыву. Остающиеся свободные связи на поверхности быстрее взаимодействуют с атомарным кислородом.

1.12.4. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ЕЕ РОЛЬ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ТРАВЛЕНИИ МАТЕРИАЛОВ

Как было показано в предыдущем разделе, плазмохимическая полимеризация на поверхности экспонируемых образцов играет важную роль в создании высокоселективных и высокоанизотропных процессов травления. Для оптимизации этих процессов необходимо знать механизмы плазмохимической полимеризации и согласовать ее роль с ролью активных частиц в травлении материалов. Для процессов травления важны механизмы полимеризации в галогенсодержащей, и в частности во фторсодержащей, плазме.

Значительный прогресс в изучении механизмов полимеризации во фторуглеродной плазме достигнут в результате разработки методов контроля потоков и энергий частиц, падающих на поверхность образцов.

Для регистрации потоков заряженных частиц используются различные варианты зондовых методов – тонкого зонда Ленгмюра, невозмущающего плазму, плоского зонда и их комбинации. Для регистрации нейтральных частиц – атомов и радикалов – используются спектроскопические методы, наиболее разработанные для галогенуглеродной плазмы. Привлекаются данные о механизмах и скоростях газофазных реакций для определения потоков различных частиц на поверхности растущих полимерных пленок.

Скорость роста полимерной пленки во всех исследованных случаях существенно зависит от потока ионов при неизменных прочих потоках частиц (радикалов, УФ-квантов, стабильных ненасыщенных соединений).

Встраивание ионов, как правило, не дает значительного вклада в рост пленки. В случае фторорганических соединений (перфторциклобутана) скорость роста полимера увеличивается при увеличении электронной бомбардировки поверхности. Однако для роста полимера необходима бомбардировка нейтральными частицами, а именно различными и, особенно, тяжелыми ненасыщенными радикалами. Наиболее приемлемой для объяснения полученных данных в углеводородной и фторуглеродной плазме оказалась активационно-рекомбинационная модель. Согласно этой модели, ионная бомбардировка поверхности или ион-электронная рекомбинация на поверхности приводят к созданию на ней свободных центров роста – ненасыщенных валентностей, к которым присоединяются радикалы, имеющие от одной до нескольких свободных валентностей. Гибель свободных центров может происходить в результате присоединения атомов водорода или галогена, в частности фтора, а также вследствие взаимной рекомбинации центров.

Экспериментально показано, что скорость полимеризации во всех исследованных случаях сильно падает по мере увеличения температуры поверхности. Объяснение этого факта в активационно-рекомбинационной модели вызывает наибольшие затруднения. Привлекаются соображения о сложной структуре поверхности, в результате чего с увеличением температуры увеличивается скорость взаимной рекомбинации свободных центров, а также об ускорении с ростом температуры взаимной рекомбинации поверхности центров и десорбции пришедших радикалов до их полной термализации после присоединения к центрам роста. Кроме того, эксперименты показали, что ионная бомбардировка приводит не только к ускорению роста. В случае галогенуглеродов при больших энергиях ионов в бедных смесях фторуглеродов с инертными газами наблюдается травление полимера в результате ионной бомбардировки, приводящее к прекращению роста и даже уменьшению массы ранее полученного полимера. Этот процесс также зависит от температуры поверхности. Скорости отдельных элементарных актов сложного процесса, которым является плазмохимическая полимеризация, зависят от температуры поверхности и ее электрического потенциала.

Релаксационные исследования подтвердили активационную модель для ряда исследованных углеводородных и галогенуглеродных газов. При этом показано, что время жизни активных центров на поверхности достигает нескольких секунд. В первоначальной модели предполагалось, что образование активных центров является результатом выделения энергии только при рекомбинации ионов на поверхности. Однако в дальнейшем было показано, что скорость их образования в галогенсодержащей плазме зависит от кинетической энергии ионов.

Активационно-рекомбинационная модель полимеризации подтверждена путем математического моделирования газофазных и гетерофазных реакций в плазме смесей метана с инертными газами, а также в галогенуглеродной плазме (C_2F_4 , C_3F_6 , $\alpha-C_4F_8$). Использование результатов детального экспериментального исследования механизмов газофазных реакций и закономерностей процесса полимеризации в плазме $\alpha-C_4F_8$, а также математического моделирования этих процессов показало, что первичный распад фторуглеродов происходит в результате однократных столкновений электронов с молекулами по ряду параллельных каналов, включающих образование стабильных ненасыщенных молекул, моно- и бирадикалов и атомарного фтора. Атомарный фтор вступает в быстрые реакции диспропорционирования с ненасыщенными фторуглеродами, разлагая их на более легкие радикалы, что значительно снижает его концентрацию и гибель свободных центров на поверхности. Вторичные реакции радикалов (рекомбинации, диспропорционирования с участием бирадикалов) приводят к образованию более тяжелых ненасыщенных стабильных продуктов, концентрация которых проходит через максимум в зависимости от времени пребывания газа в плазме вследствие диссоциации электронным ударом и диспропорционирования. Вторичные реакции монарадикалов приводят к образованию насыщенных фторуглеродов, не участвующих в полимеризации, концентрация которых растет пропорционально времени пребывания частиц в плазме (t_p). Вследствие вторичных реакций с участием радикалов в плазме синтезируются более тяжелые молекулы и радикалы (C_nF_m , $n = 5 \div 11$), чем исходные молекулы. Основной вклад в скорость роста полимерной пленки при $t_p > 50$ мс на поверхности дает встраивание нейтральных тяжелых радикалов C_4-C_8 на активные поверхностные центры. Вклад более легких радикалов увеличивается по мере уменьшения времени пребывания частиц в плазме ($t_p < 20$ мс). Активные центры на поверхности образуются за счет ионной и электронной бомбардировки поверхности и гибнут при присоединении атомов фтора и монарадикалов. Процесс полимеризации продолжается и при прекращении разряда (при импульсной модуляции тока), что обеспечивается вкладом бирадикалов. Большой вклад бирадикалов, в первую очередь CF_2 и C_2F_4 , в модулированной плазме приводит к резкому изменению структуры и состава полимерных пленок, которые приближаются к составу и структуре тефлона. Этому способствует и отсутствие ионной бомбардировки поверхности в паузе тока. Тогда как при больших временах пребывания, характерных для стационарной плазмы, используемой в травлении материалов, полимер является сильно сшитым, а состав соответствует $C:H = 1:1,2 \div 1:1,8$.

Описанные выше закономерности и механизм полимеризации во фторсодержащей плазме в общих чертах аналогичны описанным ранее для углеводородной плазмы. Основываясь на аналогиях в поведении углеводородов и фторуглеродов, можно считать, что они будут проявляться и в случае хлоруглеродной плазмы.

Во всех случаях травления материалов в плазме фтор- и хлоруглеродных газов и их смесей с углеводородами описанные закономерности и механизмы полимеризации можно использовать для оптимизации процессов травления, в частности в достижении анизотропии травления.

Состав плазмы должен выбираться из тех соображений, чтобы скорости осаждения полимерных пленок на травимых материалах превышали скорости их травления в условиях плазмы при отсутствии ионной бомбардировки, но были меньше скорости ионно-стимулированного травления осаждаемого полимера. В этом случае на боковых поверхностях рельефа, не подверженных ионной бомбардировке, будет осаждаться полимерная пленка, пассивирующая поверхность и блокирующая травление материала подложки. На поверхностях, бомбардируемых ионами (дно рельефа), падающими по линиям электрического поля – перпендикулярно поверхности образцов, пленка осаждаться не будет, и скорость травления будет соответственно выше. Таким образом, будет осуществляться направленное травление поверхности в направлении, перпендикулярном ей при отсутствии бокового подтравки материала под маску, т. е. высокоанизотропное травление.

После достижения требуемой геометрии рельефа в случаях анизотропного плазмохимического травления в полимеризующейся плазме необходимо вводить операцию изотропного травления полимерной пленки с целью удаления ее с боковых поверхностей и точного воспроизведения размеров и поверхностных свойств материалов.

Необходимо отметить, что общей особенностью протекания процессов травления неорганических соединений в плазме является образование на поверхности травимых материалов слоев нелетучих продуктов (пассивация) в результате взаимодействия с углеродсодержащими радикалами (полимеризация) и с кислородом, а также в результате переосаждения на поверхности травимых материалов продуктов распыления материалов стенок и электродов ионной бомбардировкой. Эти нелетучие продукты удаляются только за счет последующей ионной бомбардировки пассивированной поверхности, что и составляет основу для разработки анизотропных (направленных) процессов травления для создания элементов рельефа с отвесными стенками. Используется тот факт, что потоки ионов падают на поверхность по силовым линиям электромагнитных полей и при бомбардировке удаляют пассивирующие слои с горизонтальных участков поверхности, оставляя их там, куда бомбардирующие ионы не попадают.

Кроме того, выявлено, что различные материалы травятся неодинаково разными частицами, что составляет основу для изменения селективности травления разных слоев материалов по отношению друг к другу с целью направленного формирования необходимых структур на поверхности. Ионная бомбардировка оказывает многостороннее воздействие на поверхность, ускоряя диффузию галогенов и кислорода вглубь материала, разрывая связи и ускоряя реакции в теле, распыляя нелетучие продукты. Результат существенно зависит от конкретной системы.

Поэтому в большинстве случаев травления неорганических материалов в плазме, особенно в случаях анизотропного и селективного травления, требуются дополнительные операции очистки поверхности, удаления дефектов структуры, вносимых в материалы в результате бомбардировки различными частицами плазмы (в том числе встроенный заряд, образование нарушенных слоев, внесение примесей и т. д.). Эти операции осуществляются различными способами, например путем отжига материалов нагреванием до высоких температур (до 1000°C) в вакууме и в атмосферах различных газов.

В заключение необходимо отметить, что плазмохимические методы травления различных материалов в сочетании со стимулированными плазмой процессами осаждения различных слоев позволили создать полностью замкнутые сухие методы создания сложных изделий микроэлектроники – СБИС и сверхбыстродействующих схем. Этот комплекс методов уже используется и в других областях техники – при создании миниатюрных сенсоров – чувствительных приборов обнаружения примесей в газах и других средах, датчиков, микродвигателей, в электронике, электротехнике, микроинженерии. Области применения их непрерывно расширяются, и этот процесс в ближайшее время будет протекать с ускорением.

1.12.5. ЖИДКОСТНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ

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 (E) и допуском (ΔT) (рис. 1.12.2). Из рисунка видно, что суммарное изменение размера при литографии E обусловлено искажением изображения в резистивной маске ($0,1 \text{ мкм}$), уходом размера в резисте ($0,5 \text{ мкм}$) и уходом окончательного размера в процессе травления $1,0 \text{ мкм}$ с допуском в $1,0 \text{ мкм}$.

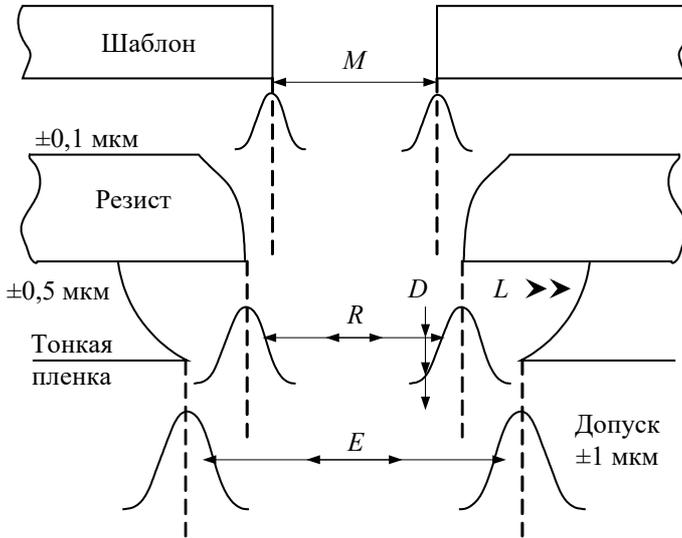


Рис. 1.12.2. Изменение размеров при переносе изображения из резистивной маски на подложку с помощью изотропного травления

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 (рис. 1.12.3), для которого характерно большое боковое подтравливание (L), пришлось заменить газофазным анизотропным травлением (рис. 1.12.4).

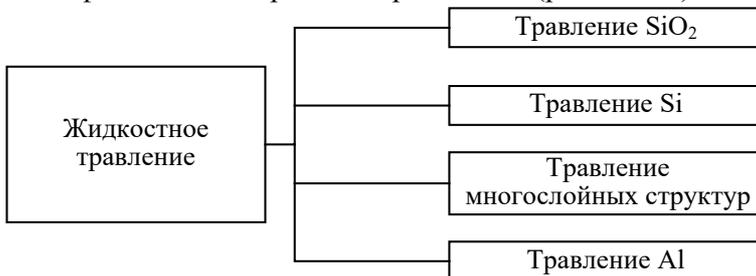


Рис. 1.12.3. Жидкостное химическое травление

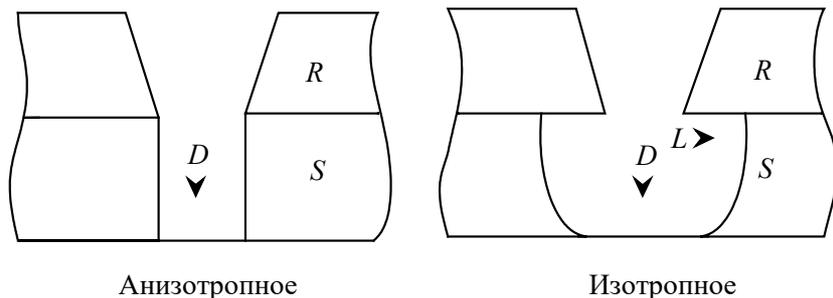


Рис. 1.12.4. Анизотропное (слева) и изотропное (справа) травление:
 R – резист; S – подложка

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.

Используя жидкостное травление или недавно разработанный и более 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.

Для компенсации подтравливания при изотропном жидкостном травлении размеры элемента на фотошаблоне следует уменьшать. На рис. 1.12.5 показана компенсация размера окон в шаблоне для разных степеней анизотропии

травления. Для обычного изотропного травления $D/L=1$ (без разрушения резиста и при хорошей адгезии).

Для получения линии шириной 1 мкм при умеренно анизотропном травлении ($D/L=3$) изображение в резисте следует делать на 0,2 мкм меньше 1 мкм, а ширина элемента на шаблоне (M) должна быть увеличена примерно на 0,05–0,1 мкм для компенсации ухода размера при формировании резистивной маски. Если же $D/L=10$, то полоса шириной 1 мкм может быть подтравлена через резистивное окно шириной 0,7 мкм. Разница в характеристиках компенсации размера изображения в резисте для сухого и жидкостного травления Si_3N_4 ясно видна на рис. 1.12.6.

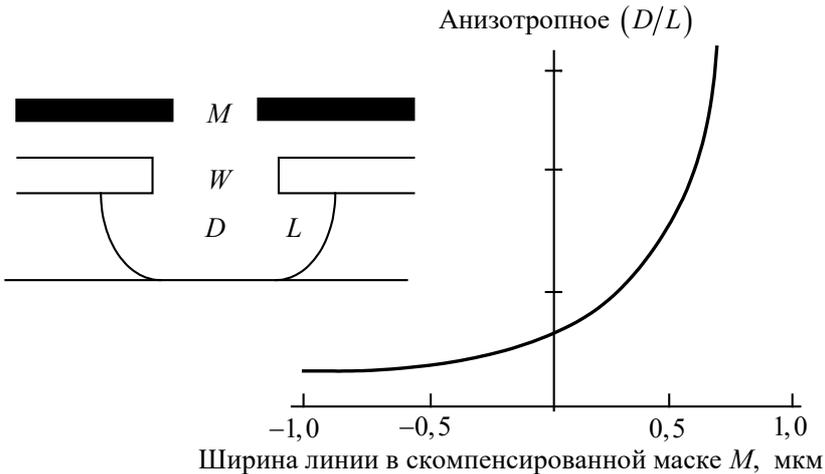


Рис. 1.12.5. Связь компенсации (уменьшение размеров окон в маске), необходимой при изотропном и анизотропном ($D/L > 2$) травлении

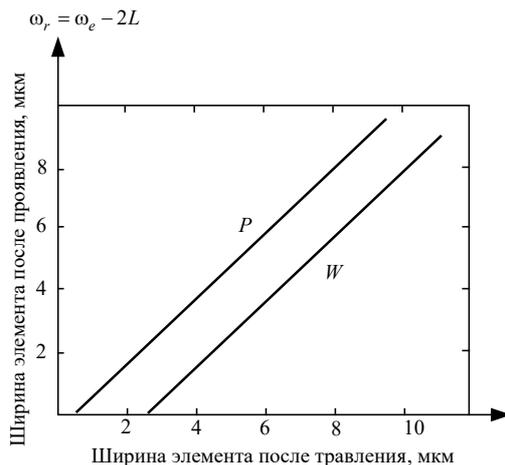


Рис. 1.12.6. Сравнение жидкостного (W) и плазменного (P) травления; в обоих случаях травление производится через маску Si_3N_4 толщиной 0,25 мкм

1.12.6. ТЕРМОДИНАМИКА ТРАВЛЕНИЯ

С точки зрения химии, процесс травления можно представить схемой твердая фаза + травитель, при этом к твердой фазе относят кремний, его оксиды и нитриды и многие металлы. Для соединений внутри кристалла обычно применяют Al и его сплавы с Si и Cu, причем основным материалом для первого уровня металлизации является Al (табл. 1.12.1). 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 ближний и дальний порядок. Поскольку травление переводит упорядоченные структуры в неупорядоченные, термодинамические соображения о поведении свободной энергии F системы должны учитывать изменения как энтропии $+\Delta S$, так и энтальпии H (теплоты растворения или испарения):

$$F = H - T \cdot S.$$

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

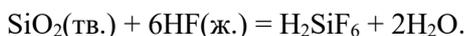


Таблица 1.12.1.

Материалы полупроводниковой электроники

Проводники	Ag, Al, Au, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Pt, Ta, Ti, W
Полупроводники	Si, Ge, GaAs
Диэлектрики	SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , резист, полиимид

Преодоление короткодействующих сил в аморфном 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. 1.12.2).

Таблица 1.12.2.

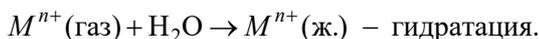
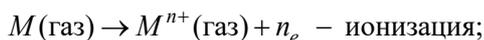
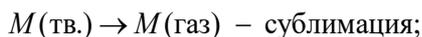
Влияние ориентации на травление кремния

Кристаллографическая плоскость	Относительное число свободных связей	Относительная скорость травления
(111)	0,58	0,62
(110)	0,71	0,89
(100)	1,00	1,00

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

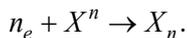


Реакция эта трехстадийная:



Изменение энтальпии при сублимации и ионизации положительно (эндотермические реакции), но гидратация экзотермична (отрицательное H). 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, ионы металла переходят в раствор (рис. 1.12.7), и образец приобретает отрицательный заряд. Метал образует, таким образом, свой собственный анод, и ионы M^{n+} притягиваются к нему, формируя двойной электрический слой (слой Гельмгольца). Разность потенциалов в нем называется *абсолютным электродным потенциалом*. Стандартные окислительные и восстановительные потенциалы можно найти в литературе по

электрохимии. На катоде происходит уравнивающее окисление, и катодную реакцию в растворе можно записать следующим образом:



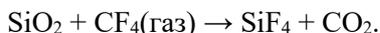
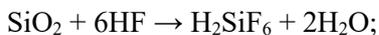
Итоговое приращение свободной энергии ΔF составляет:

$$\Delta F = -n\Phi\Delta E,$$

где ΔE – разность анодного и катодного потенциалов, а Φ – число Фарадея. Величина изменения свободной энергии зависит от:

- чистоты металла, его кристаллической структуры, наличия напряжений, метода осаждения и состава примесей;
- активности ионов металла в растворе;
- ионной силы электролита;
- температуры;
- состава растворителя.

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



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

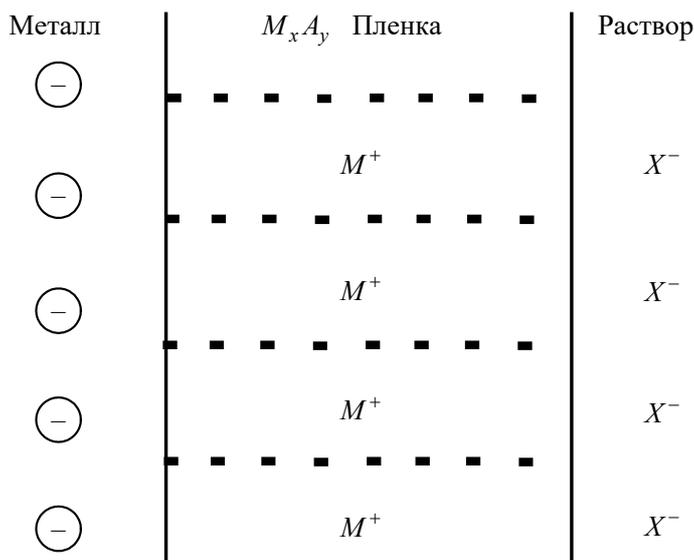


Рис. 1.12.7. Двойной слой Гельмгольца на границе металла в равновесии с ионами металла в жидкой фазе (M^+) и анионами (X^-)

1.12.7. 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 ΔH_{ads} ;
- 3) реакция на поверхности ΔF ;
- 4) десорбция продуктов ΔH_{var} ;
- 5) перенос продуктов.

Самый медленный этап определяет скорость реакции. В реакциях низшего порядка:

$$\text{скорость} = k - \text{нулевой порядок};$$

$$\text{скорость} = kE - \text{первый порядок},$$

скорость зависит от концентрации травителя (E) 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.

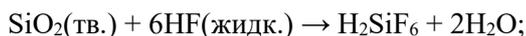
Рассмотрим механизм переноса для двух основных типов реакций – диффузионно-контролируемых и ограниченных скоростью реакции. Вообще говоря, в процесс травления могут быть вовлечены все три агрегатных состояния вещества:

- 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



зависит от диффузии взаимодействующих веществ:



Пусть r есть соотношение молярных объемов:

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

где m и M – 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. 1.12.8). Поскольку продукт не препятствует проникновению травителя, скорость травления определяется скоростью реакции травителя с твердой поверхностью. 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. 1.12.9) и слой Гельмгольца, необходимо учитывать также присутствие электрического поля.



Рис. 1.12.8. Продукт (R) неплотно покрывает поверхность, и реагент (P) имеет к ней доступ

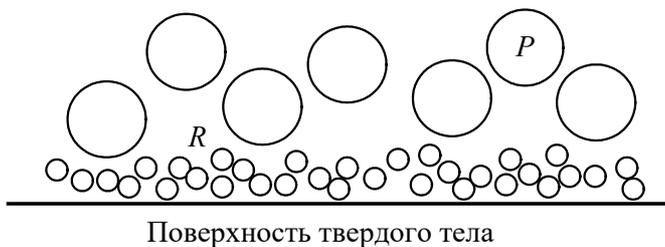


Рис. 1.12.9. Продукт (R) полностью покрывает поверхность травления блокирует доступ к ней реагента (P)

Основные диффузионные модели были разработаны Фиком. Фундаментальным является предположение о том, что процессы диффузии и теплопроводности описываются одним и тем же типом уравнений. У поверхности твердого тела существует градиент концентрации (рис. 1.12.10). 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 :

$$dM/dt = -DSdC/dx,$$

где D – коэффициент диффузии, имеющий размерность $\text{см}^2/\text{с}$ (аналогично коэффициенту теплопроводности). Предполагается, что поперечная площадка (S) не меняется в процессе травления. При жидкостном травлении, однако, обычно происходит отрывание резиста, что ведет к увеличению S . При ионно-плазменном или реактивно-ионном травлении может происходить эрозия резиста.

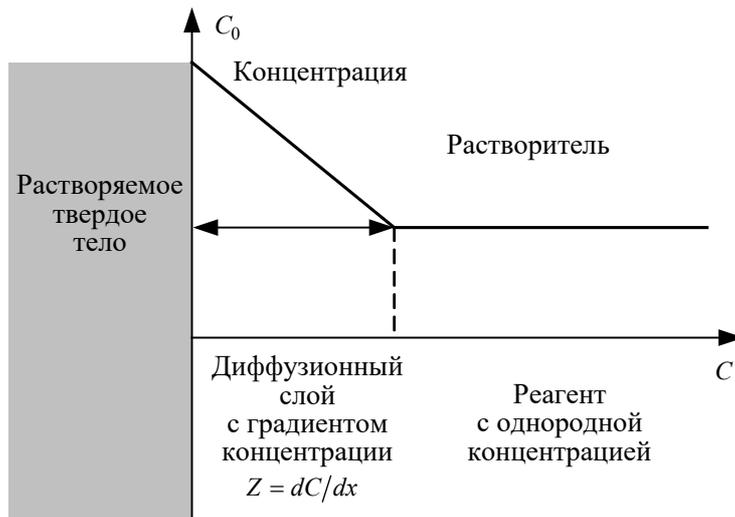


Рис. 1.12.10. Растворение твердого тела в жидком травителе; растворенные молекулы диффундируют сквозь насыщенный слой в область меньшей концентрации

1.12.8. ЖИДКОСТНОЕ ТРАВЛЕНИЕ

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

Травление SiO_2 . 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 SiO_2 из тетраэдров SiO_4 . В процессе реакции травления элементарный фтор может легко замещать атом O в SiO_2 , 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 SiO_2 , применяемых в полупроводниковой электронике:

- 1) хорошая диэлектрическая изоляция;
- 2) барьер для диффузии и ионной 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.

Из-за внутренних напряжений оксиды, осажденные различными способами, имеют различия в строении ближнего порядка, которые влияют на скорость травления (табл. 1.12.3).

Таблица 1.12.3.

Скорости травления SiO_2 в буферном растворе (7:1)HF

Метод получения оксида	Относительная скорость травления (мкм/мин)
Термоокисление в парах воды	1,0
Анодный рост	8,5
Пиролитический	3–10
Распыление	0,5
Легированный оксид	3–5

Травление SiO_2 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 маски из Si_3N_4 (рис. 1.12.11). Косые кромки получают при использовании 30:1 (по весу) раствора NH_4F в HF. Ухудшение адгезии резиста или, наоборот, его хорошее сцепление (Si_3N_4) с поверхностью SiO_2 может привести к возникновению двух различных профилей травления. Химия травления SiO_2 включает нуклеофильное воздействие фторидных групп на связи Si–O. В буферном растворе HF (7 частей 40% NH_4F к одной части концентрированной HF) доминируют два типа частиц.

В случае б травление в смеси 30:1 NH_4F /HF проводилось через маску фоторезиста:

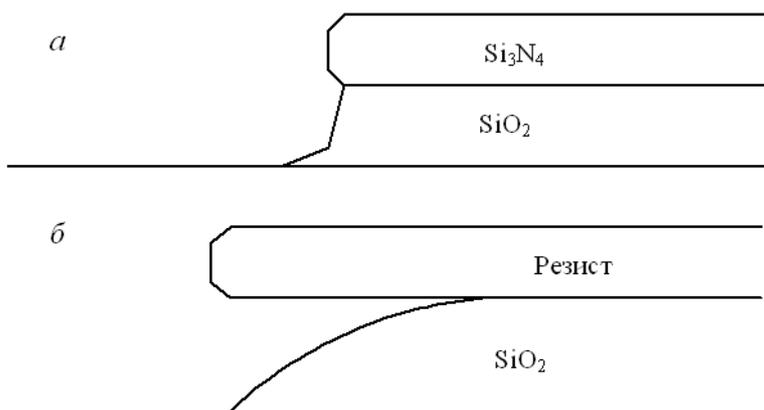


Рис. 1.12.11. Профили, полученные при использовании жидкостного травителя 6:1 NH_4F /HF с различными масками:

a – маска Si_3N_4 ; б – фоторезистная маска

Основной частицей в буферном растворе HF является HF_2^- . Эта система чувствительна к перемешиванию и, скорее всего, является диффузионно-контролируемой. На рис. 1.12.12 представлена линейная зависимость скорости растворения от концентрации HF_2^- и HF. Таким образом, скорость уменьшения толщины SiO_2

$$d(\text{SiO}_2)/dt = A(\text{HF}) + B(\text{HF}_2^-) + C,$$

где A , B и C – постоянные, при 25°C равные 2; 5 и 9,7 соответственно.

Неразбавленный раствор HF диссоциирует только до 10^{-3} , и скорость травления в нем примерно в 4 раза меньше (0,925 мкм/мин). Незабавленный раствор HF является также хорошо проникающим веществом, и поэтому он легко диффундирует сквозь резистную пленку, создавая в ней каналы и случайные отслоения от подложки.

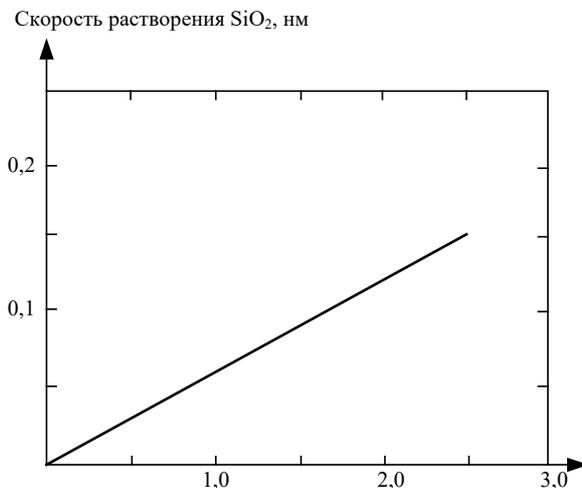
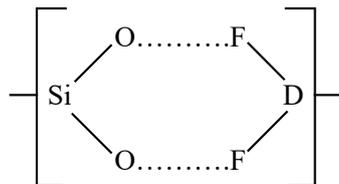
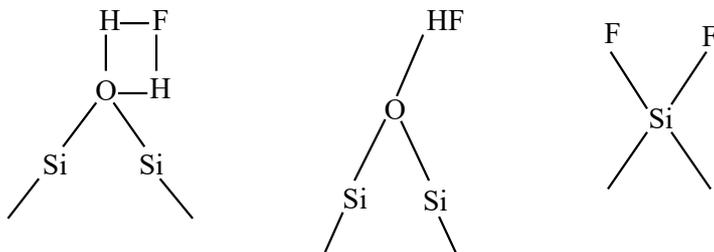


Рис. 1.12.12. Линейность скорости растворения SiO_2 при 23°C

Можно представить, что атака бифторидным ионом поверхности диоксида кремния включает промежуточное состояние.



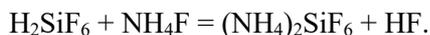
Во взаимодействии HF с оксидом кремния участвуют, вероятно, поверхностные состояния.



В конце концов фтор замещает кислород. Атомы водорода присоединяются к атому кислорода на поверхности SiO_2 , а в координационную сферу SiF_4 включаются два или более ионов фтора, так что в растворе образуется SiF_6^{2-} . Окончательно реакция травления может быть представлена так:



Обнаружено, что при добавлении NH_4F и H_2F_6 к буферному раствору HF скорость травления увеличивается благодаря образованию HF_2^- . При этом накопление H_2SiF_6 конкурирует с процессом образования осадка $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:



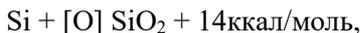
Добавление более сильных нуклеофильных веществ (NH_4Cl , Br^- , I^-) ведет к увеличению скорости (табл. 1.12.4), что свидетельствует о развитии процесса через нуклеофильное смещение.

Таблица 1.12.4.

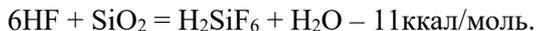
Влияние галогена на скорость травления SiO_2

Буферный ион	Скорость травления (нм/с)
F^-	1,0
Cl^-	2,0
Br^-	2,3
I^-	3,3

Травление кремния. Травление кремния включает стадию окисления:



и последующее травление SiO_2 :



В травителе HF/HNO_3 происходит реакция



Для растворения каждого атома Si требуется две молекулы HNO_3 и шесть молекул HF . Если реакция контролируется диффузией, то максимальная скорость травления должна достигаться при молярном соотношении HNO_3 и HF , равном 1:3. Анализ зависимости Аррениуса для травления Si в HF/HNO_3 обнаруживает излом (рис. 1.12.13), 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 управления вязкостью добавляется ледяная уксусная кислота (рис. 1.12.14).

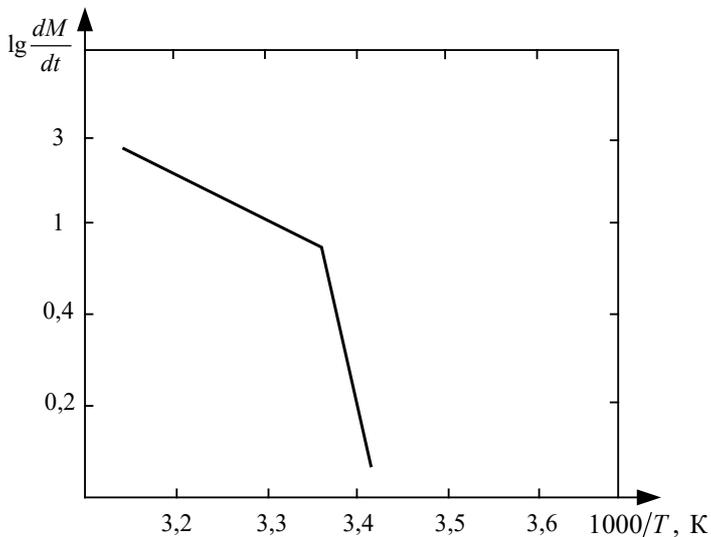


Рис. 1.12.13. Зависимость скорости травления dM/dt от величины $1000/T$ при травлении Si в HNO_3/HF

При изотропном травлении кремния используются маски из нетравящихся металлов, Si_3N_4 или SiO_2 (иногда для неглубокого травления). Резист используется редко, так как HF и HNO_3 быстро проникают через пленку. Для травления кремния использовались также щелочные травители:



Этилендиамин, гидразин и OH^- действуют как окислители, а пирокатехин и спирты – как комплексообразующие агенты для SiO_3^+ . Кроме того, водород может замедлить травление поликремния. Для удаления H_2 с поверхности добавляют ПАВ.

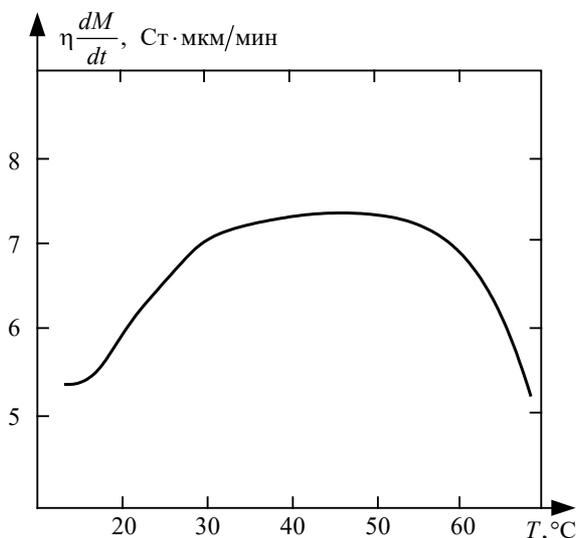


Рис. 1.12.14. Зависимость произведения вязкости на скорость травления ($\eta \cdot dM/dt$) от температуры для травления Si при использовании ледяной уксусной кислоты в качестве загустителя

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 $\langle 100 \rangle$ – ориентированного среза кремния для анизотропного травления – заключается в том, что это единственная из основных плоскостей, в которой плоскости $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 211 \rangle$ 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 $\langle 100 \rangle$ скорость травления в 100 раз выше, чем в направлении $\langle 111 \rangle$. На рис. 1.12.15 показан пример преимущественного травления канавки ($54,7^\circ$) в пересечении $\langle 110 \rangle / \langle 100 \rangle / \langle 111 \rangle$ смесью КОН и изопропанола при 85°C . КОН и изопропанол являются травителями с соотношением скоростей травления 55:1 для направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$.

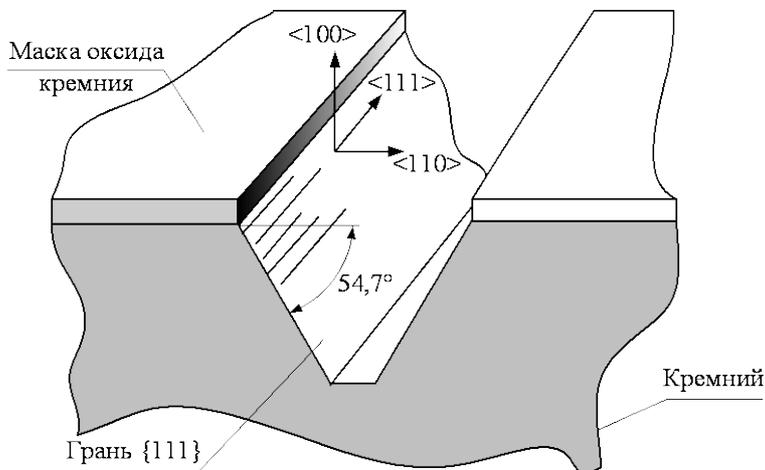


Рис. 1.12.15. Преимущественное травление кремния вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$

При добавлении к травителю спиртов, которые адсорбируются преимущественно на плоскости $\langle 111 \rangle$, 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. 1.12.16, табл. 1.12.5).

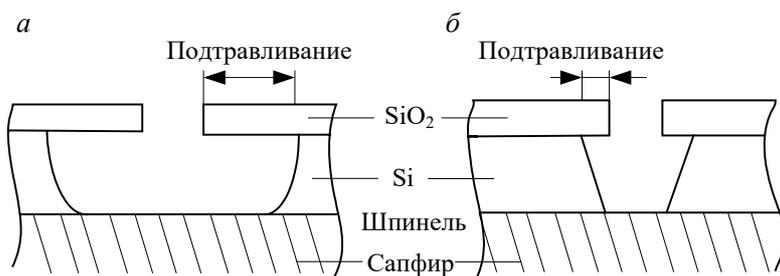


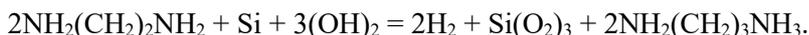
Рис. 1.12.16. Жидкостное травление эпитаксиального кремния:
а – анизотропное; б – изотропное

Таблица 1.12.5.

Изотропное и анизотропное травление кремния

Травитель	Скорость травления, мкм/мин			Подтравливание (мкм/сторону) ¹		
	PS	ES	BS	PS	ES	BS
Изотропный ²	3	4	4	1,5 <i>d</i>	1,5 <i>d</i>	1,5 <i>d</i>
Изотропный ³	0,8	0,6	0,5	1,0 <i>d</i>	1,0 <i>d</i>	1,0 <i>d</i>
Анизотропный ⁴	0,7	0,9	1,1	(0,1–1,0) <i>d</i>	<0,1 <i>d</i>	<0,1 <i>d</i>

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



При добавлении к реагентам 1000 ppm (1 ppm = 1 часть 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.

Эффективность сглаживания поверхности поликремния в смеси КОН и спирта зависит от содержания воды в травителе. В безводных спиртах получают изотропные профили. Степень анизотропии определяется содержанием воды в травителе (рис. 1.12.17). Изотропные травители для кремния перечислены в табл. 1.12.6. Краткие сведения об анизотропных травителях для кремния приведены в табл. 1.12.7.

¹ *d* – глубина травления.

² HNO₃ (65%)/HF (40%)/NaNO₂ = 95/5 мл/г.

³ HNO₃ (65%)/H₂O/HF (40%) = 100/40/6 мл.

⁴ КОН/H₂O/*n*-пропанол = 15 г/50/15 мл.

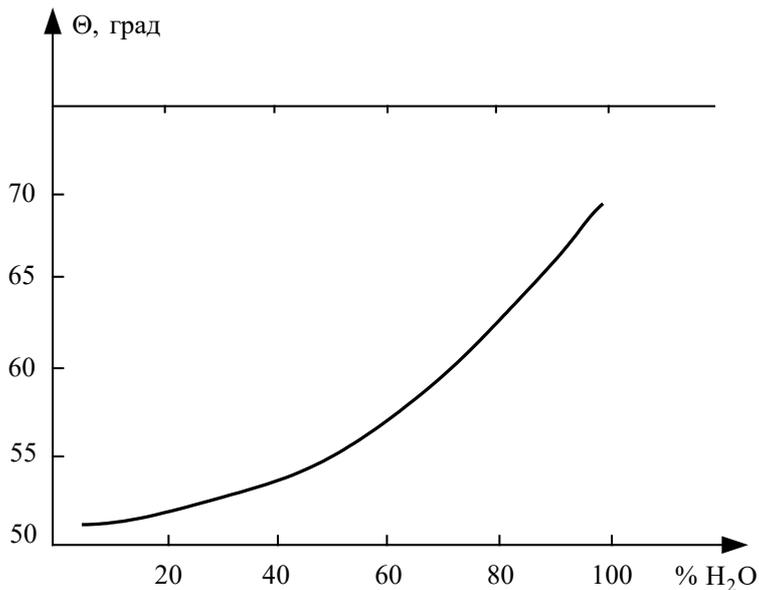


Рис. 1.12.17. Зависимость угла травления поликремния Θ от содержания воды в травителе KOH/спирт/H₂O

Таблица 1.12.6.

Изотропные травители для кремния

Травитель	Применение
HF, HNO ₃ , CH ₃ COOH	Все разновидности Si
HF, HNO ₃ , CH ₃ COOH	Низкоомный Si
HF, KMnO ₄ , CH ₃ COOH	Эпитаксиальный Si
HF, HNO ₃ , H ₂ O ₂ +NH ₄ OH	Удаление примесей Cu
HF, HNO ₃ , CH ₃ COOH	<i>p-n-p</i> -многослойные структуры
HF, HNO ₃	<i>p-n-p</i> -многослойные структуры
NH ₄ F, H ₂ O ₂	Минимальное подтравливание
HF, HNO ₃ , I ₂	Общее травление
HF, HNO ₃ , CH ₃ COOH	Подтравливание плоскости (100)
HNO ₃ , HBF ₄ , NH ₄ BF ₄	Маска из резиста AZ-1350
NH ₄ F, H ₂ O ₂ , NH ₄ HPO ₄	Скорости травления, Si/ФСС=2/1
KOH + спирт	Поликристаллический Si

Таблица 1.12.7.

Анизотропные травители для кремния

Травитель	Применение
Этилендиамин, пирокатехин, H ₂ O	<100>
Этилендиамин, пирокатехин	SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , выявление точечных проколов
Гидразин, ИПС, H ₂ O	100, Al-маска
KOH, sec-спирты	<100>
KOH, этиленгликоль	Текстурирование элементов солнечных батарей
Диамины, KOH, ИПС	Не разрушается Al
KOH, ИПС, H ₂ O	<100>
R ₃ N + OH, ИПС, H ₂ O	<100>
R ₃ N + OH, поверхностно-активное вещество	H ₂
R ₃ N + OH	Устранение Na ⁺ из травителя
H ₃ PO ₄ + следы As ₂ O ₃	n-тип
CuF ₂ , маска из резиста AZ-1350	Электролитическое травление

Травление многослойных структур и нанокompозитов. 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 сэндвича 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 180°C. Столь жестких условий ни один из органических резистов не выдерживает. Травление Si₃N₄ в HF происходит по тому же закону, который определил Джадж для травления SiO₂:

$$\text{Скорость травления} = A(\text{HF}) + B(\text{HF}_2^-) + C.$$

Керн и Деккерт всесторонне рассмотрели травление Si₃N₄. В HF можно получить равные, но небольшие – около 10 нм/мин – скорости травления Si₃N₄ и SiO₂:

- ◆ подбором температуры;
- ◆ подбором соотношения HF/HF₂⁻.

Скорость травления оксида можно снизить до 10 нм/мин, разбавляя 10% плавиковую кислоту. При низкой концентрации HF растворение SiO₂ лимитируется не скоростью реакции, а диффузией (4 ккал/моль). Подбирая температуру смеси фосфорной или фтороборной кислоты, 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.

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 NH_4F . Типичные края профилей травления в $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ показаны на рис. 1.12.18.

В другом подходе, включающем в себя обратное травление, используется слой вольфрама, нанесенный поверх $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ и прорисованный через резистную маску. Сначала подтравливается слой оксида, затем удаляется W, и слой Si_3N_4 профилируется через оксидную маску с требуемой топологией. Компромиссным составом для травления сэндвича резист/ Si_3N_4 /боросиликатное стекло является смесь 70% H_3PO_4 , 29% глицерина и 1% HBF_4 при температуре 103°C . При более высоких концентрациях HBF_4 наблюдается быстрая эрозия резистов KTRF и AZ-1350.

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

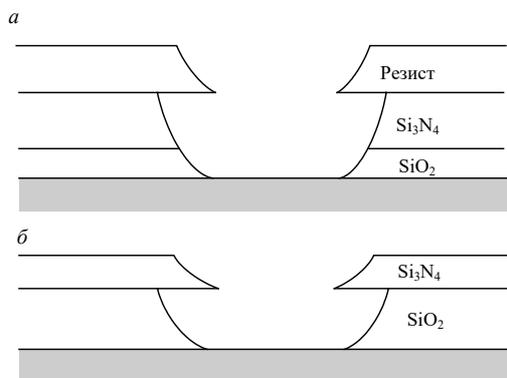


Рис. 1.12.18. Травление сэндвича $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$:
a – большая скорость травления SiO_2 ; *б* – изотропное травление с одинаковыми скоростями

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

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

$$F = -n\Phi E,$$

где F – свободная энергия; E – разность потенциалов окисления и восстановления (табл. 1.12.8).

Таблица 1.12.8.
Металлы и окислители

Металл	Окислитель	Металл	Окислитель
Al	F ₂	Sn	Br ₂
Zn	H ₂ O ₂	Cu	HNO ₃
Cr	MnO ₄ ⁻	Ag	Fe ²⁺
Ni	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Au	I ₂

Жидкостное травление Al изотропно и сопровождается уходом края профиля травления 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 (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.

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 H₂, 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.

Преимущественная адсорбция газообразных продуктов на боковой стенке ограничивает боковое подтравливание. Неожиданным применением адсорбции пузырьков явилось ее использование для сглаживания краев

профиля при травлении железоникелевых пленок в HNO_3 (рис. 1.12.19). Как только начинается процесс травления, пузырьки окиси азота собираются вдоль боковой кромки. Адсорбированный промежуточный продукт NO_2 действует как сильный окислитель при травлении металла, и травление в боковом направлении ускоряется. Адсорбция газов на боковой стенке использовалась также для снижения бокового подтравливания Al при его травлении в H_3PO_4 . Снижение давления в камере травления с 10^5 до 10^3 Па приводило к уменьшению подтравливания с 0,8 до 0,4 мкм. На боковой стенке образовывался эффективный диффузионный барьер в результате адсорбции на ней мелких пузырьков водорода.

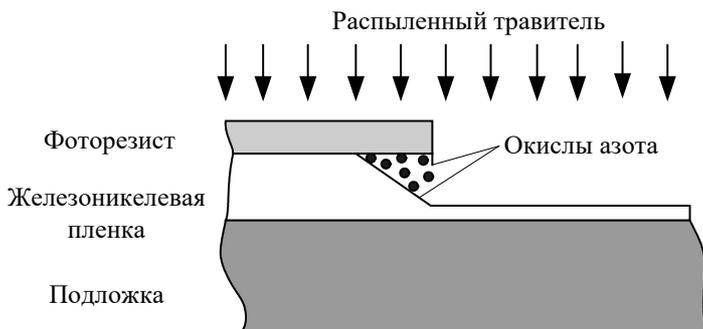


Рис. 1.12.19. Образование пузырьков во время жидкостного травления пленки железоникелевого сплава

Для снижения бокового подтравливания Al с 1,0 до 0,25 мкм было предложено несколько травителей (табл. 1.12.9), содержащих добавки сахарозы (полиспирта) и ПАВ.

Таблица 1.12.9.

Травители для алюминия

Травитель	Резист*	Применение
Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , K_3FeCN_6	ДХН, АК	Уменьшение подтравливания до 0,5 мкм
K_3FeCN_6	АК	Минимизация количества пузырьков
H_3PO_4 , HClO_4 , H_2O , ПАВ	ДХН, АК	Уменьшение подтравливания
H_3PO_4 , HNO_3 , ПАВ, сахароза	АК	Подтравливание 0,25 мкм
HCl	АК	Все гальванически осажденные металлы, включая Al; травление распылением электролита, устранение подтравливания
HCl , HNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		Устранение неоднородности травления Al/Cu

*АК – циклокаучук с азидами, резисты типа КТFR; ДХН – новолак с хинондиазидами, резисты типа AZ-1350.

Щелочь, изопропанол		Универсальный травитель
ДНХ-проявитель		Al разрушается при достаточной концентрации проявителя

Некачественное травление Al обусловлено несколькими факторами:

- недопроявленный резист;
- неравномерность толщины;
- напряжения в пленках поверх ступенек;
- гальваническое ускорение травления из-за наличия преципитатов Al–Cu;
- неравномерность толщины окисла;
- нестабильность температуры ($> \pm 1^\circ\text{C}$).

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/ HNO_3 .

Вследствие индукционного эффекта (формирования верхнего слоя Cr_2O_3) травление пленки нелинейно, поэтому момент окончания травления не может быть определен по ее начальной толщине.

1.12.9. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЖИДКОСТНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Практические аспекты жидкостного химического травления (ЖХТ) связаны со статическими и динамическими характеристиками этого процесса, а также с его конечными результатами (табл. 1.12.10).

Таблица 1.12.10.
Аспекты ЖХТ

Статистические характеристики	Динамические характеристики	Результаты ЖХТ
Однородность пленки	Разбрызгивание травителя	Подтравливание
Состав пленки	Перемешивание травителя	Проколы
Молярность травителя	Скорость травления	Закорачивание, разрывы
Состав травителя	Эрозия резиста	Допуск на изменение размеров
Размер изображения в резисте	Ослабление адгезии	Селективность
Температура	Момент прекращения травления	Наклон стенок
Объем травителя	Истощение травителя	Изменение 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 флюктуации перечисленных переменных могут привести к перетравливанию. Перетравливание или неполное травление 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.

ТЕСТЫ К ЛЕКЦИИ 12

Вопрос 1	При каком виде жидкостного травления боковое подтравливание под маску минимально?
Ответы:	
1	Анизотропном
2	Изотропном
3	Плазмохимическом
Вопрос 2	Какие процессы происходят при плазмохимическом травлении?
Ответы:	
1	Физические и химические
2	Только физические
3	Только химические